



**HAL**  
open science

# Nouvelles phases du système PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (M=P) : synthèses, structures, caractérisations et phases homologues (M=V, As)

Sophie Giraud

► **To cite this version:**

Sophie Giraud. Nouvelles phases du système PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (M=P) : synthèses, structures, caractérisations et phases homologues (M=V, As). Cristallographie. Université des sciences et technologies de Lille 1, 1999. Français. NNT: . tel-01349886

**HAL Id: tel-01349886**

**<https://theses.hal.science/tel-01349886>**

Submitted on 29 Jul 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

50376  
1999  
335

N° d'ordre : 2662

## THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

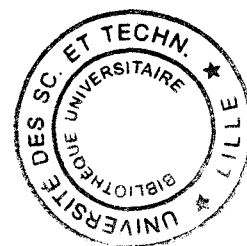
**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA MATIERE ET DU RAYONNEMENT  
U.F.R de chimie**

pour obtenir le grade de

### DOCTEUR

**Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité**

par **Sophie GIRAUD**



NOUVELLES PHASES DU SYSTEME  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}=\text{P}$ ) :  
SYNTHESES, STRUCTURES, CARACTERISATIONS ET  
PHASES HOMOLOGUES ( $\text{M}=\text{V}$ , As)

Soutenue le 16 décembre 1999 devant la commission d'examen :

Président J. P. WIGNACOURT

Rapporteurs : A. DURIF  
H. STEINFINK

Examineurs F. ABRAHAM  
M. DRACHE  
M. TOUBOUL

## **REMERCIEMENTS**

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide (L.C.P.S. UPRES A 8012) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, dirigé par Monsieur Francis ABRAHAM, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille (U.S.T.L), à qui j'exprime mes sincères remerciements pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Je le remercie d'autant plus d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Monsieur André DURIF, Directeur de Recherche émérite C.N.R.S. à l'Université de Grenoble, m'a fait l'honneur de juger ce travail. Qu'il veuille trouver ici l'expression de mes vifs remerciements.*

*Je remercie vivement Monsieur Hugo STEINFINK, Professeur à l'Université du Texas à Austin, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire à trois reprises et pour sa patience face à mon anglais balbutiant. Je lui suis reconnaissante d'avoir bien voulu lire et juger ce mémoire malgré son emploi du temps très chargé en cette fin d'année.*

*J'adresse également mes vifs remerciements à Monsieur Marcel TOUBOUL, Professeur à l'Université de Picardie, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de participer au jury de cette thèse.*

*Je remercie vivement Monsieur WIGNACOURT, Professeur à l'U.S.T.L., qui a dirigé mes recherches et Monsieur Michel DRACHE, Chargé de Recherche C.N.R.S. au L.C.P.S., qui participent aujourd'hui à ce jury. Avec Monsieur Pierre CONFLANT, Professeur à l'E.N.S.C.L., ils ont contribué par leurs compétences et leurs conseils au bon déroulement de ce travail. Qu'ils soient assurés de ma sincère gratitude.*

*Je témoigne ma gratitude à Madame Annick LORRIAUX-RUBBENS, ingénieur de recherche C.N.R.S. au Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman (L.A.S.I.R.), pour m'avoir aidée et conseillée dans l'initiation à la spectroscopie Raman.*

*Je remercie également Monsieur Richard HARLOW du groupe DuPont qui m'a permis de participer à son étude sur le phénomène d'absorption et a collecté des données de diffraction sur mes composés.*

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

*Un grand Merci à Ariane, pour son aide lors de mon DEA et le début de ma thèse ; à Marielle HUVE, maître de conférence à l'U.S.T.L., qui a réalisé les clichés de diffraction électronique et m'a aidée à les interpréter.*

*Je voudrais également remercier les techniciennes Nora, Laurence et Françoise, pour leur disponibilité, les produits et les analyses.*

*MERCI à mes camarades de bureau, Natacha, Odile et Anne-Claire (via email) pour leur soutien, leur aide (collages, invitations.....) et leur bonne humeur.*

*Enfin, je tiens à remercier tout spécialement mes parents pour leur soutien, ainsi, que mes sœurs et mes amis.*

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION</b>	1
<b>Chapitre I : Rappels bibliographiques sur le système ternaire PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	4
<b>I.1. Les oxydes de départ</b>	5
I.1.1 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5
I.1.2. PbO	6
I.1.3. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7
<b>I.2. Binaires associant les oxydes de départ</b>	8
I.2.1. Le système PbO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8
I.2.2. Le système Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PbO	9
I.2.3. Le système Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	13
<b>I.3. Le système ternaire PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	17
<b>Chapitre II : Etude du système pseudo-binaire PbO-BiPO<sub>4</sub></b>	19
<b>Introduction</b>	20
<b>II.1. Synthèse</b>	21
<b>II.2. Identification des composés présents dans les mélanges</b>	22
II.2.1. Méthode d'analyse	22
II.2.2. Résultats	22

<b>II.3. <math>\text{Pb}_4\text{BiPO}_8</math></b>	25
II.3.1. Caractérisation cristallographique à température ambiante	25
II.3.2. Evolution thermique	27
II.3.2.1. Analyse Thermique Différentielle (ATD)	27
II.3.2.2. Diffraction X en fonction de la température	28
II.3.3. Spectrométrie de diffusion Raman	28
II.3.3.1. Principe	28
II.3.3.2. Résultats	30
II.3.4. Mesures de conductivité	32
II.3.4.1. Principe et conditions opératoires	32
II.3.4.2. Résultats	34
II.3.5. Résolution structurale à température ambiante	35
II.3.5.1. Synthèse de monocristaux	35
II.3.5.2. Etude photographique	35
II.3.5.2.1. Principe	35
II.3.5.2.2. Résultats	36
II.3.5.3. Résolution structurale	38
II.3.5.3.1. Collecte des intensités	38
II.3.5.3.2. Affinement de la structure	40
II.3.5.3.3. Description de la structure	42
II.3.5.3.4. Résultats obtenus au synchrotron	51
II.3.5.4. Comparaison structurale avec la forme quadratique de PbO et $\text{Pb}_5\text{SO}_8$	56
<b>II.4. <math>\text{PbBiPO}_5</math></b>	60
II.4.1. Caractérisation cristallographique à température ambiante	60
II.4.2. Evolution thermique	62
II.4.2.1. Analyse thermique différentielle	62
II.4.2.2. Diffraction X en fonction de la température	62
II.4.3. Caractérisation cristallographique en fonction de la température	63
II.4.4. Spectrométrie de diffusion Raman	66
II.4.5. Mesures de conductivité	67
<b>II.5. Conclusion</b>	68

<b>Chapitre III : Les composés <math>\text{PbBi}_6\text{X}_4\text{O}_{20}</math> et les compositions <math>\text{Bi}_{6,67}\text{X}_4\text{O}_{20}</math></b>	
<b>avec <math>\text{X}=\text{P}, \text{V}</math> et <math>\text{As}</math></b>	69
<b>Introduction</b>	70
<b>III.1. Composés de formule <math>\text{PbBi}_6\text{X}_4\text{O}_{20}</math>, avec <math>\text{X}=\text{P}, \text{V}, \text{As}</math></b>	71
III.1.1. Synthèses	71
III.1.1.1. Synthèse du phosphate	71
III.1.1.2. Synthèse du vanadate	71
III.1.1.3. Synthèse de l'arséniate	71
III.1.2. Caractérisation cristallographique à température ambiante	72
III.1.3. Etude en fonction de la température	76
* $\text{PbBi}_6\text{P}_4\text{O}_{20}$	76
* $\text{PbBi}_6\text{V}_4\text{O}_{20}$	77
* $\text{PbBi}_6\text{As}_4\text{O}_{20}$	78
III.1.4. Mesures de conductivité	79
<b>III.2. Affinement structural sur poudre de <math>\text{PbBi}_6\text{P}_4\text{O}_{20}</math></b>	80
III.2.1. Méthode et collecte des intensités	80
III.2.2. Description de la structure	86
<b>III.3. Compositions <math>\text{Bi}_{6,67}\text{X}_4\text{O}_{20}</math> (<math>\text{X}=\text{P}, \text{V}, \text{As}</math>)</b>	92
III.3.1. Synthèses	92
III.3.2. Rappels sur $\text{Bi}_{6,67}\text{P}_4\text{O}_{20}$	92
III.3.3. La composition $\text{Bi}_{6,67}\text{V}_4\text{O}_{20}$	93
III.3.3.1. Analyse thermique différentielle	93
III.3.3.2. Diffraction X en fonction de la température	94
III.3.4. La composition $\text{Bi}_{6,67}\text{As}_4\text{O}_{20}$	95
III.3.4.1. Analyse thermique différentielle	95
III.3.4.2. Diffraction X en fonction de la température	96
III.3.5. Conclusion	97
<b>III.4. Conclusion</b>	98

## Chapitre IV : $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{X}_4\text{O}_{42}$ et $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{33,33}\text{X}_{10}\text{O}_{85}$ avec $\text{X}=\text{P}, \text{V}$ et $\text{As}$ .

<b>Surstructures de <math>\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3</math></b>	99
<b>Introduction</b>	100
<b>IV.1. <math>\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{P}_4\text{O}_{42}</math></b>	101
IV.1.1. Synthèse	101
IV.1.2. Evolution en fonction de la température	101
IV.1.2.1. Analyse thermique différentielle	101
IV.1.2.2. Diffraction des rayons X en fonction de la température	102
IV.1.3. Etude structurale préliminaire	103
IV.1.3.1. Synthèse de monocristaux	103
IV.1.3.2. Microscopie électronique	103
IV.1.3.3. Etude photographique	104
IV.1.3.4. Caractérisation structurale à température ambiante	106
IV.1.3.5. Surstructure de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	106
IV.1.4. Résolution structurale à température ambiante	108
IV.1.4.1. Collecte des intensités	108
IV.1.4.2. Affinement de la structure	108
IV.1.4.3. Description de la structure	115
IV.1.4.4. Analogies avec la structure de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	123
IV.1.5. Synthèse et caractérisation des composés isotypes vanadate et arséniate	124
IV.1.5.1. Synthèses	124
IV.1.5.2. Caractérisation structurale à température ambiante	124
IV.1.6. Mesures de conductivité	127
<b>IV.2. <math>\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{33,33}\text{P}_{10}\text{O}_{85}</math></b>	129
IV.2.1. Synthèse et caractérisation de la composition « $\text{PbBi}_3\text{PO}_8$ »	129
IV.2.2. Recherche de la composition de la phase quadratique I	130
IV.2.3. Evolution en fonction de la température de $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{33,33}\text{P}_{10}\text{O}_{85}$	131
IV.2.3.1. Analyse thermique différentielle	132



IV.2.3.2. Thermodiffractogramme X	132
IV.2.4. Caractérisation à température ambiante	133
IV.2.4.1. Détermination des paramètres de maille sur monocristal	133
IV.2.4.1.1. Synthèse de monocristaux	133
IV.2.4.1.2. Collecte des intensités	133
IV.2.4.2. Affinement des paramètres de maille sur poudre	133
IV.2.4.3. Surstructure de type $\delta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	134
IV.2.5. Synthèse et caractérisation des composés isotypes Pb <sub>10</sub> Bi <sub>33,33</sub> X <sub>10</sub> O <sub>85</sub> avec X=V et As	136
IV.2.5.1. Synthèses	136
IV.2.5.2. Caractérisation structurale à température ambiante	136
IV.2.5.3. Evolution en fonction de la température	139
IV.2.6. Mesures de conductivité	141
<b>IV.3. Conclusion</b>	<b>143</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>144</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>148</b>
<b>ANNEXE</b>	<b>156</b>

## INTRODUCTION

La recherche de nouveaux composés à base de bismuth et l'étude de leurs propriétés électriques constituent l'un des axes majeurs de recherche au sein du Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide (LCPS). Ces composés présentent des propriétés variées particulièrement intéressantes dues à la présence du doublet non liant  $6s^2$  dans la structure électronique du bismuth. L'implication de ce doublet peut intervenir sous différents aspects. Ainsi, il peut favoriser la polarisation des structures et générer des propriétés liées à l'absence de symétrie telle que la piézoélectricité. D'autre part, cette paire libre confère au bismuth une polarisabilité élevée qui facilite la migration des ions à son voisinage et induit des propriétés de conduction ionique intervenant dans un nombre croissant d'applications.

L'ion  $Pb^{2+}$ , isoélectronique de  $Bi^{3+}$ , présente des caractéristiques analogues. L'aptitude équivalente qu'ont  $Pb^{2+}$  et  $Bi^{3+}$  à occuper un site donné, au sein d'une structure, permet souvent la stabilisation de solutions solides ; le remplacement de  $Pb^{2+}$  par  $Bi^{3+}$  qui génère la formation de lacunes anioniques est un élément propice à la conduction ionique.

Nous pouvons citer à titre d'exemples :

- \* la piézoélectricité de  $Bi_{12}PbO_{19}$  [1]
- \* l'excellente conductivité de  $\beta$ - $Bi_8Pb_5O_{17}$  [2, 3]
- \* la conductivité exceptionnelle de  $\gamma$ - $Bi_4V_2O_{11}$  [4] et de la série des  $BiMeVO_x$  [5-8] mise en évidence au LCPS.

Par ailleurs, les matériaux comportant des anions tétraédriques (sulfates, phosphates ou vanadates) sont souvent le siège de transitions mettant en œuvre de faibles réarrangements structuraux ; celles-ci peuvent conduire à des propriétés non linéaires qu'il s'agisse de la ferroélectricité, lorsqu'il y a évolution d'un moment dipolaire, de la ferroélasticité lorsqu'il s'agit d'une variation de déformation spontanée.

Par exemple :

\* les composés  $ABPO_4$  ( $A=Na, K$  ;  $B=Ca, Zn, Cd, Ba, Pb$ ) [9] ou  $Ca_{3-3x}Pb_x(VO_4)_2$  ( $0 \leq x \leq 1,45$ ) [10, 11] sont ferroélectriques

\* l'orthovanadate de bismuth  $BiVO_4$  est ferroélastique [12]

\* les formes  $\alpha$  et  $\beta$  de l'orthovanadate de plomb  $Pb_3(VO_4)_2$ , stables à basse température, sont toutes deux ferroélastiques et respectivement ferroélectrique et antiferroélectrique [13-15].

Les propriétés qui viennent d'être énumérées justifient l'intérêt qu'ont porté différents chercheurs à l'étude des systèmes ternaires  $PbO-Bi_2O_3-X_2O_5$  ( $X=P, V, \text{ et } As$ ) [16-26]. Ces études, bien que partielles, ont révélé l'existence de plusieurs composés définis. Il nous a paru intéressant de les prolonger afin, si possible, de mettre en évidence de nouveaux composés. Ce travail a d'abord porté sur la recherche d'oxyphosphates de bismuth et de plomb ; la synthèse des nouvelles phases originales a ensuite été transposée au vanadium et à l'arsenic.

Le premier chapitre résume la bibliographie concernant le système  $PbO-Bi_2O_3-P_2O_5$ .

Nous avons abordé l'étude de ce ternaire par l'examen du pseudo-binaire  $PbO-BiPO_4$ . Celui-ci montre l'existence des composés  $Pb_2BiPO_6$ , déjà signalé [20],  $Pb_4BiPO_8$  et  $PbBiPO_5$  ; ils s'avèrent être isotypes des composés isoformulaires  $Pb_2BiVO_6$  [21],  $Pb_4BiVO_8$  [21] et  $PbBiVO_5$  [24-26]. Alors que seule la structure de ce dernier était connue, nous avons pu déterminer la structure de  $Pb_4BiPO_8$ . La caractérisation des comportements thermiques a révélé que  $PbBiPO_5$  présente une transition de phase. Ces différents résultats sont rassemblés dans le deuxième chapitre.

Dans la fraction  $PbBiPO_5-BiPO_4$  du pseudo-binaire précédent, nous avons identifié la formation du composé  $PbBi_6P_4O_{20}$  signalé isomorphe de la phase haute température  $Bi_{6,67}P_4O_{20}$  [23]. La transposition au vanadium et à l'arsenic des synthèses de ces deux phases a permis de préparer les composés originaux  $PbBi_6V_4O_{20}$  et  $PbBi_6As_4O_{20}$ , alors que les phases équivalentes à  $Bi_{6,67}P_4O_{20}$  n'ont pu être obtenues. Le comportement thermique de ces

compositions a été analysé. La description de ces travaux est regroupée dans le troisième chapitre.

Le dernier chapitre traite des études que nous avons réalisées dans le pseudo-ternaire  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-BiPO}_4$  dans lequel le composé  $\text{PbBi}_3\text{PO}_8$  a été signalé [22]. Nous avons pu montrer que la formulation de celui-ci était erronée et qu'il s'agit, en fait, du composé  $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{33,33}\text{P}_{10}\text{O}_{85}$  situé à l'intersection des binaires  $\text{Bi}_{6,67}\text{P}_4\text{O}_{20}$  -  $\text{Bi}_5\text{Pb}_3\text{O}_{10,5}$  [27] et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -  $\text{PbBiPO}_5$ . Un second composé inédit,  $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{P}_4\text{O}_{42}$ , a été mis en évidence et sa structure cristalline déterminée. Ces deux composés s'avèrent être des surstructures de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Ces résultats ainsi que les composés isotypes arséniates et vanadates seront décrits dans le dernier chapitre.

# Chapitre I

Rappels bibliographiques sur le système ternaire  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

Ce système a déjà fait l'objet de nombreux travaux. Les résultats publiés, abondants et quelquefois contradictoires, nous ont conduits à effectuer une mise au point bibliographique sur les principaux composés connus.

## **I.1. Les oxydes de départ**

### **I.1.1 $Bi_2O_3$**

$Bi_2O_3$  existe sous quatre formes différentes [28, 29, 30] :

\* La forme  $\alpha$ , stable à température ambiante, se transforme en une variété  $\delta$  à 730°C.  $\alpha-Bi_2O_3$  possède une maille monoclinique,  $a=5,8496(3)\text{\AA}$ ,  $b=8,1648(4)\text{\AA}$ ,  $c=7,5101(4)\text{\AA}$ ,  $\beta=112,977(3)^\circ$ . La structure, résolue dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  [31, 32], est constituée de feuillets alternés de bismuth et d'oxygène.

\* La forme  $\beta$ , métastable, est quadratique,  $a=7,738(3)\text{\AA}$ ,  $c=5,731(8)\text{\AA}$ . Elle apparaît vers 650°C lors du refroidissement lent de  $\delta-Bi_2O_3$  ou par trempe de  $Bi_2O_3$  fondu. Vers 550-500°C, elle se transforme en forme  $\alpha-Bi_2O_3$ . Elle cristallise dans un groupe d'espace  $P\bar{4}2_1c$  selon Harwig [28], et  $P\bar{4}b2$  selon Sillen [33] et Gattow *et al.* [34].

\* La forme  $\gamma$ , métastable, est cubique centrée,  $a=10,10-10,27\text{\AA}$ . Cette phase apparaît lors du refroidissement de la phase  $\delta-Bi_2O_3$  vers 635°C et se conserve parfois à température ambiante en présence d'impuretés.  $\gamma-Bi_2O_3$  est isotype de la sillénite  $Bi_{12}SiO_{20}$ . Khachani *et al.* [35] remettent en cause l'identification à une variété allotropique de  $Bi_2O_3$ , et propose comme stœchiométrie théorique  $Bi_2O_{3,125}$ .

\* La forme haute température  $\delta$  apparaît vers 728°C par chauffage de la forme  $\alpha$  et demeure stable jusqu'à la fusion à 825°C. Elle présente une structure de type fluorine ( $a=5,648\text{\AA}$ ,  $Fm\bar{3}m$ ) dont les sites oxygénés sont partiellement occupés [36, 37].

Les propriétés conductrices de ces différentes formes ont été très largement étudiées en raison de l'excellente conduction ionique de  $\delta-Bi_2O_3$  qui est d'environ  $1\text{Scm}^{-1}$  à  $750^\circ\text{C}$  [38]. Les formes  $\alpha$  et  $\gamma$  présentent une conductivité majoritairement électronique ; en revanche, les formes  $\beta$  et  $\delta$  possèdent une conductivité ionique. Azad *et al.*[39], Sammes *et al.* [30] répertorient les différents dopants permettant de stabiliser  $\delta-Bi_2O_3$ .

### I.1.2. PbO

Le monoxyde de plomb peut exister quatre formes différentes :

\*  $\alpha$ -PbO, dénommée litharge, de couleur rouge, est la variété thermodynamiquement stable à température ambiante. Sa maille est quadratique,  $a=3,96(1)\text{\AA}$ ,  $c=5,01(1)\text{\AA}$ . Le groupe d'espace est  $P4/nmm$  [40]. La structure se compose de feuillets d'oxygène compris entre des feuillets d'atomes de plomb, ceux-ci étant au sommet de pyramides à bases carrées ( $O_4$ ). Les liaisons Pb-O sont de même longueur. Les feuillets de Pb-O-Pb se répètent suivant l'axe  $c$ .

\* Au dessus de  $490^\circ\text{C}$  apparaît la phase  $\beta$  qui peut rester stable à température ambiante. Cette variété, appelée massicot, de couleur jaune, a une maille orthorhombique,  $a=5,489\text{\AA}$ ,  $b=4,775\text{\AA}$ ,  $c=5,891\text{\AA}$ . Son groupe d'espace est  $Pbma$  [41, 42]. Des feuillets d'atomes sont perpendiculaires à l'axe  $c$ . Dans chaque feuillet, le plomb est entouré par quatre oxygènes, à des distances légèrement différentes, du même côté du plomb formant ainsi une pyramide déformée.

\* L'étude à basse température de la forme quadratique a permis de mettre en évidence l'existence, en dessous de  $180\text{K}$ , d'une phase orthorhombique incommensurable de paramètres  $a=aq+bq$ ,  $b=aq-bq$ ,  $c=cq$  [43, 44]. Cette phase  $\alpha'$  est stable jusqu'à  $2\text{K}$ .

\* Une phase orthorhombique  $\gamma$ -PbO apparaît à température ambiante entre  $0,1$  et  $2,5$  GPa entre les domaines de stabilité de la litharge ( $<0,7$  GPa) et du massicot ( $2,5 - 10$  GPa) [45]. Cette phase est liée à  $\alpha$ -PbO par une transition du second ordre. Les paramètres de maille à  $1,6$  GPa sont  $a=4,027(3)\text{\AA}$ ,  $b=3,950(3)\text{\AA}$ ,  $c=4,767(4)\text{\AA}$ , le groupe d'espace  $Pm2_1n$  et

Z=2. La transition du second ordre sous pression de la phase  $\alpha$  vers la phase  $\gamma$  est rapide et réversible ; celle de  $\beta$  vers  $\gamma$  est lente.

$\alpha$ -PbO et  $\beta$ -PbO présentent d'intéressantes propriétés de semiconductivité et de photoconductivité.

### **I.1.3. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Le pentoxyde de phosphore présente, en plus de ses variétés amorphes et vitreuses, trois formes cristallines de caractéristiques différentes, ayant la même formule empirique P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [46, 47].

\* La forme H, composé moléculaire, (appelée ainsi car elle a été initialement décrite dans un système hexagonal [46]) contient des dimères P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. La maille est rhomboédrique, a=7,43Å,  $\alpha=87^\circ$ ; le groupe d'espace est R3c [48].

\* Une seconde forme, macromoléculaire, nommée O, possède une maille orthorhombique, a=16,3Å, b=8,14Å, c=5,26Å, groupe d'espace Fdd2. Il y a 8 formules P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par maille. Des chaînes contenant 20 atomes, alternant phosphore et oxygène, partagent des liaisons P-O-P avec d'autres chaînes pour donner un arrangement tridimensionnel.

\* La troisième forme O', macromoléculaire, est la plus stable. Elle a été dans un premier temps décrite comme adoptant une symétrie quadratique [46]. Elle appartient en fait au système orthorhombique, a=9,193(9)Å, b=4,890(4)Å, c=7,162(7)Å. Le groupe d'espace est Pnma et Z=4 [49, 50]. La structure consiste en chaînes infinies construites à partir d'anneaux comportant six tétraèdres PO<sub>4</sub>.

Ces trois oxydes sont hygroscopiques.

Sharma [47] a étudié les propriétés physiques de ces composés qui tendent à montrer que ces trois formes ne sont pas des polymorphes.



## I.2. Binaires associant les oxydes de départ

### I.2.1. Le système PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Argyle *et al.* [51] ont comptabilisé sept composés différents appartenant au système binaire PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Pb<sub>8</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub>, Pb<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Pb<sub>5</sub>P<sub>4</sub>O<sub>15</sub>, Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Pb<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub>, Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

\* Pb<sub>8</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub> [52, 53] adopte une maille monoclinique,  $a=10,641(1)\text{Å}$ ,  $b=10,206(1)\text{Å}$ ,  $c=14,342(3)\text{Å}$ ,  $\beta=98,341(1)^\circ$ , et  $Z=4$ . Le groupe d'espace proposé est C2/m. Ce composé ne présente pas de transition de phase et fond à 820°C. Ses paramètres sont étroitement liés à ceux des phases  $\alpha$  et  $\beta$  de PbO :

$$a_m \cong 2 \times a_\beta \cong 2 \times a_\alpha - 2/5 \times c_\alpha$$

$$b_m \cong 2 \times b_\beta \cong 2 \times b_\alpha$$

$$c_m \cong 2 \times c_\beta \cong 5/2 \times c_\alpha$$

\* Pb<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub> [52, 53] a une maille monoclinique,  $a=9,4812(6)\text{Å}$ ,  $b=7,1304(4)\text{Å}$ ,  $c=14,390(1)\text{Å}$ ,  $\beta=104,51(1)^\circ$ ,  $Z=4$ , groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c. La fusion a lieu à 949°C.

\* Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> existe sous deux formes [54]. A température ambiante, ce composé est monoclinique,  $a=13,8076(9)\text{Å}$ ,  $b=5,6882(5)\text{Å}$ ,  $c=9,4315(6)\text{Å}$  et  $\beta=102,39(5)^\circ$ . Le groupe d'espace est C2/c. Une transition de phase ferroélastique transforme à 180°C la forme  $\alpha$  en la forme  $\beta$ . Cette forme haute température est hexagonale,  $a=9,826(4)\text{Å}$ ,  $c=7,358(3)\text{Å}$ . La structure, résolue dans le groupe d'espace P6<sub>3</sub>/m, est du même type structural que l'apatite [55]. Un des sites du plomb est partiellement occupé. Le point de fusion de ce composé est 981°C.

\* Engel a obtenu un autre composé de type apatite, Pb<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O, par déshydratation de l'hydroxyapatite Pb<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> [56, 57]. Ce composé n'avait pas été mis en évidence par Argyle *et al.* [51].

\* Pb<sub>5</sub>P<sub>4</sub>O<sub>15</sub> [58], phosphate condensé, a une maille monoclinique,  $a=12,405\text{Å}$ ,  $b=18,441\text{Å}$ ,  $c=24,752\text{Å}$ ,  $\beta=92,26^\circ$ , et un groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c, avec  $Z=16$ . Une transition de phase à 250°C conduit à une nouvelle phase de symétrie orthorhombique. Sa fusion intervient à 949°C.

\* Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [59, 60] est triclinique,  $a=12,764(1)\text{Å}$ ,  $b=6,9627(9)\text{Å}$ ,  $c=6,9754(9)\text{Å}$ ,  $\alpha=89,68(1)^\circ$ ,  $\beta=96,78(1)^\circ$ ,  $\gamma=91,16(1)^\circ$ . Le groupe d'espace est P $\bar{1}$  et  $Z=4$ . La structure se

caractérise par des feuillets constitués à partir de groupements diphosphates. Les atomes de plomb sont entourés de huit ou neuf oxygènes [61]. Une étude par diffraction des rayons X en fonction de la température a permis de mettre en évidence à 670°C une phase haute température [62]. Cette forme est monoclinique,  $a=12,852(7)\text{Å}$ ,  $b=7,076(5)\text{Å}$ ,  $c=7,096(3)\text{Å}$ ,  $\beta=95,4(4)^\circ$ . Le groupe d'espace proposé est  $P2_1/n$ .

\*  $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$  [63] est triclinique,  $a=7,830(5)\text{Å}$ ,  $b=7,347(5)\text{Å}$ ,  $c=10,215(8)\text{Å}$ ,  $\alpha=104,35(1)^\circ$ ,  $\beta=101,81(1)^\circ$ ,  $\gamma=94,27(1)^\circ$ . La structure a été résolue dans le groupe d'espace  $\bar{P}1$ , avec  $Z=2$ . Elle est composée de groupes  $\text{P}_4\text{O}_{13}$  construits linéairement à partir de quatre tétraèdres  $\text{PO}_4$  indépendants. Trois atomes de plomb cristallographiquement indépendants assurent la cohésion du réseau tridimensionnel.

\*  $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$  [64] adopte une maille monoclinique,  $a=7,29\text{Å}$ ,  $b=7,95\text{Å}$ ,  $c=17,28\text{Å}$ ,  $\beta=90,5^\circ$ , un groupe d'espace  $P2_1/c$ , avec  $Z=8$ . La structure correspond à des enchaînements périodiques de quatre tétraèdres.

\* Le chauffage de  $\text{Pb}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  à 383K pendant 30 mn, puis, 623K pendant 30 mn donne par condensation : 30% de polyphosphate  $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$  et 70% de cyclooctaphosphate  $\text{Pb}_4\text{P}_8\text{O}_{24}$ . L'étude de la déshydratation montre l'existence de plusieurs étapes. Au cours de l'une d'elles, le cyclotétraphosphate de plomb  $\text{Pb}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  apparaît [65, 66].

### 1.2.2. Le système Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO

De très nombreuses études ont été menées sur ce système binaire complexe. Certaines sont contradictoires, et l'existence de certains composés identifiés n'a pas été confirmée lors d'études plus récentes.

En 1922, Belladen [67] note l'existence de trois composés définis dans le système Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO :  $\text{Bi}_8\text{PbO}_{13}$ ,  $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$  et  $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$ . En 1945, Sillen *et al.* [68] synthétisent un composé de formule  $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ . Belyaev *et al.* [69] confirment l'existence du composé  $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ . Boivin *et al.* [70] réalisent en 1974 une étude systématique du diagramme binaire Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO en fonction de la température. Ils confirment l'existence de  $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$  et  $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ , identifient trois nouveaux composés définis :  $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$  et six solutions solides, Figure I.1.

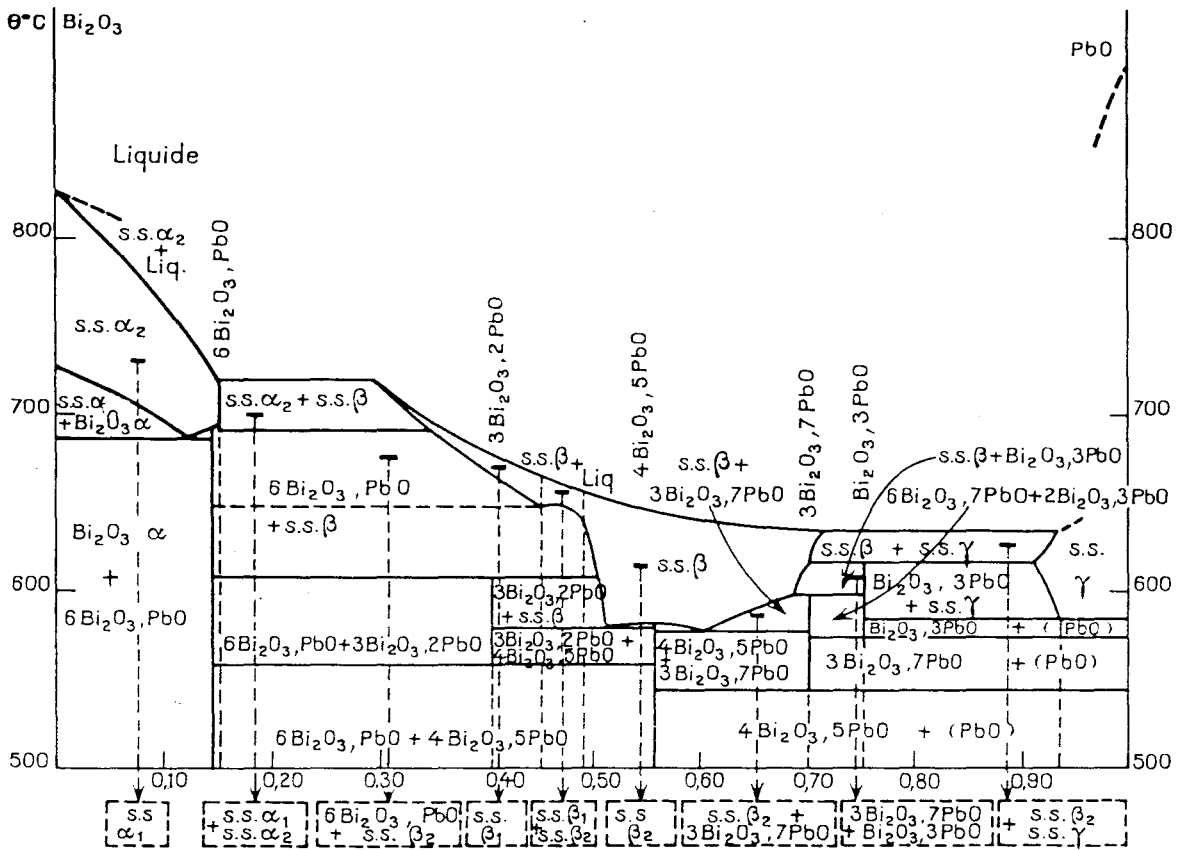


Figure I.1. : Diagramme binaire  $Bi_2O_3-PbO$  selon Boivin et al. [70]

En 1981, Biefeld et al. [71] réexaminent le système, et ne retrouvent pas le composé  $Bi_6Pb_7O_{16}$ , Figure I.2.

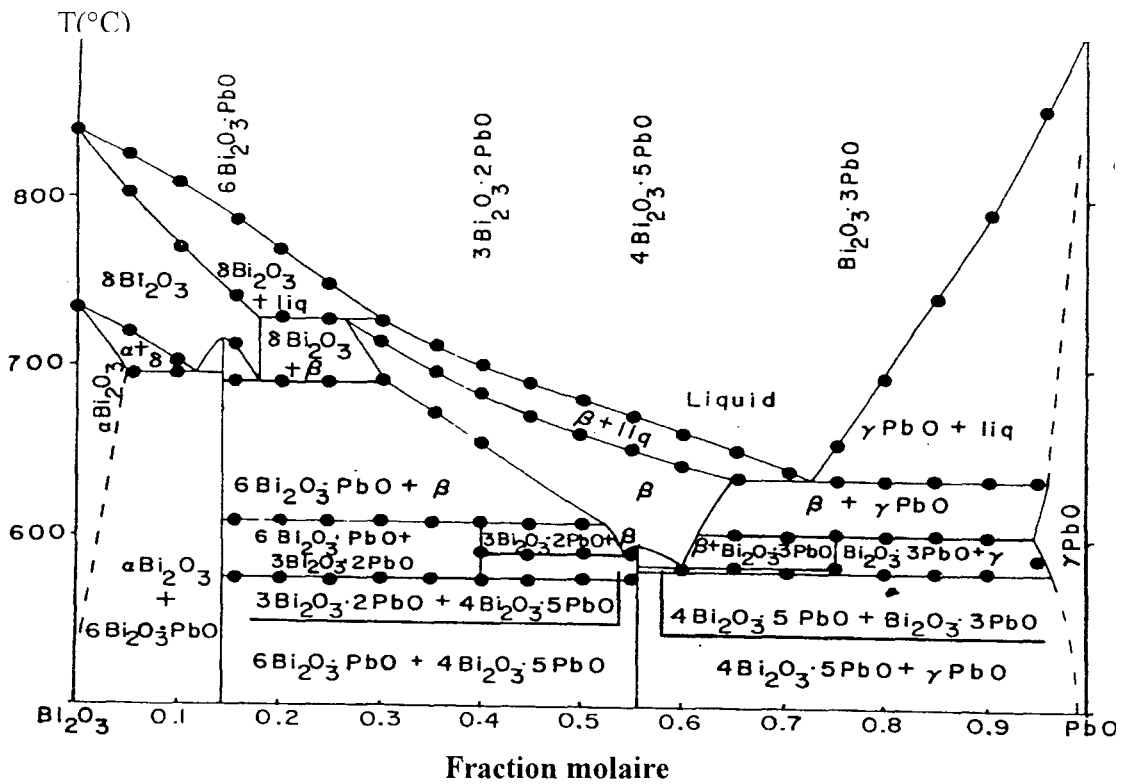


Figure I.2. : Diagramme binaire  $Bi_2O_3-PbO$  selon Biefeld et al. [71]

Bordovskii *et al.* [72] décrivent quatre composés de formules : Bi<sub>12</sub>PbO<sub>19</sub>, Bi<sub>8</sub>PbO<sub>13</sub>, Bi<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub>O<sub>11</sub>, Bi<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>O<sub>17</sub>. En 1993, Vihreva *et al.* [73] annoncent l'existence d'un nouveau composé, Bi<sub>8</sub>Pb<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, qui n'est pas confirmée par les récentes études réalisées par Sammes *et al.* [74] et par Braileanu *et al.* [75] qui trouvent dans le système binaire Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO quatre composés définis : Bi<sub>12</sub>PbO<sub>19</sub>, Bi<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub>O<sub>11</sub>, Bi<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>O<sub>17</sub> et Bi<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. L'existence de ces quatre composés définis a été largement vérifiée par de nombreux travaux, l'existence des autres phases présentées ci-dessus demande vérification.

\* Bi<sub>12</sub>PbO<sub>19</sub> [68, 76] présente deux formes différentes. La forme basse température a une structure sillénite,  $a=10,2707(1)\text{\AA}$  à température ambiante ( groupe d'espace I23). La structure de la forme haute température est isotype à la phase fluorine  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [76]. Le paramètre de maille et le groupe d'espace sont les suivants :  $a=5,64(3)\text{\AA}$  à 710°C et Fm3m. La piézoélectricité de ce composé défini a été étudiée [1].

\* Bi<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub>O<sub>11</sub> [67, 69] présente une maille monoclinique dont les paramètres sont  $a=3,9074(2)\text{\AA}$ ,  $b=5,5556(4)\text{\AA}$ ,  $c=3,7724(3)\text{\AA}$  et  $\beta=102,61(1)^\circ$  [PDF #41-404].

\* Le composé Bi<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>O<sub>17</sub> a été très largement étudié car la solution solide  $\beta$  haute température présente une excellente conductivité ionique par ions oxygènes de  $1\text{ S.cm}^{-1}$  à 600°C [2, 3]. Le refroidissement de Bi<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>O<sub>17</sub> conduit à la phase métastable  $\beta_2$ . Lors d'un traitement thermique à 450°C, la phase  $\beta_2$  se transforme en  $\beta_L$ , qui donne la solution solide  $\beta$  à 590°C. La forme  $\beta$ , isostructurale à anti  $\alpha\text{-AgI}$ , n'est pas stabilisable à température ambiante. Bordovskii *et al.* [77] indiquent une transition de phase à 570°C avant la fusion à 650°C. Ils proposent une maille monoclinique pour la phase basse température ( $a=6,34(1)\text{\AA}$ ,  $b=8,09(1)\text{\AA}$ ,  $c=9,45(1)\text{\AA}$  et  $\beta=97,1(1)^\circ$ ) et une maille quadratique pour la phase haute température ( $a=5,76(1)\text{\AA}$  et  $c=9,40(1)\text{\AA}$ ). Ces deux formes, basse température et haute température, ne peuvent être obtenues pures que par trempe à l'azote liquide à partir de températures respectivement comprises entre 570°C et 590°C, et 590 et 605°C. Fee *et al.* [78] ont étudié l'effet de différents traitements thermiques sur les propriétés physiques de l'excellent conducteur ionique Bi<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>O<sub>17</sub>. Ils confirment la transition de phase de  $\beta_2$  vers  $\beta_L$  à 470°C, et précisent les domaines de température à partir desquels le refroidissement conduit à

l'obtention soit de  $\beta_2$ , soit de  $\beta_L$ . Pour obtenir  $\beta_2$  au refroidissement, il faut d'abord chauffer soit en dessous de 470°C, soit au dessus de 590°C. Si la température est comprise entre les deux précédentes, le refroidissement conduira à la forme  $\beta_L$ . Santarosa *et al.* [79] rapportent la présence d'une nouvelle forme,  $\chi$ , apparaissant lors du chauffage de  $\beta_2$  entre 200 et 300°C, et proposent pour cette phase une maille quadratique centrée de paramètres  $a=3,897(1)\text{\AA}$  et  $c=13,885(6)\text{\AA}$ . La phase  $\beta_2$  est présentée comme incommensurable, modulée en fonction du traitement thermique. Santarosa *et al.* [79] attribuent une maille triclinique à la phase  $\beta_L$ ,  $a=7,458(2)\text{\AA}$ ,  $b=14,190(5)\text{\AA}$ ,  $c=7,215(2)\text{\AA}$ ,  $\alpha=97,19(2)^\circ$ ,  $\beta=118,48(1)^\circ$ ,  $\gamma=80,63(2)^\circ$ . Dernièrement, Watanabe *et al.* [27] ont remis en cause la formulation Bi<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>O<sub>17</sub>, et, proposent la stœchiométrie suivante : Bi<sub>5</sub>Pb<sub>3</sub>O<sub>10,5</sub>. Ils confirment l'existence de la forme  $\beta_L$ , et des solutions solides  $\beta_2$  et  $\beta$ , mais, ne reportent pas la présence de  $\chi$ . Les températures de transition ont été réexaminées, et sont très proches des résultats obtenus par Fee *et al.* [78]. La structure anti  $\alpha$ -AgI de la solution solide  $\beta$  est reportée avec pour paramètre  $a=4,40\text{\AA}$  à 600°C et pour groupe d'espace Im3m. Une maille triclinique est proposée pour la forme  $\beta_L$  avec un paramètre  $a$  égal à deux fois celui proposé par Santarosa *et al.* [79],  $a=14,903(1)\text{\AA}$ ,  $b=14,184(1)\text{\AA}$ ,  $c=7,2115(7)\text{\AA}$ ,  $\alpha=97,216(8)^\circ$ ,  $\beta=118,434(6)^\circ$ ,  $\gamma=80,647(8)^\circ$ . Cette structure triclinique forme une surstructure basée sur une maille pseudo cubique centrée de paramètre  $a\approx 4,3\text{\AA}$ . Aucune des mailles quadratiques proposées pour la solution solide  $\beta_2$  incommensurable ne permettait d'indexer les réflexions peu intenses du diagramme de poudre, et, Watanabe *et al.* [27] proposent une maille quadratique,  $a=12,132(1)\text{\AA}$ ,  $c=20,059(2)\text{\AA}$ , groupe d'espace P4<sub>2</sub>/n. La structure peut être comparée à  $\alpha$ -PbO, quadratique avec  $a'\approx 4,04\text{\AA}$  et  $c'\approx 5,01\text{\AA}$ . La transformation est alors équivalente à  $a\approx 3a'$  et  $c\approx 4c'$ .

\* Bi<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, de couleur jaune, a une maille quadratique de paramètres :  $a=8,6921(2)\text{\AA}$  et  $c=9,0371(4)\text{\AA}$ . Le groupe d'espace proposé est P4<sub>2</sub>/nnm [PDF #45-657].

### I.2.3. Le système $Bi_2O_3-P_2O_5$

De nombreuses études ont été menées sur ce système binaire, notamment sur la partie riche en bismuth. Les résultats obtenus diffèrent parfois d'un auteur à l'autre. En 1983, Volkov *et al.* [80] décrivent cinq composés définis dans la partie  $Bi_2O_3-BiPO_4$  :  $Bi_{25}PO_{40}$ ,  $Bi_{12}PO_{20,5}$  tous deux de type sillénite,  $Bi_5PO_{10}$ , déjà décrit par Brixner *et al.* [81],  $Bi_3PO_7$  et  $Bi_4P_2O_{11}$ . Wignacourt *et al.* [82] ont réexaminé le diagramme et présentent cinq solutions solides (dont une de type sillénite) et sept composés définis  $Bi_{31}P_9O_{69}$ ,  $Bi_4P_2O_{11}$ ,  $Bi_{14}P_8O_{41}$ ,  $Bi_3PO_7$ ,  $Bi_{11}P_7O_{34}$ ,  $Bi_{37}P_{13}O_{88}$  et  $Bi_{17}P_7O_{43}$  (Figure I.3.). Watanabe [83] y ajoute un composé de formule  $Bi_{23}P_4O_{44,5}$  proche de  $Bi_5PO_{10}$  et Ketatni *et al.* [23] rectifient la formulation de  $Bi_{11}P_7O_{34}$  en  $Bi_{6,67}P_4O_{20}$ .  $BiPO_4$  ne présente pas d'ambiguïtés et existe sous deux formes [84, 85]. La figure I.3. représente le diagramme  $Bi_2O_3-BiPO_4$  selon Wignacourt *et al.* [82].

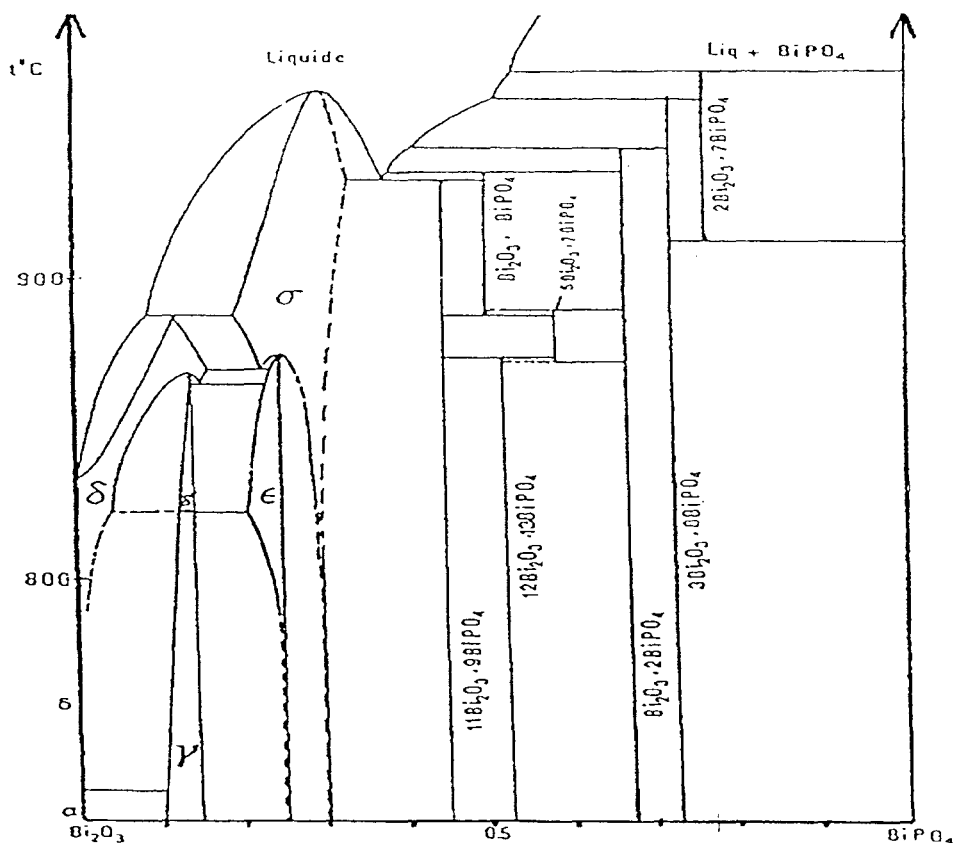


Figure I.3. : Diagramme de phases du système  $Bi_2O_3-BiPO_4$  [82]

Dans la partie cristallisée de la région BiPO<sub>4</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Chudinova *et al.* [86] décrivent trois composés Bi<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub>, l'ultraphosphate Bi<sub>2</sub>P<sub>8</sub>O<sub>23</sub> et BiP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>. Palkina *et al.* [87] ont synthétisé Bi(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. L'étendue du domaine vitreux dépend des vitesses de refroidissement.

\* Les phases de type sillénite Bi<sub>25</sub>PO<sub>40</sub> et Bi<sub>12</sub>PO<sub>20,5</sub> [80] font l'objet de résultats différents en fonction des auteurs. Volkov *et al.* [80] font état d'une non miscibilité de ces deux phases dans les compositions intermédiaires. Devalette *et al.* [88] proposent dans le cas de Bi<sub>12</sub>PO<sub>20,5</sub> l'existence de lacunes conservant ainsi la formulation Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>, ce qui conduit à la formule suivante Bi<sub>12</sub>(P<sub>4/5</sub>□<sub>1/5</sub>)O<sub>20</sub>. Ils remarquent une transition de phase réversible à 800°C conduisant à une phase haute température de type fluorine δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pouvant être conservée par trempe à l'eau à partir de 820°C. Watanabe *et al.* [89] proposent une phase non stœchiométrique correspondant à 6,75 moles de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec une partie du bismuth au degré 5. Ils présentent un modèle structural avec une occupation partielle (97,22%) des sites 24f par Bi<sup>3+</sup>, et une occupation statistique des sites 2a par Bi<sup>5+</sup> et P<sup>5+</sup>. Wignacourt *et al.* [90] font état de la présence d'une solution solide de type sillénite γ pour 0,1 ≤ x ≤ 0,143 (x = BiPO<sub>4</sub>/(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+BiPO<sub>4</sub>)). Cette solution solide γ se transforme à 820°C en une solution solide δ', surstructure 3x3x3 de la maille fluorine. δ' se transforme à 867°C en solution solide δ de type fluorine. La structure affinée sur poudre [90] en accord avec la densité mesurée et avec l'hypothèse qu'une partie du bismuth est au degré 5, conduit à la formule : Bi<sup>3+</sup><sub>9,872</sub>Bi<sup>5+</sup><sub>1,223</sub>P<sub>0,853</sub>O<sub>20</sub>.

\* La solution solide monoclinique ε est limitée à température ambiante à la composition Bi<sub>7</sub>PO<sub>13</sub> [82, 91], elle a une conductivité ionique de 10<sup>-2</sup> S/cm à 800°C. Wignacourt *et al.* [91] proposent pour cette phase une maille monoclinique (a=19,649(6)Å, b=12,031(12)Å, c=24,341(13)Å, β=111,81°) et Jie *et al.* [22] une maille triclinique (a=12,168Å, b=11,704Å, c=15,651Å, α=90,31°, β=91,01°, γ=89,70°). A 875°C, la solution solide ε donne la solution solide σ. Cette dernière est limitée à température ambiante à la composition Bi<sub>17</sub>P<sub>3</sub>O<sub>33</sub>. Jie *et al.* [22] reportent l'existence d'une composition voisine Bi<sub>6</sub>PO<sub>11,5</sub> de maille monoclinique : a=12,210Å, b=11,440Å, c=15,767Å et β=92,28°. La

structure s'apparenterait vraisemblablement à celle de  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Katkov *et al.* [92] proposent pour le même composé les paramètres :  $a=19,663(3)\text{\AA}$ ,  $b=11,422(3)\text{\AA}$ ,  $c=21,129(3)\text{\AA}$  et  $\beta=112,30(5)^\circ$ . Ceux-ci correspondent à ceux donnés par Brixner *et al.* [81] pour Bi<sub>5</sub>PO<sub>10</sub> ( $a=19,642\text{\AA}$ ,  $b=11,441\text{\AA}$ ,  $c=21,131\text{\AA}$  et  $\beta=112,37^\circ$ ). Ils proposent comme groupes d'espaces possibles C2, Cm, ou C2/m. Le point de fusion est 965°C. Volkov *et al.* [80] confirment l'existence de ce composé. Schultze *et al.* [93, 94] et Kurbanov *et al.* [95] synthétisent un composé de formule voisine Bi<sub>5,8</sub>PO<sub>11,2</sub> qui présente la même maille et le même diagramme de poudre que Bi<sub>5</sub>PO<sub>10</sub> ; ce composé dopé par Nd<sup>3+</sup> montre des propriétés de luminescence. Récemment, Watanabe [83] rectifie la formule en Bi<sub>23</sub>P<sub>4</sub>O<sub>44,5</sub> (Bi<sub>5,75</sub>PO<sub>11,125</sub>), mais, il ne retrouve pas la maille monoclinique. Le diagramme de poudre est alors indexé dans une maille triclinique,  $a=11,366(1)\text{\AA}$ ,  $b=11,369(1)\text{\AA}$ ,  $c=20,453(3)\text{\AA}$ ,  $\alpha=77,535(8)^\circ$ ,  $\beta=86,214(9)^\circ$ ,  $\gamma=119,565(7)^\circ$ . Ce composé a une fusion congruente.

\* Un composé de formule Bi<sub>4</sub>PO<sub>8,5</sub> a été récemment signalé [22].

\* Bi<sub>3</sub>PO<sub>7</sub> [80, 82] qui n'apparaît pur qu'entre 890 et 945°C est trempable à l'air.

\* Bi<sub>37</sub>P<sub>13</sub>O<sub>88</sub> [82] se décompose à 873°C.

\* Bi<sub>17</sub>P<sub>7</sub>O<sub>43</sub> [82] se forme à 870°C et se décompose à 890°C.

\* Bi<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>11</sub> [80, 82], à fusion non congruente, reste stable jusqu'à 950°C. Sa maille est triclinique,  $a=7,0569(5)\text{\AA}$ ,  $b=9,8618(8)\text{\AA}$ ,  $c=15,364(2)\text{\AA}$ ,  $\alpha=77,648(8)^\circ$ ,  $\beta=84,540(7)^\circ$ ,  $\gamma=70,142(6)^\circ$  [PDF #46-420].

\* Bi<sub>14</sub>P<sub>8</sub>O<sub>41</sub> [82] a une fusion non congruente à 965°C.

\* Bi<sub>11</sub>P<sub>7</sub>O<sub>34</sub> [82] (2Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7BiPO<sub>4</sub>), apparaît au dessus de 910°C et n'est pas trempable.

La résolution structurale sur monocristal [23] a conduit à la reformulation de ce composé : Bi<sub>6,67</sub>P<sub>4</sub>O<sub>20</sub> (2Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6BiPO<sub>4</sub>). Le composé cristallise dans une maille triclinique,  $a=9,195(15)\text{\AA}$ ,  $b=7,552(5)\text{\AA}$ ,  $c=6,933(4)\text{\AA}$ ,  $\alpha=112,2(1)^\circ$ ,  $\beta=93,9(1)^\circ$ ,  $\gamma=106,9(1)^\circ$ , dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$ , avec  $Z=1$ . La position particulière 0,0,0 est partiellement occupée aux 2/3 par du bismuth. Des chaînes (Bi<sub>6,67</sub>O<sub>4</sub>)<sub>8</sub> sont liées par le bismuth en position 0,0,0 et forment ainsi des feuillets. La cohésion entre les feuillets est assurée par les tétraèdres PO<sub>4</sub>.



\*  $BiPO_4$  existe sous deux formes. La forme monazite basse température se transforme à  $550^\circ C$  en la forme haute température. Masse *et al.* [84] ont résolu la structure de la forme haute température sur monocristal. Elle cristallise dans une maille monoclinique,  $a=4,875(3)\text{Å}$ ,  $b=7,073(3)\text{Å}$ ,  $c=4,709(3)\text{Å}$  et  $\beta=96,24(8)^\circ$ , dans le groupe d'espace  $P2_1/m$  avec  $Z=2$ . La structure de la forme basse température a été affinée sur poudre à partir de la structure de  $CePO_4$  [85]. La maille est monoclinique,  $a=6,761(2)\text{Å}$ ,  $b=6,952(2)\text{Å}$ ,  $c=6,482(2)\text{Å}$  et  $\beta=103,78(2)^\circ$ . Le groupe d'espace est  $P2_1/n$ . Ces deux structures présentent de nombreuses analogies. La monazite a des chaînes dans lesquelles alternent Bi et  $PO_4$ , Bi étant lié à deux oxygènes de chacun de ses voisins  $PO_4$ . Ces chaînes forment des feuillets grâce à des liaisons Bi-O. La cohésion entre les feuillets est réalisée par des liaisons entre l'atome de bismuth et deux oxygènes dans un feuillet voisin et un oxygène de l'autre feuillet voisin. La forme haute température présente les mêmes chaînes alternant Bi et  $PO_4$ . Des liaisons entre le bismuth et deux oxygènes de tétraèdres voisins appartenant à deux autres chaînes voisines forment des feuillets. Deux liaisons Bi-O assurent la cohésion entre les feuillets.

\*  $Bi_2P_4O_{13}$  [86, 96] a une maille monoclinique,  $a=11,981(1)\text{Å}$ ,  $b=6,7850(3)\text{Å}$ ,  $c=13,280(1)\text{Å}$ ,  $\beta=106,434(4)^\circ$ , groupe d'espace  $C2/c$ . Ce composé a une fusion congruente à  $810^\circ C$  [PDF #43-638].

\*  $Bi(PO_3)_3$  [87] cristallise dans une maille monoclinique,  $a=13,732(2)\text{Å}$ ,  $b=6,933(1)\text{Å}$ ,  $c=7,152(1)\text{Å}$ ,  $\beta=93,35(1)^\circ$ , groupe d'espace  $P2_1/a$ . Les tétraèdres  $PO_4$  sont connectés par les sommets en chaînes infinies ressemblant à des spirales parallèles à l'axe b. Le bismuth est entouré par sept oxygènes et forment un polyèdre irrégulier. Ces polyèdres forment des paires en partageant un côté et ces paires sont liées à quatre chaînes polyphosphates.

\*  $Bi_2P_8O_{23}$  : Chudinova *et al.* [86] proposent un diagramme de poudre non indexé pour ce composé.

\*  $BiP_5O_{14}$  [97] est monoclinique à température ambiante,  $a=12,926(8)\text{Å}$ ,  $b=8,938(6)\text{Å}$ ,  $c=8,702(4)\text{Å}$ ,  $\beta=90,56(4)^\circ$ , groupe d'espace  $P2_1/a$ . [PDF #36-5]. Ce composé subit une transition de phase à  $100^\circ C$  vers la forme haute température orthorhombique,  $a=12,95(2)\text{Å}$ ,  $b=8,96(2)\text{Å}$ ,  $c=8,73(2)\text{Å}$ , groupe d'espace  $Pman$  [PDF #36-6].

### I.3. Le système ternaire PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

L'existence de six composés définis a été reportée dans ce système ternaire (figure I.4.).

\* Pb<sub>3</sub>Bi(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> est isostructural de l'eulytine [17, 18] et cristallise dans le système cubique, groupe d'espace  $I\bar{4}3d$ , avec  $a=10,364\text{\AA}$ . L'édifice structural compact est constitué de tétraèdres PO<sub>4</sub> isolés entourant les sites cationiques. Les cations ont une coordination irrégulière et sont situés dans des octaèdres très déformés d'atomes d'oxygène.

\* Pb<sub>4</sub>Bi(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace Pnma, avec les paramètres de maille suivants  $a=13,313\text{\AA}$ ,  $b=10,284\text{\AA}$ ,  $c=9,219\text{\AA}$  [19]. Le composé fond de manière congruente à 1021°C, et une transition de phase est observée à 909°C. Bien que ce composé adopte une formulation de type apatite, sa structure est différente. Les tétraèdres PO<sub>4</sub> sont isolés les uns des autres, ce qui est typique des composés orthophosphate. Les coordinations des atomes métalliques sont complexes et irrégulières. Tous les atomes lourds, sauf un atome de plomb, sont entourés par sept atomes d'oxygène, trois d'un côté et quatre de l'autre, indiquant l'effet de la paire libre. L'atome de plomb restant est lui entouré par six atomes d'oxygène dans un octaèdre déformé.

En 1995, Jie *et al.* [22] réexaminent le système ternaire. Ils établissent l'existence de deux nouveaux composés PbBi<sub>3</sub>PO<sub>8</sub> et PbBi<sub>6</sub>P<sub>2</sub>O<sub>15</sub>. Ces deux composés dérivent structurellement de la forme cubique de type fluorine  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

\* PbBi<sub>3</sub>PO<sub>8</sub>, jaune pâle, adopte une maille quadratique centrée, avec les paramètres  $a=11,756\text{\AA}$  et  $c=15,604\text{\AA}$ .

\* PbBi<sub>6</sub>P<sub>2</sub>O<sub>15</sub> présente une symétrie orthorhombique, avec les paramètres de maille suivants :  $a=11,764\text{\AA}$ ,  $b=10,845\text{\AA}$ ,  $c=17,015\text{\AA}$ .

\* Mizrahi *et al.* reportent l'existence du composé Pb<sub>2</sub>BiPO<sub>6</sub> [20]. Il cristallise dans une maille orthorhombique dans le groupe d'espace Pnma, avec les paramètres  $a=5,930(4)\text{\AA}$ ,  $b=9,079(10)\text{\AA}$ ,  $c=11,473(6)\text{\AA}$  à température ambiante. La fusion congruente a lieu à 860°C. La structure a été résolue sur monocristal et sur poudre. Le tétraèdre PO<sub>4</sub> peut occuper deux

positions différentes d'énergies équivalentes. Les atomes d'oxygène entourant l'atome de phosphore sont désordonnés. La structure peut être décrite sur la base de plusieurs motifs. Des chaînes BiO<sub>2</sub> infinies, constituées de pyramides à base rectangulaire BiO<sub>4</sub> partageant une arête, sont parallèles à l'axe a. La cohésion entre ces chaînes est réalisée par les atomes de plomb et les groupements phosphate. Un enchaînement de dimères (O<sub>2</sub>Pb<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>) composé de deux tétraèdres (OBi<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>) peut aussi décrire la structure. Ces chaînes sont liées entre elles par les tétraèdres PO<sub>4</sub>.

\* Récemment, Ketatni *et al.* [23] ont mis en évidence l'existence du composé défini PbBi<sub>6</sub>P<sub>4</sub>O<sub>20</sub> stable à température ambiante. Il est décrit comme isostructural à la phase haute température Bi<sub>6,67</sub>P<sub>4</sub>O<sub>20</sub> qui ne peut être stabilisée à température ambiante. La maille est triclinique ; les paramètres sont les suivants : a=9,226(2)Å, b=7,584(2)Å, c=6,995(2)Å, α=112,04(1)°, β=93,46(1)°, γ=107,25(2)°.

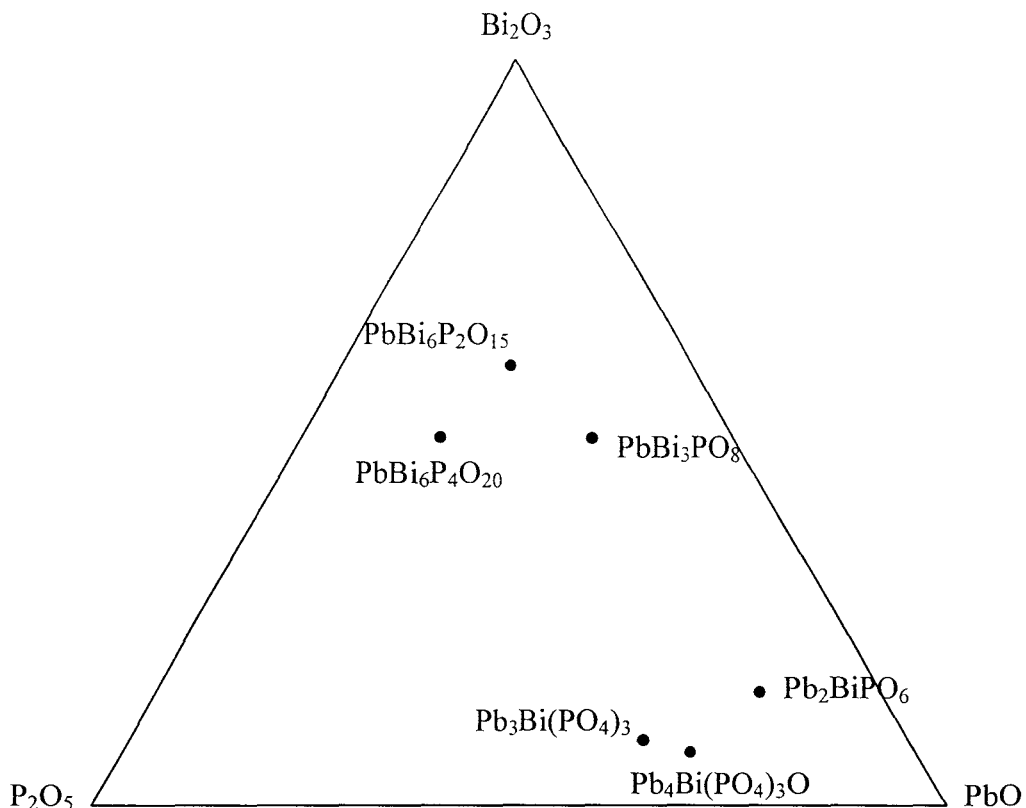


Figure I.4. : Composés définis du diagramme ternaire PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

## Chapitre II

Etude du système pseudo-binaire  $\text{PbO-BiPO}_4$

## **Introduction**

Le système binaire PbO-BiVO<sub>4</sub> comporte trois composés définis : Pb<sub>4</sub>BiVO<sub>8</sub> [21], Pb<sub>2</sub>BiVO<sub>6</sub> [21] et PbBiVO<sub>5</sub> [24-26]. A ce jour, seule la structure de PbBiVO<sub>5</sub> a été étudiée. Dans le diagramme homologue PbO-BiPO<sub>4</sub>, seule la phase Pb<sub>2</sub>BiPO<sub>6</sub> [20] a été signalée et sa structure cristalline étudiée.

Nous avons commencé notre étude du diagramme ternaire PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par l'exploration du système pseudo-binaire PbO-BiPO<sub>4</sub> afin d'y rechercher l'éventuelle existence de composés isoformulaires des vanadates Pb<sub>4</sub>BiVO<sub>8</sub> et PbBiVO<sub>5</sub>.

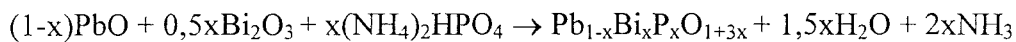
Pb<sub>4</sub>BiPO<sub>8</sub> et PbBiPO<sub>5</sub> ont ainsi été mis en évidence.

Ce chapitre décrit la structure originale de Pb<sub>4</sub>BiPO<sub>8</sub> ainsi que le comportement des nouveaux composés en fonction de la température.

## II.1. Synthèse

Les produits sont synthétisés par voie solide à partir d'hydrogénophosphate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, de monoxyde de plomb PbO et de sesquioxyde de bismuth Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préalablement traités. L'utilisation d'hydrogénophosphate d'ammonium, comme source de phosphore, est préférée à celle de pentoxyde de phosphore P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui s'hydrate rapidement à l'air. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est décarbonaté à 600°C pendant une nuit ; PbO est traité à 600°C pendant une nuit afin de s'assurer que le plomb soit exclusivement au degré d'oxydation +II.

Ils réagissent selon le schéma :



en utilisant le mode opératoire suivant :

Après avoir été pesés dans les proportions stœchiométriques, les réactifs sont intimement broyés dans un mortier d'agate. Les mélanges sont chauffés lentement jusqu'à 300°C dans des nacelles d'or, puis maintenus à cette température durant une nuit. Ce premier traitement thermique permet l'évacuation des produits gazeux NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O provenant de la décomposition de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

Après homogénéisation, les mélanges sont portés à la température finale de réaction (700 ou 800°C). Ils subissent un broyage intermédiaire toutes les 24h ; la reproductibilité des clichés de diffraction X marque la fin de la réaction. Ils sont ensuite trempés à l'air.

## **II.2. Identification des composés présents dans les mélanges**

### **II.2.1. Méthode d'analyse**

Les produits ainsi synthétisés sont analysés par diffraction des rayons X sur poudre à l'aide d'une chambre de Guinier - de Wolff. Le faisceau de rayons X est généré par un tube à anticathode de cuivre. La radiation  $K\alpha$  ( $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$ ) est isolée à l'aide d'un monochromateur à cristal courbe de quartz. L'échantillon pulvérulent diffracte le faisceau incident selon les angles de Bragg  $\theta$ , caractéristiques des plans réticulaires de l'échantillon. Les faisceaux diffractés impressionnent une pellicule photographique ; un cliché de poudre est ainsi obtenu.

Le cliché d'un mélange montre les raies caractéristiques des différentes phases en présence. Les raies ou une partie d'entre elles seront identifiées par comparaison avec celles de produits connus, répertoriés dans le fichier JCPDS. Les raies non identifiées peuvent appartenir à une phase non signalée à la date de mise à jour du fichier.

### **II.2.2. Résultats**

Sur le pseudo-binaire PbO-BiPO<sub>4</sub>, deux nouveaux composés définis ont ainsi pu être mis en évidence : PbBiPO<sub>5</sub> et Pb<sub>4</sub>BiPO<sub>8</sub>. Ils peuvent aussi se formuler  $n\text{PbO} \cdot \text{BiPO}_4$  avec  $n=1$  et  $4$ . Les phases observées pour les différentes compositions étudiées sur ce système pseudo-binaire sont répertoriées dans le tableau II.1. et ces résultats sont reportés dans le diagramme ternaire PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, figure II.1.

Tableau II.1. : Phases en présence pour les différentes compositions  $Pb_{1-x}Bi_xP_xO_{1+3x}$ 

x	Phases en présence
0	$\beta$ -PbO [41, 42]
$0 < x < 0,2$	$\beta$ -PbO + $Pb_4BiPO_8$
0,2	$Pb_4BiPO_8$
$0,2 < x < 0,333$	$Pb_4BiPO_8$ + $Pb_2BiPO_6$ [20]
0,333	$Pb_2BiPO_6$
$0,333 < x < 0,441$	$Pb_2BiPO_6$ + « $PbBi_3PO_8$ » [22] + $Pb_4Bi(PO_4)_3O$ [19]
0,441	« $PbBi_3PO_8$ » + $Pb_4Bi(PO_4)_3O$
$0,441 < x < 0,5$	« $PbBi_3PO_8$ » + $Pb_4Bi(PO_4)_3O$ + $PbBiPO_5$
0,5	$PbBiPO_5$
$0,5 < x < 0,6364$	$PbBiPO_5$ + $Pb_3Bi(PO_4)_3$ [17, 18] + $PbBi_6P_4O_{20}$ [23]
0,6364	$Pb_3Bi(PO_4)_3$ + $PbBi_6P_4O_{20}$
$0,6364 < x < 1$	$Pb_3Bi(PO_4)_3$ + $PbBi_6P_4O_{20}$ + $BiPO_4$
1	$BiPO_4$ [84]

Les phases déjà connues  $Pb_2BiPO_6$ , «  $PbBi_3PO_8$  »,  $Pb_4Bi(PO_4)_3O$ ,  $Pb_3Bi(PO_4)_3$ ,  $PbBi_6P_4O_{20}$ ,  $BiPO_4$  que l'on retrouve lors de l'analyse des compositions du système pseudo-binaire sont synthétisées à titre de vérification. «  $PbBi_3PO_8$  » est considéré ici comme la phase quadratique décrite par Jie *et al.* [22] ; nos travaux ont montré que ceci était inexact et que cette composition correspond en fait à un mélange. Cette étude sera détaillée au chapitre IV.



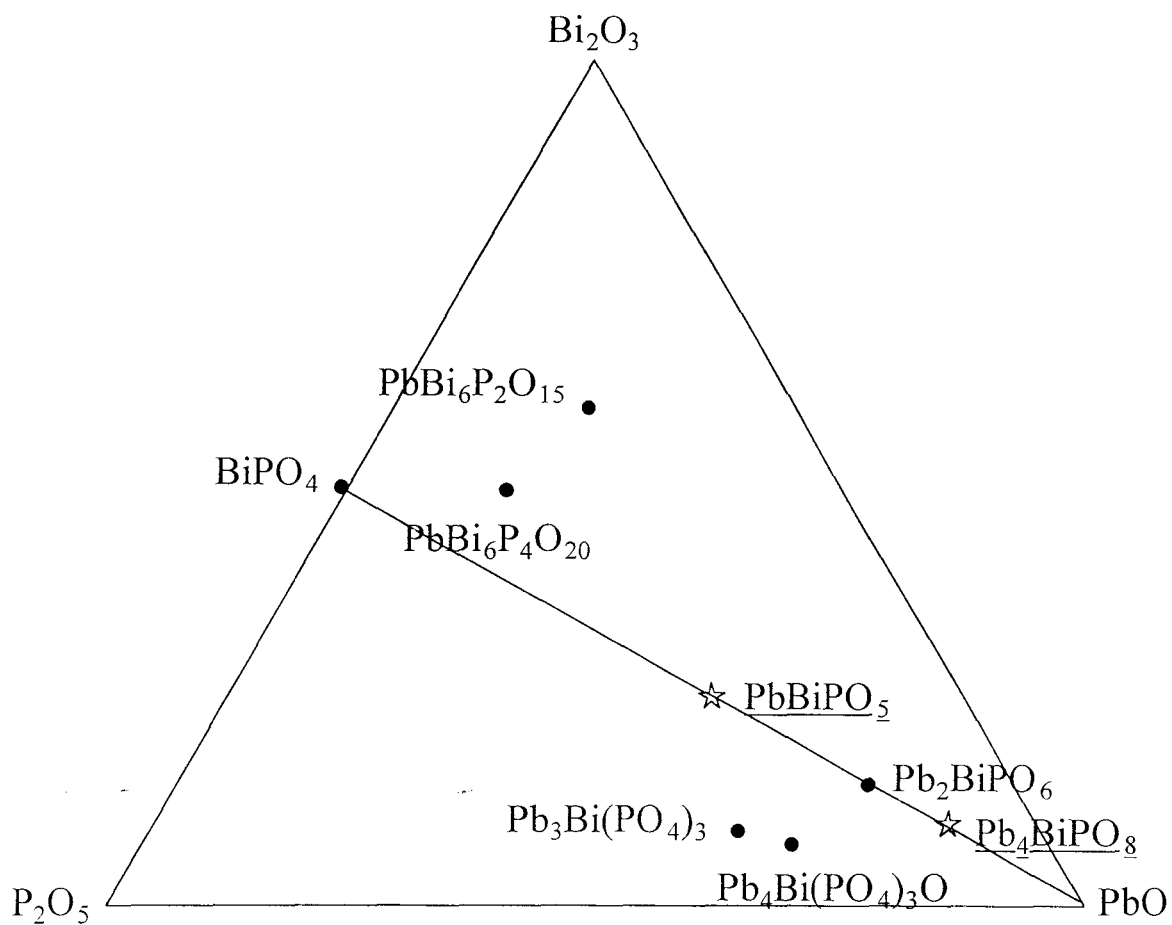


Figure II.1. : Nouveaux composés  $\star$  reportés dans le diagramme ternaire  $PbO-Bi_2O_3-P_2O_5$

**II.3. Pb<sub>4</sub>BiPO<sub>8</sub>****II.3.1. Caractérisation cristallographique à température ambiante**

Le cliché de poudre de Pb<sub>4</sub>BiPO<sub>8</sub> est comparable à celui de Pb<sub>4</sub>BiVO<sub>8</sub>, synthétisé par Mizrahi *et al.* [21], dont la structure n'a pas été résolue. Ces deux composés sont donc vraisemblablement isostructuraux. Les raies du diagramme de poudre, enregistré sur le diffractomètre Siemens D5000, sont indexées dans la maille triclinique de Pb<sub>4</sub>BiVO<sub>8</sub> (tableau II.2). La forte dispersion des intensités des réflexions est probablement imputable à l'existence d'une orientation préférentielle des cristallites due à l'échantillonnage. En effet, la poudre, qui doit présenter une surface bien plane, est lissée sur le porte échantillon à l'aide d'une lame de verre. (Le cliché réalisé à l'aide d'une chambre Guinier-de Wolff se caractérise en revanche par une répartition plus homogène des intensités ; cette technique utilise une méthode d'échantillonnage qui minimise d'ordinaire les orientations préférentielles.) Les paramètres, affinés par moindres carrés, sont reportés dans le tableau II.3. La masse volumique mesurée sur l'échantillon pulvérulent,  $\rho_{\text{mes.}}=8,64\text{g/cm}^3$ , est en accord avec la valeur théorique correspondant à deux unités formulaires par maille,  $\rho_{\text{calc.}}=8,58\text{g/cm}^3$ .

*Tableau II.3. : Paramètres de maille de Pb<sub>4</sub>BiPO<sub>8</sub> obtenus à température ambiante*

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
Pb <sub>4</sub> BiVO <sub>8</sub> [21]	6,221(2)	7,603(5)	10,457(4)	100,40(3)	102,18(2)	90,03(3)
Pb <sub>4</sub> BiPO <sub>8</sub>	6,229(2)	7,433(3)	10,494(2)	100,12(2)	103,88(2)	90,14(2)

Les figures de mérite sont les suivantes : F(30)=29,3(0,015 ; 0,68) et M(20)=20,9(3,1015 ; 32) [98, 99].

Tableau II.2. : Diffractogramme X de Pb<sub>4</sub>BiPO<sub>8</sub>

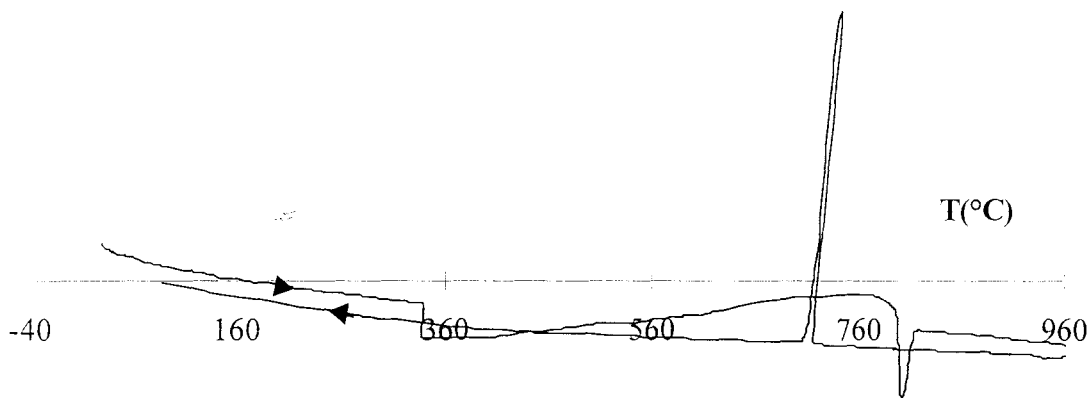
h	k	l	d obs. (Å)	d calc. (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)	h	k	l	d obs. (Å)	d calc. (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)
0	0	1	10,010	10,018	2	2	2	-2	2,354	2,353	1
0	1	-1	6,494	6,493	<1	1	-3	0	2,297	2,297	3
1	0	0	6,047	6,040	<1	2	-2	1	2,280	2,281	2
1	0	-1	5,844	5,842	1	0	2	-4	2,268	2,267	3
0	1	1	5,460	5,452	1	1	3	0	2,225	2,224	1
0	0	2	5,006	5,009	1	2	1	2	2,156	2,158	<1
1	-1	0	4,771	4,767	<1	1	0	4	2,138	2,136	1
1	0	1	4,694	4,691	1	2	-2	2	2,093	2,093	2
0	1	-2	4,537	4,534	1	3	0	-1	2,074	2,074	1
1	0	-2	4,425	4,423	<1	1	0	-5	2,057	2,058	1
1	-1	1	4,179	4,185	<1	2	-1	3	2,010	2,011	2
1	1	-2	4,015	4,015	1	1	-2	-4	1,943	1,943	2
0	1	2	3,821	3,821	1	2	3	-1	1,926	1,926	1
1	1	1	3,748	3,747	<1	0	2	4	1,910	1,911	8
0	2	-1	3,650	3,654	1	0	4	-1	1,860	1,858	4
1	0	-2	3,460	3,463	2	3	2	-2	1,810	1,808	4
0	0	3	3,339	3,339	100	2	2	-5	1,792	1,791	3
1	0	-3	3,280	3,281	11	1	4	-1	1,775	1,775	1
0	2	-2	3,248	3,246	5	1	-3	4	1,763	1,763	<1
2	0	-1	3,112	3,109	1	3	2	0	1,730	1,730	2
1	2	0	3,060	3,064	1	1	-2	5	1,720	1,720	7
2	0	0	3,021	3,020	13	1	2	-6	1,672	1,673	2
1	-2	-1	3,016	3,017	26	1	1	5	1,662	1,661	1
2	-1	-1	2,854	2,852	1	3	2	1	1,626	1,626	4
2	-1	0	2,842	2,838	<1	2	-4	1	1,584	1,584	2
1	-2	2	2,731	2,730	19	2	4	-3	1,565	1,566	1
1	0	3	2,661	2,660	9	4	-1	-1	1,522	1,522	3
2	0	-3	2,573	2,574	4	1	0	6	1,517	1,517	1
0	0	4	2,504	2,505	8	4	0	0	1,510	1,510	2
2	-2	0	2,384	2,383	1	3	-3	-3	1,478	1,478	1

## II.3.2. Evolution thermique

### II.3.2.1. Analyse Thermique Différentielle (ATD)

\* Principe : L'analyse thermique différentielle est une technique qui permet de caractériser les transformations affectant un échantillon lorsque celles-ci s'accompagnent d'un effet thermique. Le principe consiste à chauffer ou à refroidir simultanément le composé étudié et un composé de référence, l'alumine calcinée, qui ne subit aucune transformation dans le domaine de température étudié. La variation relative de température est enregistrée et chaque transformation est signalée par un pic.

\* Résultats :

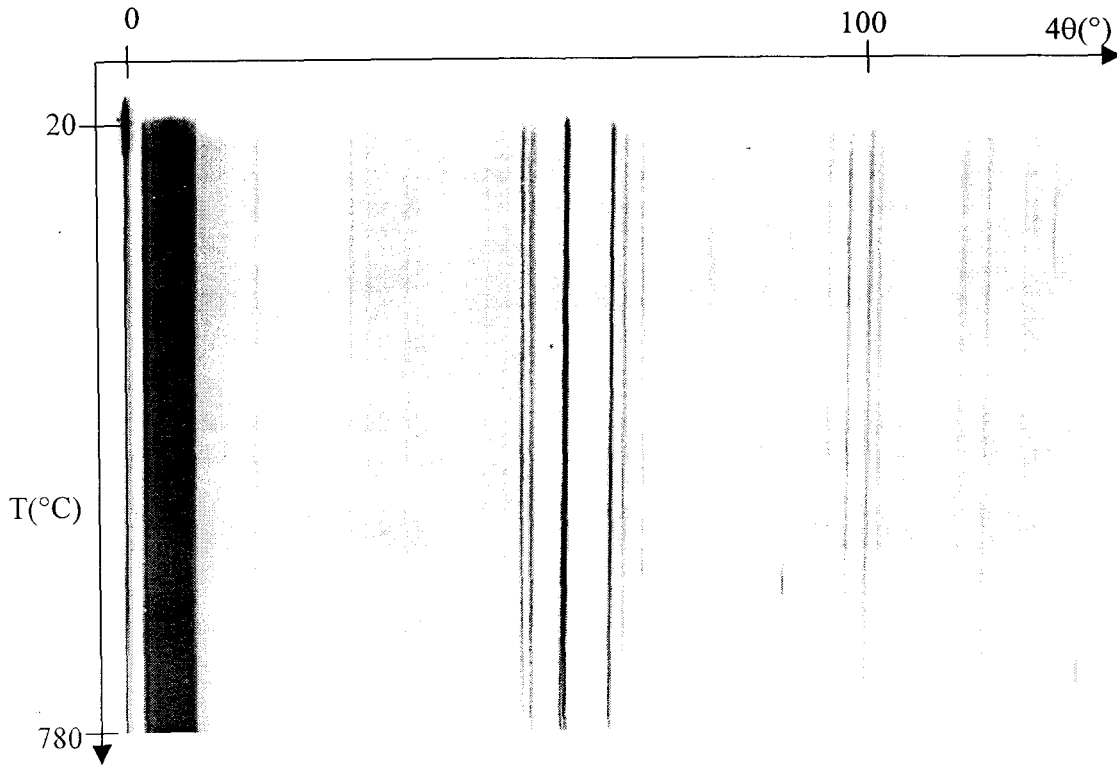


*Figure II.2. : ATD de  $Pb_4BiPO_8$*

Le thermogramme, figure II.2., présente lors du chauffage un pic de fusion endothermique à  $805^{\circ}C$ . Au refroidissement, la solidification est décelée à  $715^{\circ}C$  ; un seul pic étant observé et le cliché de diffraction X réalisé après l'analyse correspondant à celui du composé défini, on peut donc conclure que la fusion est congruente. Aucune transition de phase n'est observée par cette technique.

### II.3.2.2. Diffraction X en fonction de la température

Un cliché de diffraction X en fonction de la température, réalisé de 20 à 780°C en 40h (figure II.3.), ne montre aucune transition de phase et permet de confirmer que  $Pb_4BiPO_8$  ne subit aucune transformation allotropique



*Figure II.3. : Thermodiffractogramme X de  $Pb_4BiPO_8$*

$Pb_4BiPO_8$  ne présente donc, entre la température ambiante et 780°C, aucune autre évolution que celle liée à la dilatation thermique.

### II.3.3. Spectrométrie de diffusion Raman

#### II.3.3.1. Principe [100]

L'effet Raman est un phénomène de changement de longueur d'onde qui accompagne la diffusion de la lumière par un édifice moléculaire en phase gazeuse, liquide ou solide, sous

l'influence d'une excitation laser. Les niveaux énergétiques mis en jeu sont les niveaux vibrationnels.

Sous une excitation laser d'énergie  $h\nu_0$ , trois phénomènes contribuent à la diffusion de la lumière :

\* la diffusion Rayleigh : aucun changement de niveau vibrationnel ne se produit, la longueur d'onde diffusée est la même que celle de la radiation incidente. Ce phénomène est le plus probable et donc le plus intense.

\* la diffusion Raman Stokes : le niveau vibrationnel final, d'énergie  $h\nu_i$ , est plus élevé que le niveau initial. La lumière diffusée correspond à la transition de ce niveau vibrationnel excité au niveau fondamental, l'énergie mise en jeu est  $h(\nu_0 - \nu_i)$ .

\* la diffusion Raman anti-Stokes : le niveau vibrationnel final, d'énergie  $h\nu_i$ , est plus bas que le niveau initial, excité. La lumière diffusée relative à cette transition a une énergie  $h(\nu_0 + \nu_i)$ . Ce phénomène est moins intense que le précédent car il fait participer des électrons situés sur des niveaux excités, d'énergies plus élevées et donc, d'après la loi de Boltzmann, moins peuplés.

Ces trois phénomènes sont illustrés par la figure II.4.

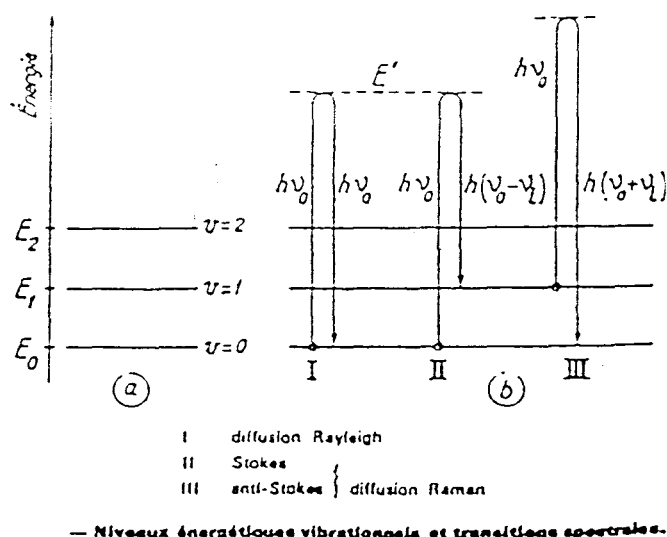


Figure II.4. : Phénomènes participant à la diffusion de la lumière : mécanismes transitionnels se produisant sous l'effet d'une excitation cohérente monochromatique

Les variations de quantité d'énergie sont faibles comparativement à l'énergie incidente du faisceau laser. C'est pourquoi les spectres de diffusion Raman sont représentés en fonction de la variation du nombre d'onde par rapport à la position de la raie excitatrice, c'est à dire en  $\Delta\nu = \nu_0 - \nu_{\text{diffusé}}$ . Un spectre de diffusion Raman est donc symétrique par rapport à cette référence ;  $\Delta\nu = \nu_i$  pour le domaine Stokes et  $\Delta\nu = -\nu_i$  pour la région anti-Stokes. Par conséquent, les nombres d'onde des vibrations obtenues pour un composé sont indépendants de la longueur d'onde excitatrice utilisée.

Toutes les transitions possibles ne sont pas observées ; des règles de sélection s'appliquent. Un mode de vibration est actif en diffusion Raman s'il s'accompagne d'une variation de polarisabilité, c'est-à-dire une modification de la capacité à se déformer du nuage de charges de la molécule sous l'influence d'un champ électrique. Ainsi, l'activité Raman est liée à la symétrie de la molécule.

Dans le cas d'un solide cristallin, le spectre comporte les raies relatives aux modes de vibrations propres des édifices moléculaires : ce sont les modes de vibration internes (leurs fréquences sont proches de celles observées pour la molécule libre). On distingue aussi des modes de vibration externes, dus au mouvement des édifices mono et polyatomiques par rapport au reste du cristal, ce sont des modes de réseau (leurs nombres d'onde sont faibles, et sont généralement localisés dans le domaine de basses fréquences inférieures à 500  $\text{cm}^{-1}$ ).

### **II.3.3.2. Résultats**

La figure II.5. montre que deux bandes sont observées dans le domaine de fréquences 900-1100  $\text{cm}^{-1}$  ; cinq entre 321 et 570  $\text{cm}^{-1}$  et cinq autres à des valeurs de fréquences inférieures à 141  $\text{cm}^{-1}$ . La première région spectrale correspond aux mouvements d'élongation de la liaison P-O. Nous constatons que les fréquences, 912 et 986  $\text{cm}^{-1}$ , sont proches des valeurs de ces modes dans le cas de l'édifice anionique tétraédrique  $\text{PO}_4^{3-}$  isolé [99], figure II.6. La raie la plus intense à 912  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation symétrique et l'autre composante, plus faible, à 986  $\text{cm}^{-1}$ , au mouvement antisymétrique. De même, le second domaine correspond aux déformations angulaires de l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$ . Nous en

déduisons donc que l'atome de phosphore dans l'anion phosphate est tétracoordiné. On observe une levée de dégénérescence des modes par rapport à la molécule libre qui résulte de l'effet de champ cristallin. En dessous de  $141\text{ cm}^{-1}$ , nous observons les modes de réseau ainsi que les vibrations liées aux liaisons Bi-O et Pb-O. Une étude comparative, avec des composés homologues, permettrait de discerner ces derniers modes de ceux de réseau.

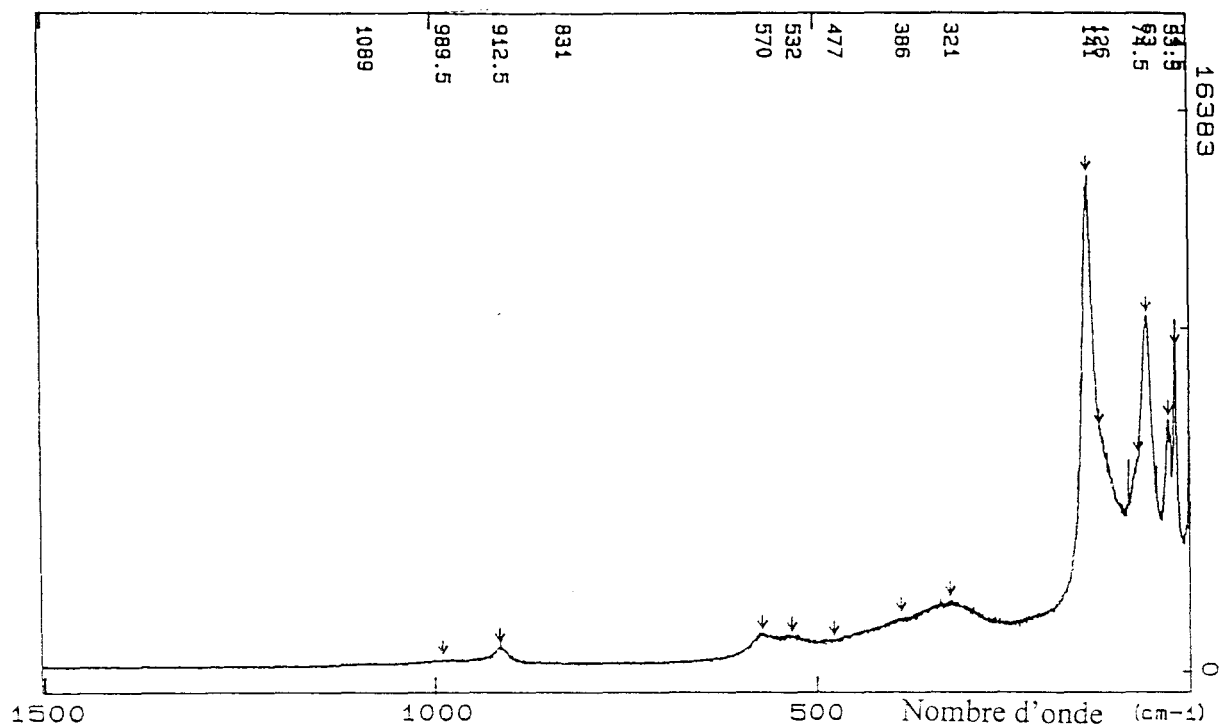


Figure II.5. : Spectre de diffusion Raman de  $Pb_4BiPO_8$

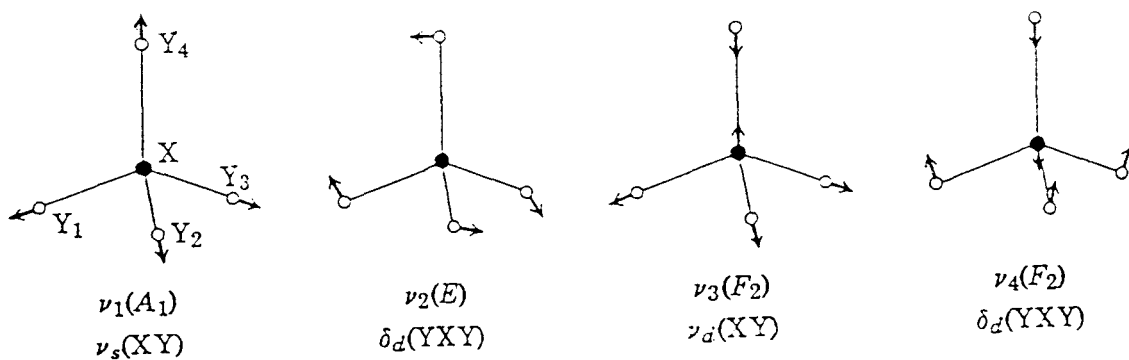


Figure II.6. : Modes normaux de vibration des molécules tétraédriques



Valeurs de fréquences en  $cm^{-1}$  relevées dans la littérature pour l'édifice tétraédrique  $PO_4^{3-}$  [101]

$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
938	420	1017	567

### II.3.4. Mesures de conductivité

#### II.3.4.1. Principes et conditions opératoires

Lorsqu'un matériau présente une conduction de type ionique ou semi-conducteur, l'étude de cette conductivité ne peut être réalisée sous tension continue en raison d'un phénomène de polarisation aux électrodes. Celui-ci peut être évité par l'utilisation de la méthode des impédances complexes. Une tension alternative est appliquée à l'échantillon et son impédance est mesurée à différentes fréquences. Il peut être démontré mathématiquement que les contributions du matériau, des joints de grains et de l'ensemble cellule de mesure - électrodes se traduisent chacune par un arc de cercle de centre plus ou moins distant de l'axe des abscisses, figure II.7. En pratique, l'arc de cercle observé vers les plus hautes fréquences correspond dans la majorité des cas au matériau, il est plus ou moins combiné avec l'arc de cercle caractérisant la présence des joints de grains à plus faibles fréquences, mais, se distingue généralement de celui relatif aux électrodes. Une compacité de l'échantillon supérieure à 85% en minimisant l'influence des joints de grain permet de réaliser un tracé fiable du cercle du matériau.

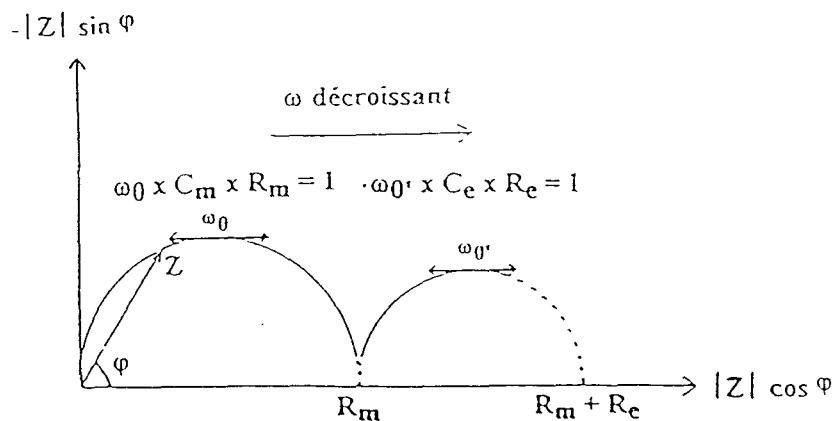


Figure II.7. : Représentation de l'impédance dans le plan complexe

Cette méthode présente donc l'avantage de pouvoir discerner dans la mesure, la conductivité propre au matériau. Il s'agit d'une conductivité globale, prenant en compte les participations électronique et ionique au transport de charges.

L'extrapolation du cercle d'impédance du matériau vers les basses fréquences permet d'obtenir la résistance du matériau, notée  $R_m$ , à partir de laquelle la conductivité  $\sigma$  est aisément calculée :

$$\sigma = \frac{1}{R_m} \times \frac{e}{S} \quad \text{avec } \sigma : \text{conductivité (S/cm)}$$

$R_m$  : résistance du matériau ( $\Omega$ )

$e$  : épaisseur de l'échantillon (cm)

$S$  : surface de l'échantillon ( $\text{cm}^2$ )

Par pression uniaxiale à froid, l'échantillon pulvérulent est mis sous forme d'une pastille de diamètre d'environ 5mm. Celle-ci est alors frittée à une température légèrement inférieure à la température de fusion. Sa compacité est généralement supérieure à 85%. Les faces opposées de la pastille sont métallisées afin de permettre un bon contact électrique. En pratique, nous avons réalisé un dépôt d'or à l'aide de la méthode de sputtering qui consiste à transporter sous vide le métal ionisé entre une cible et le matériau.

L'impédance est mesurée à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert automatisé SOLARTRON 1170, sous une tension de 1Volt et pour des fréquences variant de 1 à  $10^6$ Hz.

L'échantillon subit plusieurs cycles chauffage-refroidissement. Des pas de températures (généralement 5 à 25°C) déterminent la succession des mesures. Celles-ci sont réalisées après maintien de la température pendant une heure. Au cours du premier chauffage, il y a recuit de la pastille et stabilisation de l'interface matériau-couche d'or ; les mesures correspondant à cette étape ne sont généralement pas exploitées.

Les valeurs expérimentales correspondant aux valeurs réelles et imaginaires des impédances sont traitées à l'aide d'un programme permettant de déterminer la résistance du

matériau  $R_m$  par extrapolation des arcs de cercles et donc de calculer la valeur de la conductivité.

De nombreux matériaux ont une conductivité qui varie avec la température selon une loi de type Arrhénius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{avec } E_a : \text{énergie d'activation}$$

Le tracé du graphe  $\log\sigma=f(1/T)$  conduit à une droite dont la valeur de la pente permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation.

### II.3.4.2. Résultats

La figure II.8. représente le diagramme d'Arrhénius de  $Pb_4BiPO_8$  lors du premier refroidissement et du deuxième chauffage. Les deux graphes, superposables, sont pratiquement linéaires. En accord avec les études précédentes, aucune transition de phase signalée par une rupture de pente n'est mise en évidence. L'énergie d'activation,  $E_a$ , est de 1,31eV. A 700°C, la conductivité est voisine de  $5 \cdot 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ .

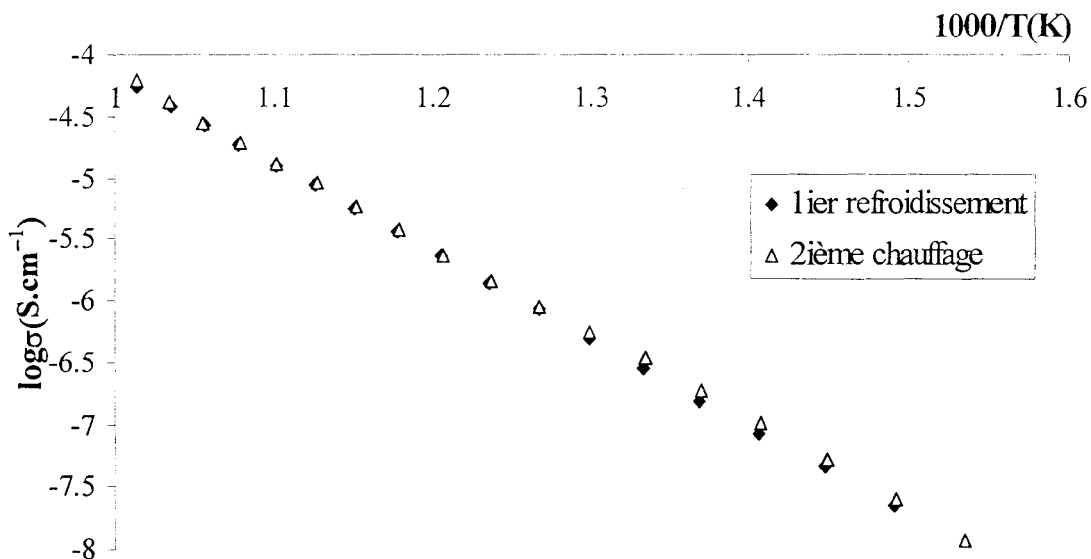


Figure II.8. : Evolution de la conductivité de  $Pb_4BiPO_8$  en fonction de la température ;  
diagramme d'Arrhénius

## II.3.5. Résolution structurale à température ambiante

### II.3.5.1. Synthèse de monocristaux

Des monocristaux ont été obtenus par fusion et refroidissement lent de Pb<sub>4</sub>BiPO<sub>8</sub>. Après un broyage soigneux, le composé pulvérulent est porté rapidement en nacelle d'or soudée, à une température de 840°C, supérieure de 35°C à la température de fusion. Maintenu 3h à 840°C, il est refroidi lentement à une vitesse de 1°C/h jusqu'à 625°C. L'alimentation du four est alors interrompue.

Des monocristaux, jaune pâle, de formes diverses sont ainsi obtenus. Leur cliché de diffraction X, obtenu après broyage, correspond à celui de l'échantillon pulvérulent. Une aiguille aux faces parfaitement définies a été sélectionnée.

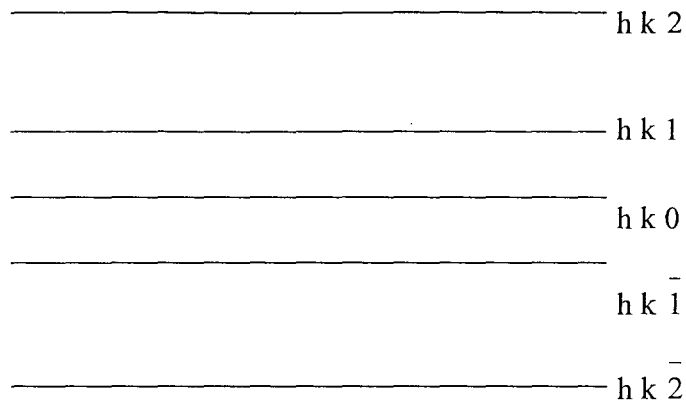
### II.3.5.2. Etude photographique

Les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg permettent une reconstitution du réseau réciproque, et donc une meilleure visualisation des données cristallographiques.

#### II.3.5.2.1. Principe

\* Cliché du cristal oscillant ou tournant : le cristal sélectionné est fixé sur une tête goniométrique. Le faisceau de rayons X arrive perpendiculairement à l'axe de rotation du cristal. Le film est disposé dans une chambre cylindrique centrée sur cet axe. Après réglages, lorsqu'un des axes cristallographiques coïncide avec l'axe de rotation, on obtient alors sur le film des droites parallèles qui correspondent à des plans hkl du réseau réciproque.

Le cliché de cristal oscillant permet de calculer la valeur du paramètre direct selon l'axe de rotation. Par exemple, si la rotation s'effectue suivant l'axe c, on mesure la distance entre deux strates hkl et hk-l :  $2y_n$  (n : numéro de la strate), figure II.9.



*Figure II.9. : Schéma représentant les plans hkl du cliché de cristal oscillant*

$$\varepsilon_n = y_n / (R^2 + y_n^2)^{0,5} \quad \text{avec } R = 360/4\pi \text{ (rayon de la chambre)}$$

R et  $y_n$  sont exprimés en mm.

On obtient alors le paramètre c :  $c = \lambda \cdot n / \varepsilon_n$

\* Cliché de Weissenberg : il permet d'explorer une des strates en deux dimensions. La technique consiste à associer à la rotation un mouvement de translation. L'enregistrement de plusieurs strates successives permet la reconstruction du réseau réciproque.

### II.3.5.2.2. Résultats

Nous avons pu, par cette méthode, identifier le cristal sélectionné à Pb<sub>4</sub>BiPO<sub>8</sub>.

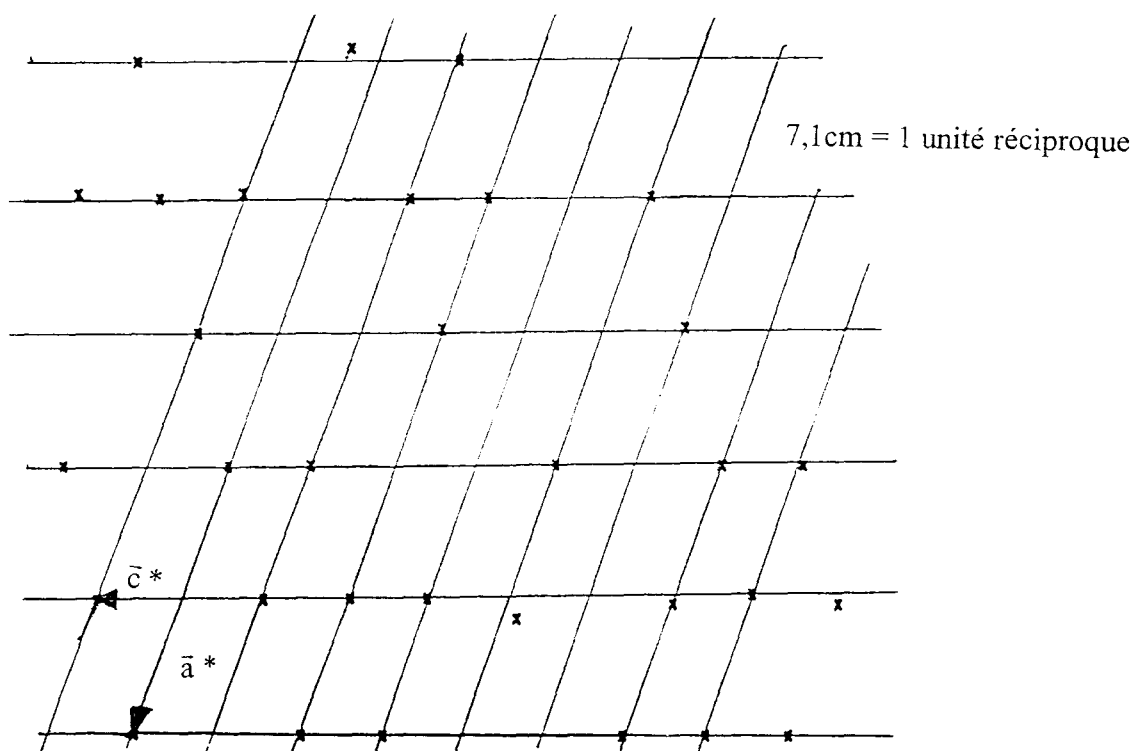
\* Le cliché du cristal oscillant permet d'identifier le paramètre direct selon l'axe de rotation qui se trouve être l'axe b.

Tableau II.4. : Valeurs expérimentales

	$2y_n$ (mm)	$\varepsilon_n$	$b(\text{Å})$
$n=1$	12	0,205	7,521
$n=2$	26,5	0,4198	7,346

On obtient alors  $b=7,434\text{Å}$ .

\* L'étude de la strate 0 permet la détermination de  $a^*$ ,  $c^*$  et  $\beta^*$ , paramètres du réseau réciproque. On en déduit facilement des valeurs approchées des paramètres. Les deux autres angles ne sont pas accessibles à ce stade, l'étude photographique ayant été limitée à la strate 0.

Figure II.10. : Strate  $h0l$  du réseau réciproque

Plusieurs choix de maille sont possibles.  $Pb_4BiPO_8$  étant isotype de  $Pb_4BiVO_8$  [21], leurs paramètres sont voisins. On détermine ainsi une approximation de la maille sans les valeurs des angles  $\alpha$  et  $\gamma$  :  $a \approx 6,19 \text{ Å}$ ,  $b = 7,434 \text{ Å}$ ,  $c \approx 10,72 \text{ Å}$  et  $\beta = 110^\circ$ .

Les réflexions observées attestent de la bonne qualité du cristal sélectionné.

### **II.3.5.3. Résolution structurale**

#### **II.3.5.3.1. Collecte des intensités**

L'enregistrement des données est réalisé sur un diffractomètre Siemens P4. Cet appareil utilise la radiation  $K_{\alpha}$  issue d'une anticathode de molybdène ( $\lambda=0,7107\text{\AA}$ ). Les caractéristiques cristallines, les conditions de collecte des intensités et les paramètres d'affinement de la structure sont rassemblés dans le tableau II.5.

L'exploration d'un demi-espace réciproque a permis d'enregistrer 2712 réflexions. Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. La description du cristal à l'aide des indices des faces et de leurs distances par rapport au centre du cristal permet de réaliser des corrections d'absorption par une méthode analytique. La présence des atomes lourds de plomb et de bismuth rendent nécessaires ces corrections ; celles-ci ont été effectuées à l'aide du programme SHELTXL-PLUS [102]. La validité de celles-ci a été testée sur les quelques dizaines de réflexions équivalentes. Il reste 1494 réflexions indépendantes telles que  $I > 2\sigma(I)$  utilisables pour la résolution structurale.

Tableau II.5. : Données relatives à la résolution de la structure de Pb<sub>4</sub>BiPO<sub>8</sub>

<b>Données cristallographiques</b>	
Symétrie cristalline	Triclinique
Groupe d'espace	$\bar{1}$ P 1
Paramètres de maille	a = 6,215(1) Å b = 7,440(2) Å c = 10,498(2) Å $\alpha = 100,19(1)^\circ$ $\beta = 103,73(1)^\circ$ $\gamma = 90,05(1)^\circ$
Volume	463,6 Å <sup>3</sup>
Unités formulaires par maille Z	2
Masse volumique	$\rho_{\text{mes}} = 8,64 \text{ g/cm}^3$ $\rho_{\text{calc}} = 8,58 \text{ g/cm}^3$
<b>Collecte des intensités</b>	
Diffractomètre	Siemens P4
Radiation	MoK $\alpha$ , $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	$\omega$
Largeur de balayage	1°
Domaine angulaire exploré en $\theta$	2,03-27,48°
Espace réciproque exploré	-8 ≤ h ≤ 7, -9 ≤ k ≤ 9, 0 ≤ l ≤ 13
Nombre de réflexions mesurées/independantes	2712/2126
Nombre de réflexions uniques I > 2σ(I)	1494
Coefficient d'absorption μ	915 cm <sup>-1</sup>
R <sub>int.</sub>	0,0438
Absorption correction	SHELXTL-PLUS
Facteur de transmission	0,02612-0,08674
Indices h, k, l des faces /dimensions par rapport au centre (mm)	$\bar{1} 0 0 / 0,02$ $1 0 0 / 0,02$ $0 1 0 / 0,12$ $0 \bar{1} 0 / 0,12$ $0 0 1 / 0,02$ $0 0 \bar{1} / 0,02$
<b>Affinement</b>	
Nombre de paramètres variables	88
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur F <sup>2</sup>
R(F)	0,0485(obs)/0,0823(total)
R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> )	0,1011(obs)/0,1159(total)
w = 1/(σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0,0493P) <sup>2</sup> + 9,2976P) with P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3	
Correction d'extinction secondaire	0,0018x10 <sup>-3</sup>
GOF	1,098(obs)/1,028(total)
Maximum, minimum de densité électronique	2,88, -3,09 e.Å <sup>-3</sup>



### II.3.5.3.2. Affinement de la structure

Compte tenu de la multiplicité  $Z=2$  ( $\rho_{mes}=8,64g/cm^3$ ), le groupe d'espace utilisé au début de la résolution structurale étant le groupe non centrosymétrique  $P1$ , il faut localiser douze atomes « lourds » dans la maille. SHELXS-86 [103] a été utilisé pour déterminer la structure et l'affinement a été réalisé avec le programme SHELXL-93 [104]. Une synthèse de Patterson fait apparaître deux pics « lourds » en  $0\ 0\ 0$  et  $0\ \frac{1}{2}\ 0$ , les autres pics (10) étant systématiquement reliés deux à deux par la même translation. L'utilisation des méthodes directes ne permet pas d'identifier un modèle structural cohérent. Dans le groupe d'espace  $P1$ , l'introduction de deux atomes de plomb en  $0\ 0\ 0$  et  $0\ \frac{1}{2}\ 0$ , puis de six autres et deux atomes de bismuth dans les positions successives identifiées sur la synthèse de Patterson, permet après affinement d'abaisser le facteur d'accord à une valeur proche de 0,14.

Un centre de symétrie non conventionnel est alors identifié, et après translation, le modèle structural est affiné dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$ . Un atome de phosphore est alors introduit. L'affinement conduit alors au facteur d'accord  $R = 0,08$ . Les positions atomiques des atomes d'oxygènes sont ensuite obtenues par des synthèses, successives, de Fourier-différence de la densité électronique et ces positions sont introduites dans l'affinement du modèle structural. Les coefficients d'agitation thermique des atomes lourds et du phosphore sont affinés de manière anisotrope ; ceux de l'oxygène de façon isotrope. Le dernier cycle d'affinement par la méthode des moindres carrés conduit à une valeur du facteur d'accord  $R=0,0485$ . Les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes de plomb, bismuth et phosphore sont reportés dans les tableaux II.6. et II.7.

*Tableau II.6. : Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents de Pb<sub>4</sub>BiPO<sub>8</sub>*

Atome	x	y	z	U <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Pb(1)	0,2386(2)	0,0351(2)	0,70334(9)	0,0181(2)
Pb(2)	0,2321(2)	0,5641(2)	0,70344(9)	0,0187(2)
Pb(3)	0,7330(2)	-0,3815(2)	0,96585(9)	0,0163(2)
Pb(4)	0,7347(2)	0,1154(2)	0,9644(1)	0,0199(3)
Bi	0,3070(2)	0,2268(2)	0,4099(1)	0,0164(2)
P	0,768(2)	0,2945(9)	0,6821(7)	0,018(2)
O(1)	0,650(3)	-0,604(2)	0,078(2)	0,011(3)
O(2)	0,645(3)	-0,106(3)	0,085(2)	0,016(3)
O(3)	0,034(3)	-0,185(3)	0,743(2)	0,017(4)
O(4)	0,001(4)	0,306(3)	0,777(2)	0,029(4)
O(5)	0,484(4)	0,188(3)	0,254(3)	0,035(5)
O(6)	0,263(4)	0,563(4)	0,400(3)	0,046(6)
O(7)	0,735(4)	0,111(4)	0,590(3)	0,041(5)
O(8)	0,588(4)	0,308(3)	0,768(2)	0,035(5)

*Tableau II.7. : Coefficients d'agitation thermique anisotropiques*

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Pb(1)	0,0204(5)	0,0176(5)	0,0162(4)	0,0015(4)	0,0056(4)	-0,0015(4)
Pb(2)	0,0203(5)	0,0199(5)	0,0164(5)	0,0045(4)	0,0047(4)	0,0046(4)
Pb(3)	0,0142(5)	0,0133(5)	0,0229(5)	0,0027(4)	0,0082(4)	0,0007(4)
Pb(4)	0,0147(5)	0,0176(5)	0,0324(6)	0,0107(4)	0,0109(4)	0,0046(4)
Bi	0,0163(5)	0,0168(5)	0,0163(4)	0,0037(3)	0,0037(3)	0,0018(4)
P	0,019(3)	0,013(3)	0,022(3)	0,004(3)	0,006(3)	-0,001(3)

### II.3.5.3.3. Description de la structure

#### \* Calcul des valences de liaisons

Les valences de liaisons,  $s$ , sont calculées grâce à la formule de Brown *et al.* [105] :

$$s = \exp[(r_0 - r)/B] \quad r : \text{longueur expérimentale de la liaison}$$

$r_0$  et  $B$  sont empiriquement déterminées.  $B=0,37$  ;

$$r_0(\text{Pb}^{2+} - \text{O}^{2-}) = 2,112(4) \text{ \AA}, r_0(\text{Bi}^{3+} - \text{O}^{2-}) = 2,094(9) \text{ \AA} \text{ et } r_0(\text{P}^{5+} - \text{O}^{2-}) = 1,617(1) \text{ \AA}.$$

Les principales distances interatomiques, les angles entre ces liaisons, ainsi que les valeurs des valences de liaisons sont rassemblés dans le tableau II.8.

#### \* Calcul de la position des paires libres

Le phénomène de la paire libre se rencontre dans les solides cristallins contenant des cations lourds du bloc p à configuration électronique externe  $ns^2np^0$  tels que  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ . Cette paire libre occupe approximativement le même volume qu'un anion  $\text{O}^{2-}$ . La diffraction ne permet pas de localiser un doublet non liant. Une méthode de localisation basée sur l'équilibre des interactions électrostatiques dans le milieu cristallin a été proposée par Verbaere *et al.* [106].

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

-2 : charge de la paire libre

$d$  : distance au noyau

$\alpha$  : polarisabilité [107]

$E$  : champ électrostatique

Tableau II.8. : Distances (Å) et angles interatomiques (°) ; valences des liaisons s

	d	s		d	s
Pb(1)-O(2) <sup>ii</sup> <sub>102</sub>	2,14(2)	0,93	Pb(2)-O(1) <sup>ii</sup> <sub>102</sub>	2,20(1)	0,79
Pb(1)-O(3)	2,23(2)	0,73	Pb(2)-O(3) <sub>010</sub>	2,27(2)	0,65
Pb(1)-O(4) <sub>100</sub>	2,62(2)	0,25	Pb(2)-O(4) <sub>100</sub>	2,72(2)	0,19
Pb(1)-O(5) <sup>ii</sup> <sub>101</sub>	2,41(2)	0,45	Pb(2)-O(5) <sup>ii</sup> <sub>111</sub>	2,46(2)	0,39
Pb(1)-O(7) <sub>100</sub>	3,16(2)	0,06	Pb(2)-O(6)	3,24(3)	0,05
Pb(1)-O(7) <sup>ii</sup> <sub>101</sub>	3,12(2)	0,07	Pb(2)-O(6) <sup>ii</sup> <sub>011</sub>	3,10(2)	0,07
Pb(1)-O(8)	2,85(2)	0,14	Pb(2)-O(8)	2,96(2)	0,10
		<b>2,63</b>			<b>2,26</b>
Pb(3)-O(1)	2,32(2)	0,57	Pb(4)-O(1) <sub>010</sub>	2,34(2)	0,54
Pb(3)-O(1) <sup>ii</sup> <sub>112</sub>	2,31(2)	0,59	Pb(4)-O(2)	2,39(2)	0,47
Pb(3)-O(2)	2,34(2)	0,54	Pb(4)-O(2) <sup>ii</sup> <sub>102</sub>	2,29(2)	0,62
Pb(3)-O(4) <sub>010</sub>	3,47(2)	0,03	Pb(4)-O(3) <sup>ii</sup> <sub>102</sub>	3,02(2)	0,09
Pb(3)-O(4) <sup>ii</sup> <sub>202</sub>	2,77(2)	0,17	Pb(4)-O(4)	3,34(2)	0,04
Pb(3)-O(5) <sup>ii</sup> <sub>101</sub>	2,99(2)	0,09	Pb(4)-O(5) <sup>ii</sup> <sub>101</sub>	2,98(2)	0,10
Pb(3)-O(8) <sub>010</sub>	2,81(2)	0,15	Pb(4)-O(8)	2,70(2)	0,20
		<b>2,14</b>			<b>2,06</b>
Bi-O(3) <sup>ii</sup> <sub>001</sub>	2,32(2)	0,54	P-O(4)	1,54(2)	1,23
Bi-O(5)	2,16(2)	0,84	P-O(6) <sup>ii</sup> <sub>111</sub>	1,47(3)	1,49
Bi-O(6)	2,53(2)	0,31	P-O(7)	1,51(2)	1,34
Bi-O(6) <sup>ii</sup> <sub>111</sub>	3,15(2)	0,06	P-O(8)	1,59(3)	1,08
Bi-O(7)	3,10(2)	0,07			<b>5,14</b>
Bi-O(7) <sup>ii</sup> <sub>101</sub>	2,52(2)	0,32			
		<b>2,14</b>			
	angles			angles	
O(3) <sup>ii</sup> <sub>001</sub> -Bi-O(5)	92(1)		O(4)-P-O(6) <sup>ii</sup> <sub>111</sub>	113(2)	
O(3) <sup>ii</sup> <sub>001</sub> -Bi-O(6)	85(1)		O(4)-P-O(7)	109(2)	
O(3) <sup>ii</sup> <sub>001</sub> -Bi-O(6) <sup>ii</sup> <sub>111</sub>	158(4)		O(4)-P-O(8)	109(2)	
O(3) <sup>ii</sup> <sub>001</sub> -Bi-O(7)	156(4)		O(6) <sup>ii</sup> <sub>111</sub> -P-O(7)	108(2)	
O(3) <sup>ii</sup> <sub>001</sub> -Bi-O(7) <sup>ii</sup> <sub>101</sub>	85(1)		O(6) <sup>ii</sup> <sub>111</sub> -P-O(8)	110(2)	
O(5)-Bi-O(6)	92(1)		O(7)-P-O(8)	108(2)	
O(5)-Bi-O(6) <sup>ii</sup> <sub>111</sub>	88(1)		Pb(2) <sup>ii</sup> <sub>102</sub> -O(1)-Pb(3)	120(1)	
O(5)-Bi-O(7)	86(1)		Pb(2) <sup>ii</sup> <sub>102</sub> -O(1)-Pb(3) <sup>ii</sup> <sub>112</sub>	106(1)	
O(5)-Bi-O(7) <sup>ii</sup> <sub>101</sub>	94(2)		Pb(2) <sup>ii</sup> <sub>102</sub> -O(1)-Pb(4) <sub>010</sub>	115(1)	
O(6)-Bi-O(6) <sup>ii</sup> <sub>111</sub>	73(1)		Pb(3)-O(1)-Pb(3) <sup>ii</sup> <sub>112</sub>	105(1)	
O(6)-Bi-O(7)	119(2)		Pb(3)-O(1)-Pb(4) <sub>010</sub>	107(1)	
O(6)-Bi-O(7) <sup>ii</sup> <sub>101</sub>	168(8)		Pb(3) <sup>ii</sup> <sub>112</sub> -O(1)-Pb(4) <sub>010</sub>	104(1)	
O(6) <sup>ii</sup> <sub>111</sub> -Bi-O(7)	45(1)		Pb(1) <sup>ii</sup> <sub>102</sub> -O(2)-Pb(3)	121(1)	
O(6) <sup>ii</sup> <sub>111</sub> -Bi-O(7) <sup>ii</sup> <sub>101</sub>	117(2)		Pb(1) <sup>ii</sup> <sub>102</sub> -O(2)-Pb(4)	115(1)	
O(7)-Bi-O(7) <sup>ii</sup> <sub>101</sub>	72(1)		Pb(1) <sup>ii</sup> <sub>102</sub> -O(2)-Pb(4) <sup>ii</sup> <sub>102</sub>	108(1)	
			Pb(3)-O(2)-Pb(4)	103(1)	
			Pb(3)-O(2)-Pb(4) <sup>ii</sup> <sub>102</sub>	105(1)	
			Pb(4)-O(2)-Pb(4) <sup>ii</sup> <sub>102</sub>	104(1)	

ii : -x, -y, -z.

En gras est indiquée la somme des valences des liaisons.

Le programme HYBRIDE [108] est basé sur l'algorithme de Verbaere *et al.* [106] dans lequel E est calculé par la méthode d'Ewald [109]. Le calcul utilisé pour déterminer les charges partielles des ions dérive de la formule empirique de Pauling [110] qui donne le taux d'ionicité d'une liaison en fonction de la différence entre les électronégativités  $\chi_A$  et  $\chi_B$  de A et B. Les valeurs de  $\chi$  sont prises dans l'échelle des électronégativités de Allred *et al.* [111] :  $\chi_{Pb}=1,55$ ,  $\chi_{Bi}=1,67$ ,  $\chi_P=2,06$  et  $\chi_O=3,5$ .

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

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

Les positions des paires libres sont présentées dans le tableau II.9. Jakubowicz *et al.* [112] donnent un ordre de grandeur pour les valeurs des distances entre la paire libre et les atomes de bismuth et d'oxygène dans le cas de plusieurs oxydes de bismuth plus ou moins complexes :  $0,5 \text{ \AA} < \text{Bi-}6s^2 < 1 \text{ \AA}$ ,  $\text{O-}6s^2 > 2,4 \text{ \AA}$ . La paire libre pointe dans la direction opposée aux trois plus petites distances Bi-O. Le tableau II.10. présente les distances entre la paire libre et les atomes qui l'entourent.

Tableau II.9. : Positions des paires libres 6s<sup>2</sup> de Pb<sub>4</sub>BiPO<sub>8</sub>

Atome	x	y	z
Pb(1)	0,2743	0,0664	0,6593
Pb(2)	0,2644	0,5536	0,6636
Pb(3)	0,8062	0,6293	0,9271
Pb(4)	0,7991	0,1063	0,9455
Bi	0,2616	0,2319	0,4518

Tableau II.10. : Distances (Å) et angles (°) entre la paire libre et les atomes environnants

Distance 6s <sup>2</sup> <sub>(Pb1)</sub> -atome voisin (X) <3Å		Angles 6s <sup>2</sup> -Pb(1)-X (°)	Distance 6s <sup>2</sup> <sub>(Pb2)</sub> -atome voisin (X) <3Å		Angles 6s <sup>2</sup> -Pb(2)-X (°)
Pb(1)	0,63		Pb(2)	0,50	
O(2)	2,58	127,6	O(1)	2,60	138,1
O(3)	2,77	145,3	O(3)	2,56	120,3
O(4)	2,80	100,2	O(5)	2,38	75,3
O(5)	2,57	97,2	O(8)	2,87	75,4
O(7)	2,71	44,2			
O(8)	2,57	57,4			

Distance 6s <sup>2</sup> <sub>(Pb3)</sub> -atome voisin (X) <3Å		Angles 6s <sup>2</sup> -Pb(3)-X (°)	Distance 6s <sup>2</sup> <sub>(Pb4)</sub> -atome voisin (X) <3Å		Angles 6s <sup>2</sup> -Pb(4)-X (°)
Pb(3)	0,69		Pb(4)	0,49	
O(1)	2,85	136,2	O(1)	2,66	124,3
O(1)	2,83	132,7	O(2)	2,70	144,3
O(2)	2,71	113,9	O(2)	2,65	118,3
O(5)	2,82	70,4	O(4)	2,97	39,8
O(8)	2,82	82,4	O(8)	2,69	84,5

Distance 6s <sup>2</sup> <sub>(Bi)</sub> -atome voisin (X) <3Å		Angles 6s <sup>2</sup> -Bi-X (°)
Bi	0,57	
O(3)	2,38	88,9
O(5)	2,73	175,9
O(6)	2,61	91,4
O(7)	2,52	82,4

La présence de ces paires d'électrons libres déforme les polyèdres d'oxygènes entourant les atomes de bismuth et de plomb. Cette déformation provoque soit une lacune d'oxygène à un sommet du polyèdre, soit une augmentation de la longueur d'une liaison à un anion conduisant à un contact de type Van der Waals. Ces phénomènes conduisent généralement à une diminution de la symétrie cristalline et/ou à une modification du groupe d'espace.

L'atome de bismuth est relié à quatre atomes d'oxygène à des distances de  $2,16(3)\text{\AA}$  à  $2,53(3)\text{\AA}$  et forme avec deux autres oxygènes des liaisons un peu plus longues de  $3,10(3)\text{\AA}$  et  $3,15(3)\text{\AA}$  (tableau II.8). Les cinq atomes,  $2O(6)$ ,  $O(3)$ ,  $2O(7)$  forment un pentagone très peu déformé, parallèle à (001) avec  $Bi-O(5)$  quasiment perpendiculaire au plan du pentagone (figure II.11). La paire libre occupe le sommet vide qui permettrait de former une bipyramide à base pentagonale, elle pointe légèrement du côté des deux liaisons les plus longues. Si on omet les deux liaisons supérieures à  $3\text{\AA}$  du polyèdre de coordination, alors  $O(5)$ ,  $O(3)$ ,  $O(7)$  et  $O(6)$  forment une bipyramide à base triangulaire avec la paire libre occupant un sommet.

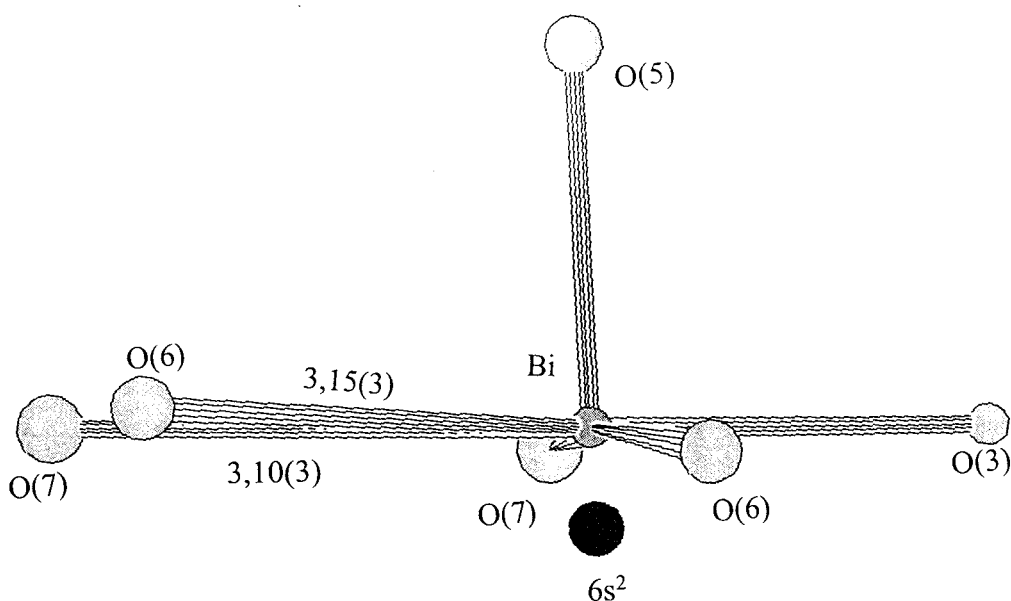
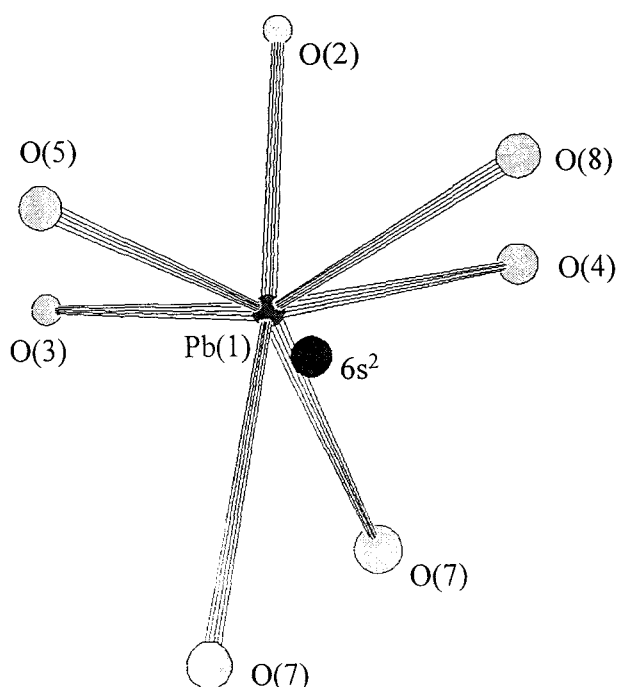


Figure II.11. : Environnement de l'atome de bismuth

L'atome de plomb Pb(1) est lié à sept atomes d'oxygène. Cinq liaisons sont inférieures à  $2,9\text{\AA}$ , les deux autres sont égales à  $3,12(3)\text{\AA}$  et  $3,16(3)\text{\AA}$ . Quatre oxygènes, O(3), O(4), O(8), et O(5), constituent le plan équatorial d'un octaèdre avec Pb(1) légèrement en dehors de ce plan. Les sommets de l'octaèdre sont occupés respectivement par O(2) et O(7) ; ils sont un peu décalés dans la même direction par rapport à la perpendiculaire au plan équatorial, figure II.12. La face triangulaire formée par O(7), O(5) et O(8) est alors plus ouverte et est surplombée par un second atome O(7). La paire libre se situe du côté des atomes d'oxygènes les plus éloignés de Pb(1).



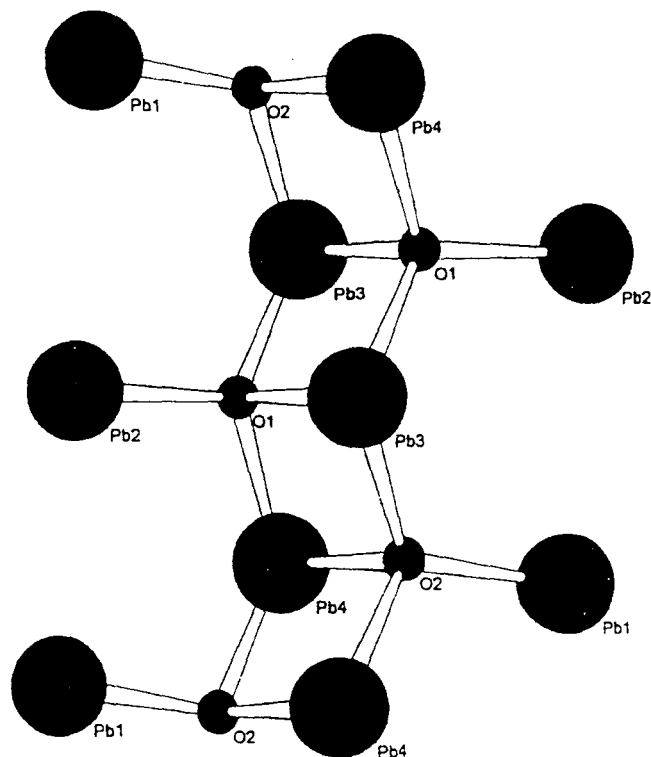
*Figure II.12. : Environnement de l'atome de plomb Pb(1)*

Les autres atomes de plomb Pb(2), Pb(3) et Pb(4) présentent des polyèdres de coordination similaires. Les doublets non liants se situent à des distances inférieures à  $1\text{\AA}$  des noyaux.

Il est intéressant de décrire la structure en termes de polyèdres de plomb centrés sur les atomes d'oxygènes. Autour des atomes O(1) et O(2), les plombs forment des tétraèdres, table II.8. et figure II.13. Deux O(1) centrosymétriques partagent une arête du tétraèdre, Pb(3)-Pb(3). Deux O(2), liés eux aussi par centrosymétrie, partagent une arête, Pb(4)-Pb(4). Les



tétraèdres autour de O(1) et O(2) sont liés par une arête, Pb(3)-Pb(4), pour former ainsi des chaînes PbO le long de l'axe b.



*Figure II.13. : Environnement des atomes d'oxygènes O(1) et O(2)*

En tenant compte de l'erreur expérimentale, l'atome de phosphore est au centre d'un tétraèdre presque régulier formé par les atomes d'oxygènes. Les distances P-O sont comprises entre  $1,47(3)\text{\AA}$  et  $1,59(3)\text{\AA}$ .

O(6) et O(7) du tétraèdre  $PO_4$  sont reliés à l'atome de bismuth ; cet ensemble forme alors une chaîne parallèle à l'axe b, figure II.14. Les atomes O(8) et O(5) appartenant respectivement à  $PO_4$  et aux unités  $PbO_6$  ou  $PbO_7$  sont liés à quatre plombs. En retour, les atomes de plomb sont liés par des forces de Van der Waals à deux O(7) et deux O(6), cela donne lieu à un arrangement bidimensionnel de feuillets parallèles à (100).

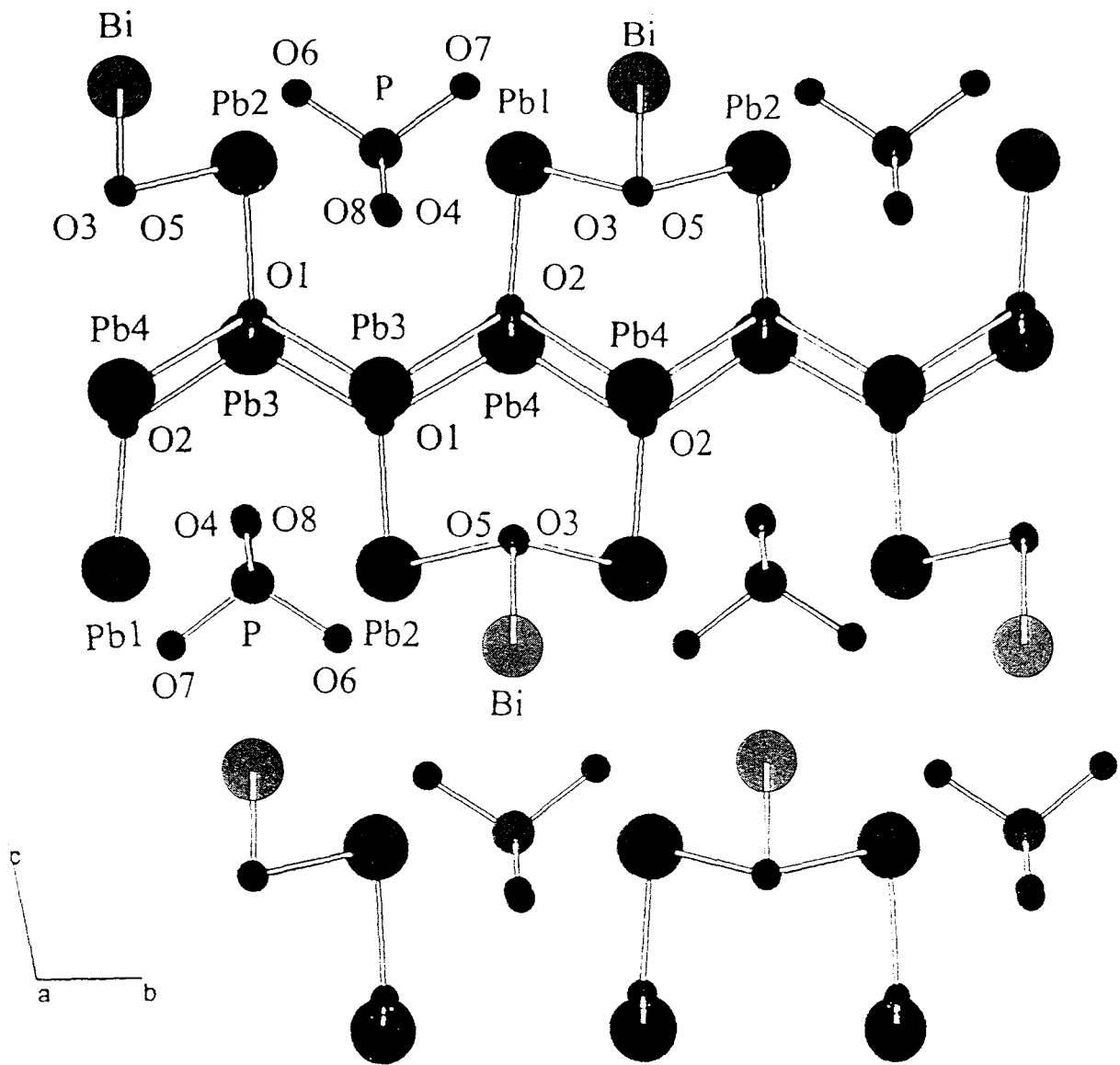


Figure II.14. : Représentation de la structure de  $Pb_4BiPO_8$  dans le plan  $bc$ .

La figure II.15. représente  $Pb_4BiPO_8$  dans le plan  $ac$ . Les feuillets parallèles à  $(100)$  sont alors liés par des liaisons fortes  $O(3)-Bi-O(5)$  pour former un arrangement tridimensionnel.

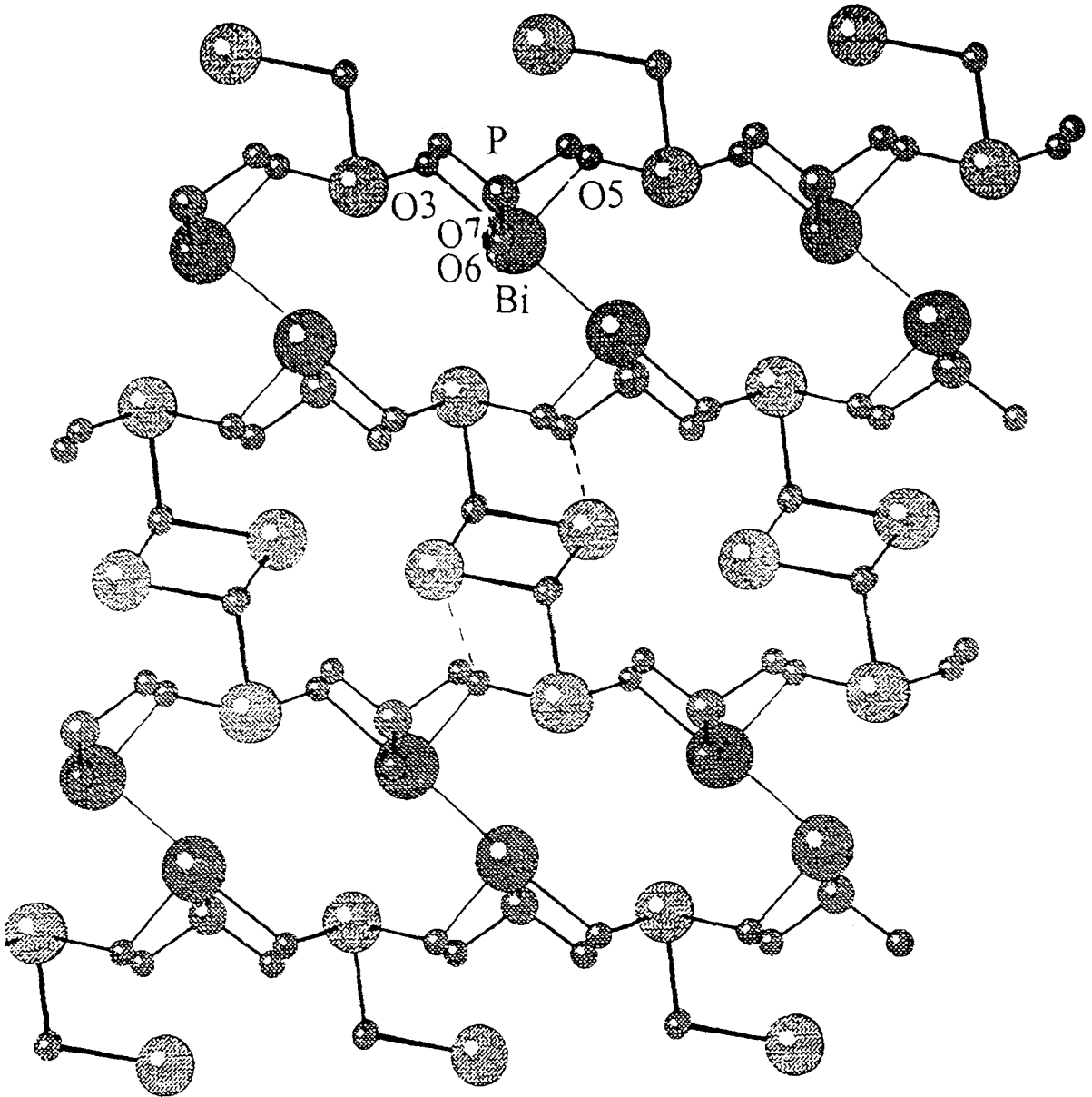


Figure II.15. : Représentation de la structure de  $Pb_4BiPO_8$  dans le plan  $ac$ .

Les distances Bi-Pb, Bi-P, et Pb-P varient entre 3,45 Å et 3,92 Å ; ces résultats sont semblables à ceux trouvés dans la littérature [20].

Le calcul des valences des liaisons, tableau II.8., donne une valeur de la somme des valences de liaisons de 5,14 pour le phosphore ; ceci est proche de la valeur attendue, le degré d'oxydation du phosphore étant de +5. La somme des valences de liaison de Pb(2), Pb(3) et Pb(4) sont respectivement égales à 2,32, 2,14 et 2,06. La somme des valences de liaison de Pb(1) est de 2,63, valeur bien supérieure à la valeur attendue qui est de 2 ; celle de l'atome de bismuth est de 2,14 bien inférieure à celle attendue, le bismuth étant au degré d'oxydation +3. L'inversion de ces deux atomes, dont les facteurs de diffusion sont quasiment identiques, ne change rien aux résultats obtenus pour la structure ; les positions atomiques, les coefficients d'agitation thermique demeurent inchangés. De plus, les sommes des valences calculées alors ne varient que peu. Nous avons donc décidé de ne pas intervertir les atomes Bi et Pb(1) afin de ne pas détruire les chaînes PbO.

#### II.3.5.3.4. Résultats obtenus au synchrotron

Le monocristal, étudié précédemment, a été soumis à un rayonnement synchrotron de longueur d'onde  $\lambda=0,1602\text{Å}$ , à Brookhaven, USA. Les données ont été collectées grâce à un détecteur MAR-CCD sur la ligne 5BMD. Ces mesures ont été réalisées dans le cadre d'un projet, mené par DuPont, visant à étudier les effets dus à l'absorption sur la résolution de structures de composés contenant des atomes lourds.

#### \* Absorption [113] :

Lorsqu'un faisceau monochromatique de rayons X parallèles, d'une intensité incidente  $I_0$ , passe à travers un plan parallèle d'un matériau homogène et isotropique d'épaisseur  $e$  (cm), avec des surfaces perpendiculaires à la direction du faisceau, l'intensité émergente  $I$  est donnée par la relation suivante :

$$I = I_0 \exp(-\mu e)$$

Cette relation définit le coefficient d'absorption linéaire total  $\mu$  qui s'exprime alors en  $\text{cm}^{-1}$ .  $\mu$  dépend fortement de la nature du matériau, ainsi que de la longueur d'onde de la radiation incidente. Plus le matériau comporte d'atomes de numéros atomiques élevés, plus il absorbera le faisceau incident. Plus la longueur d'onde est élevée, et plus l'absorption sera importante. Hubell *et al.* [114] montrent très bien ces variations : la forte diminution du coefficient d'absorption massique en fonction de l'augmentation de l'énergie - c'est à dire la diminution de la longueur d'onde du faisceau incident.

Comme la diminution de l'intensité du faisceau due à l'absorption est déterminée par la quantité de matière traversée par le faisceau incident, l'épaisseur du matériau est souvent exprimée en  $\text{g/cm}^2$ , et en conséquence, le coefficient d'absorption massique  $\mu/\rho$  ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) est défini par :

$$\mu e = \frac{\mu}{\rho} \frac{m_p}{a_p} \times e = \frac{\mu}{\rho} \frac{m_p}{a_p} \quad \text{avec } m_p : \text{masse totale}$$

$a_p$  : section cylindrique de matériau

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

avec  $g_i$  : fraction massique de l'élément  $i$

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

$$\text{Coefficient atomique d'absorption (cm}^2\text{)} : \mu_{a_i} = \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \left( \frac{A}{N} \right)$$

Les valeurs de  $\left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i$  en fonction des longueurs d'onde, ainsi que la valeur de  $\left( \frac{A}{N} \right)$  sont

données dans les tables cristallographiques [113, 114] pour chaque élément.

Le coefficient d'absorption linéaire est donc donné par la formule suivante :

$$\mu = \frac{n}{V} \sum_i (\mu_a)_i \quad n \text{ étant le nombre de molécules dans la maille de volume } V$$

Les coefficients d'absorption linéaires ont donc été calculés pour les deux longueurs d'onde :

Longueur d'onde $\lambda$ (Å)	$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )
0,7107	918
0,1602	≅18

Le coefficient d'absorption linéaire est plus faible avec le rayonnement synchrotron ; aucune correction d'absorption ne sera donc appliquée lors de la résolution structurale à partir des données obtenues au synchrotron. La structure est affinée en utilisant le programme SHELXL-93 [104] (tableau II.11.). Les différentes positions des atomes obtenues précédemment sont introduites dans l'affinement. La valeur de R est alors de 0,0671. Les coefficients d'agitation thermique des atomes de plomb, bismuth et phosphore sont affinés de façon anisotropique ; R est de 0,0258. Ce facteur d'accord est meilleur que celui obtenu avec la radiation K $\alpha$ (Mo) qui était de 0,0485. Les positions atomiques ne diffèrent que très peu de celles trouvées précédemment ; cependant, les valeurs obtenues sont beaucoup plus précises, tableau II.12.

Notons que « la fonction de poids » se trouve égale à 0, et que le GOF est loin d'être égal à 1. Nous aurions pu augmenter cette dernière valeur si nous avions pu diminuer la valeur de la fonction de poids.

Tableau II.11. : Données relatives à la résolution structurale de Pb<sub>4</sub>BiPO<sub>8</sub> à partir des données obtenues au synchrotron

<b>Données cristallographiques</b>	
Symétrie cristalline	Triclinique
Groupe d'espace	$\bar{1}$ P1
Paramètres de maille	a = 6,204(2) Å b = 7,427(1) Å c = 10,500(2) Å $\alpha = 100,26(2)^\circ$ $\beta = 103,72(2)^\circ$ $\gamma = 90,13(2)^\circ$
Volume	462,0 Å <sup>3</sup>
Unités formulaires par maille Z	2
Masse volumique	$\rho_{mes} = 8,64 \text{ g/cm}^3$ $\rho_{calc} = 8,60 \text{ g/cm}^3$
<b>Collecte des intensités</b>	
Synchrotron Brookhaven ligne 5BMD	
Radiation	$\lambda = 0,1602 \text{ Å}$
Domaine angulaire exploré en $\theta$	0,98 - 8,08
Espace réciproque exploré	$0 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 13, -18 \leq l \leq 17$
Nombre de réflexions indépendantes	4965
Nombre de réflexions uniques $I > 2\sigma(I)$	2973
Coefficient d'absorption $\mu$	$502 \text{ cm}^{-1}$
$R(F^2)_{int}$	0,021
Absorption	Pas de correction
Indices h, k, l des faces /dimensions par rapport au centre (mm)	$\bar{1} \ 0 \ 0 / 0,02$ $1 \ 0 \ 0 / 0,02$ $0 \ 1 \ 0 / 0,12$ $0 \ \bar{1} \ 0 / 0,12$ $0 \ 0 \ 1 / 0,02$ $0 \ 0 \ \bar{1} / 0,02$
<b>Affinement</b>	
Nombre de paramètres variables	87
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur F <sup>2</sup>
R(F)	0,0258(obs)/0,0463(total)
$R_w(F^2)$	0,0475(obs)/0,0515(total)
$w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (0,0P)^2 + 0,0P)$ with $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Correction d'extinction secondaire	Aucune
GOF	0,608(obs)/0,507(total)
Maximum, minimum de densité électronique	4,914, -3,107 e.Å <sup>-3</sup>

*Tableau II.12. : Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents de Pb<sub>4</sub>BiPO<sub>8</sub> obtenues aux longueurs d'onde 0,1602 Å et 0,7107 Å*

Atome	x	y	z	U <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Pb(1)	0,23884(5) <b>0,2386(2)</b>	0,03435(3) <b>0,0351(2)</b>	0,70342(3) <b>0,70334(9)</b>	0,01636(6) <b>0,0181(2)</b>
Pb(2)	0,23171(6) <b>0,2321(2)</b>	0,56446(3) <b>0,5641(2)</b>	0,70334(3) <b>0,70344(9)</b>	0,01857(6) <b>0,0187(2)</b>
Pb(3)	0,73273(5) <b>0,7330(2)</b>	-0,38147(3) <b>-0,3815(2)</b>	0,96587(3) <b>0,96585(9)</b>	0,01636(6) <b>0,0163(2)</b>
Pb(4)	0,73478(5) <b>0,7347(2)</b>	0,11568(3) <b>0,1154(2)</b>	0,96465(4) <b>0,9644(1)</b>	0,01978(7) <b>0,0199(3)</b>
Bi	0,30691(5) <b>0,3070(2)</b>	0,22647(3) <b>0,2268(2)</b>	0,40980(3) <b>0,4099(1)</b>	0,01642(5) <b>0,0164(2)</b>
P	0,7689(3) <b>0,768(2)</b>	0,2935(2) <b>0,2945(9)</b>	0,6818(2) <b>0,6821(7)</b>	0,0146(4) <b>0,018(2)</b>
O(1)	0,6488(9) <b>0,650(3)</b>	-0,6017(5) <b>-0,604(2)</b>	0,0790(5) <b>0,078(2)</b>	0,0121(8) <b>0,011(3)</b>
O(2)	0,6378(9) <b>0,645(3)</b>	-0,1083(6) <b>-0,106(3)</b>	0,0829(5) <b>0,085(2)</b>	0,0133(8) <b>0,016(3)</b>
O(3)	0,0346(10) <b>0,034(3)</b>	-0,1854(6) <b>-0,185(3)</b>	0,7425(6) <b>0,743(2)</b>	0,0205(10) <b>0,017(4)</b>
O(4)	0,0023(12) <b>0,001(4)</b>	0,3140(7) <b>0,306(3)</b>	0,7786(7) <b>0,777(2)</b>	0,0307(14) <b>0,029(4)</b>
O(5)	0,4936(12) <b>0,484(4)</b>	0,1838(7) <b>0,188(3)</b>	0,2560(7) <b>0,254(3)</b>	0,0300(13) <b>0,035(5)</b>
O(6)	0,2571(13) <b>0,263(4)</b>	0,5556(9) <b>0,563(4)</b>	0,3989(8) <b>0,400(3)</b>	0,037(2) <b>0,046(6)</b>
O(7)	0,7387(14) <b>0,735(4)</b>	0,1093(9) <b>0,111(4)</b>	0,5905(9) <b>0,590(3)</b>	0,042(2) <b>0,041(5)</b>
O(8)	0,5952(14) <b>0,588(4)</b>	0,3105(9) <b>0,308(3)</b>	0,7685(9) <b>0,768(2)</b>	0,043(2) <b>0,035(5)</b>



**Tableau II.13. :** Coefficient d'agitation thermique anisotropiques obtenus pour les deux longueurs d'onde 0,1602 Å et 0,7107 Å

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Pb(1)	0,0192(2)	0,01788(9)	0,0161(2)	0,00110(9)	0,0053(2)	-0,00240(9)
	<b>0,0204(5)</b>	<b>0,0176(5)</b>	<b>0,0162(4)</b>	<b>0,0015(4)</b>	<b>0,0056(4)</b>	<b>-0,0015(4)</b>
Pb(2)	0,0192(2)	0,01980(10)	0,0169(2)	0,00393(10)	0,0044(2)	0,00425(9)
	<b>0,0203(5)</b>	<b>0,0199(5)</b>	<b>0,0164(5)</b>	<b>0,0045(4)</b>	<b>0,0047(4)</b>	<b>0,0046(4)</b>
Pb(3)	0,0136(2)	0,01313(8)	0,0234(2)	0,00196(9)	0,0077(2)	0,00036(8)
	<b>0,0142(5)</b>	<b>0,0133(5)</b>	<b>0,0229(5)</b>	<b>0,0027(4)</b>	<b>0,0082(4)</b>	<b>0,0007(4)</b>
Pb(4)	0,0138(2)	0,01764(9)	0,0321(2)	0,00909(11)	0,0103(2)	0,00345(9)
	<b>0,0147(5)</b>	<b>0,0176(5)</b>	<b>0,0324(6)</b>	<b>0,0107(4)</b>	<b>0,0109(4)</b>	<b>0,0046(4)</b>
Bi	0,0144(2)	0,01669(9)	0,0186(2)	0,00291(9)	0,0051(1)	0,00131(9)
	<b>0,0163(5)</b>	<b>0,0168(5)</b>	<b>0,0163(4)</b>	<b>0,0037(3)</b>	<b>0,0037(3)</b>	<b>0,0018(4)</b>
P	0,0137(9)	0,0128(6)	0,0156(10)	0,0032(6)	0,0001(7)	-0,0008(6)
	<b>0,019(3)</b>	<b>0,013(3)</b>	<b>0,022(3)</b>	<b>0,004(3)</b>	<b>0,006(3)</b>	<b>-0,001(3)</b>

Les résultats obtenus sans correction d'absorption grâce à la faible longueur d'onde incidente sont donc de très bonne qualité.

#### II.3.5.4. Comparaison structurale avec la forme quadratique de PbO et Pb<sub>5</sub>SO<sub>8</sub>

Des relations structurales peuvent être mises en évidence entre Pb<sub>4</sub>BiPO<sub>8</sub>, la forme quadratique de PbO et Pb<sub>5</sub>SO<sub>8</sub>. Une comparaison entre les composés des systèmes binaires PbO-BiVO<sub>4</sub> et PbO-PbSO<sub>4</sub> a été faite [16] ; mais, Mizrahi n'avait alors pas réussi à résoudre la structure du composé Pb<sub>4</sub>BiVO<sub>8</sub>.

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la forme quadratique de PbO a une maille de paramètres :  $a=3,96(1)\text{\AA}$  et  $c=5,01(1)\text{\AA}$ . Le groupe d'espace est P4/nmm [40]. La structure se compose de feuillets d'oxygène compris entre des feuillets de plomb, le plomb étant au sommet d'une pyramide à base carrée (O<sub>4</sub>). Les liaisons Pb-O présentent toutes sensiblement la même longueur. Les feuillets de Pb-O-Pb se répètent suivant  $c$ .

De nombreux composés de formulations voisines de celle de Pb<sub>4</sub>BiPO<sub>8</sub>, ainsi que des solutions solides ont fait l'objet d'études : Pb<sub>5</sub>MO<sub>8</sub> (avec M : Cr [115, 116], Se [116], Mo [117] et S [118, 119] et Pb<sub>5</sub>(Cr<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>)O<sub>8</sub> [120]). Ces composés sont isotopes.

Pb<sub>5</sub>SO<sub>8</sub> apparaît lors du fonctionnement des batteries au plomb. Afin de comprendre et d'améliorer les propriétés de ces accumulateurs, de nombreuses recherches pour élucider cette structure ont été entreprises. Pendant des années la position des atomes d'oxygène n'a pu être déterminée. Récemment, Steele *et al.* [121] ont résolu la structure. La maille est monoclinique avec les paramètres suivants :  $a=7,297(1)\text{\AA}$ ,  $b=11,698(2)\text{\AA}$ ,  $c=11,498(2)\text{\AA}$  et  $\beta=90,93(1)^\circ$ . Le groupe d'espace est P2<sub>1</sub>/c, Z=4. Ce composé présente des similarités avec le PbO quadratique.

Les structures de Pb<sub>4</sub>BiPO<sub>8</sub> et Pb<sub>5</sub>SO<sub>8</sub> dérivent de celle de  $\alpha$ -PbO. Des chaînes ondulées de Pb-O sont présentes dans les trois structures. Dans PbO, ces chaînes sont parallèles à l'axe  $b$  et sont liées de telle sorte que les atomes de plomb de deux chaînes forment un prisme trigonal. Dans Pb<sub>4</sub>BiPO<sub>8</sub>, une chaîne de Pb-O est entourée par deux chaînes comportant alternativement du bismuth ou un tétraèdre PO<sub>4</sub> séparés à chaque fois par un atome de plomb ; cet ensemble forme un feuillet bidimensionnel grâce à deux liaisons faibles Bi-O à des distances de 3,10Å et 3,15Å. Dans Pb<sub>5</sub>SO<sub>8</sub>, le bismuth est alors remplacé par un atome de plomb, et le groupement PO<sub>4</sub> par SO<sub>4</sub>. Les chaînes sont parallèles à l'axe  $a$  et forment un prisme trigonal déformé à cause de la présence de larges groupements SO<sub>4</sub>. Une chaîne de Pb-O est entourée par deux chaînes comportant des groupements SO<sub>4</sub> séparés par trois plomb. Ces ensembles de chaînes sont liés bidimensionnellement par des liaisons Pb-O-Pb. Ceci est représenté sur la figure II.16.

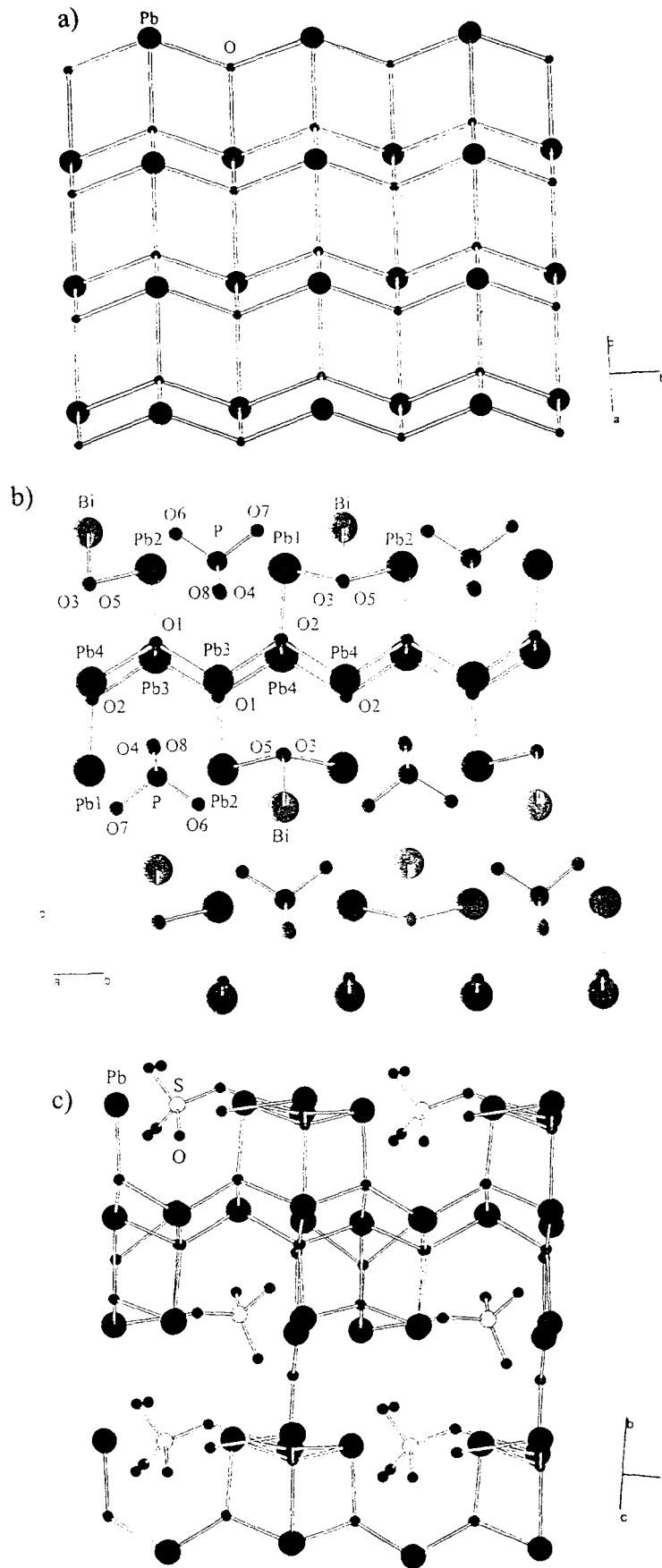


Figure II.16. : Motifs structuraux de a)  $PbO$  quadratique, b)  $Pb_4BiPO_8$  projeté dans le plan  $bc$ , et c)  $Pb_5SO_8$  projeté selon  $(011)$

La cohésion entre les feuillets décrits précédemment est réalisée dans  $PbO$  par des forces de Van der Waals donnant lieu à des faibles liaisons Pb-Pb. Dans  $Pb_5SO_8$ , les chaînes parallèles sont liées par des liaisons fortes O-Pb-O. Enfin, dans  $Pb_4BiPO_8$ , la cohésion entre les feuillets est assurée par une liaison forte O(3)-Bi-O(5). Ce sont ces différences entre les forces de liaison qui provoquent des disparités entre les structures de  $Pb_4BiPO_8$  et  $Pb_5SO_8$ . Les liens entre les feuillets (figure II.16.) sont représentés sur la figure II.17. pour les composés  $Pb_5SO_8$  et  $Pb_4BiPO_8$ .

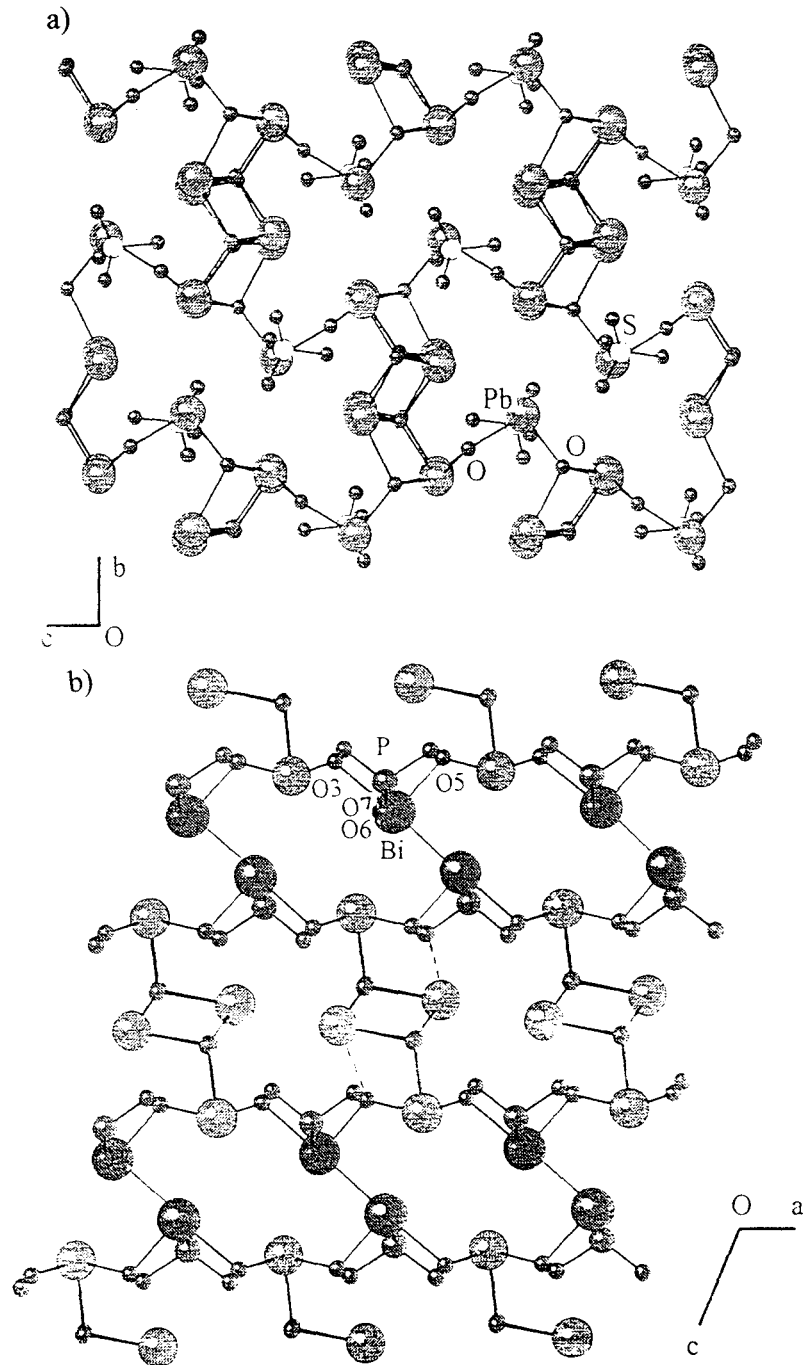


Figure II.17. : Liaisons entre les feuillets a) de  $Pb_5SO_8$ , et b)  $Pb_4BiPO_8$

## II.4. PbBiPO<sub>5</sub>

### II.4.1. Caractérisation cristallographique à température ambiante

Les clichés des composés PbBiPO<sub>5</sub> et PbBiVO<sub>5</sub> [24, 25], obtenus à température ambiante sur poudre, sont similaires ; ces deux composés sont isotypes. Le spectre de PbBiPO<sub>5</sub> a été enregistré à l'aide d'un diffractomètre automatique Siemens D5000. Toutes les réflexions sont indexées dans la maille triclinique proposée par Brixner *et al.* [24] pour PbBiVO<sub>5</sub> (tableau II.14). Les paramètres, affinés par la méthode des moindres carrés, sont reportés dans le tableau II.15.

Tableau II.15. : Paramètres de maille de PbBiPO<sub>5</sub> à température ambiante

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
PbBiVO <sub>5</sub> [24]	7,108(1)	7,280(1)	5,602(1)	111,78(1)	95,21(1)	108,72(1)
PbBiPO <sub>5</sub>	6,875(2)	7,120(2)	5,625(2)	109,96(1)	97,05(1)	109,78(1)

Les figures de mérite [98, 99] calculées sont les suivantes : F(30)=42,4 (0,0157 ; 45) et M(20)=30,4 (2,6011 ; 27).

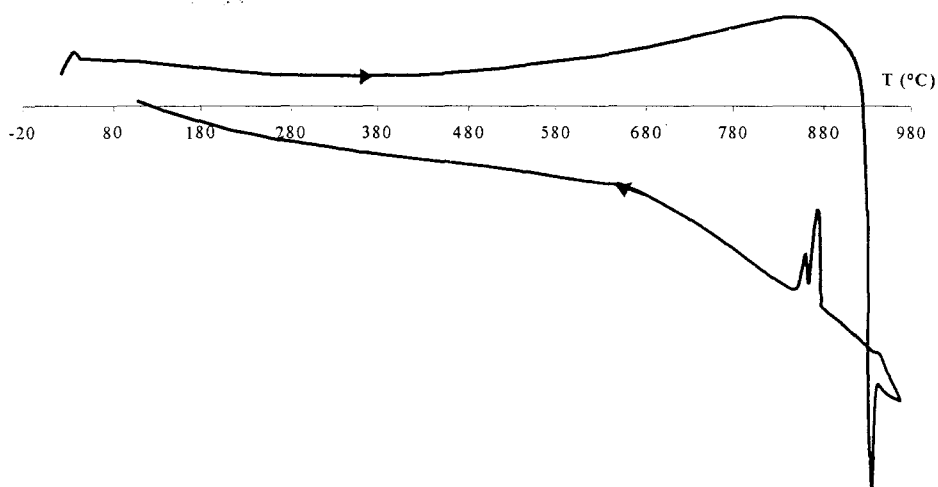
Tableau II.14. : Diagramme de diffraction X de  $PbBiPO_5$ 

h	k	l	d obs. (Å)	d calc. (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)	h	k	l	d obs. (Å)	d calc. (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)
1	0	0	6,227	6,228	34	1	-2	-1	2,462	2,462	9
0	1	0	6,108	6,106	24	1	-2	2	2,405	2,407	25
1	-1	0	5,675	5,671	31	1	2	0	2,383	2,383	12
0	0	1	5,074	5,081	6	1	-3	1	2,367	2,365	6
1	0	-1	4,575	4,577	5	2	-2	-1	2,338	2,341	< 1
1	-1	1	4,079	4,078	45	1	2	-2	2,283	2,285	3
1	1	0	3,674	3,673	53	3	-1	0	2,268	2,269	30
1	-1	-1	3,548	3,546	26	0	3	-1	2,233	2,232	6
1	0	1	3,508	3,507	13	1	-3	0	2,222	2,221	17
0	1	1	3,296	3,296	60	2	1	-2	2,194	2,194	3
1	-2	1	3,281	3,286	100	3	-1	-1	2,186	2,186	5
2	0	0	3,114	3,114	31	1	0	2	2,161	2,160	29
2	0	-1	3,039	3,039	75	2	-3	0	2,155	2,154	8
2	-1	-1	2,904	2,904	10	2	-1	-2	2,096	2,096	11
2	-2	0	2,837	2,835	90	3	0	0	2,076	2,076	9
0	1	-2	2,788	2,786	64	0	3	0	2,036	2,035	27
2	-1	1	2,746	2,745	44	1	3	-1	1,909	1,910	7
1	1	-2	2,651	2,649	9	2	-3	2	1,894	1,894	22
2	-2	1	2,639	2,638	10	1	2	1	1,874	1,875	16
1	0	-2	2,609	2,607	10	3	-3	1	1,859	1,859	3
0	2	-2	2,531	2,529	2	2	-3	-1	1,825	1,825	6

## II.4.2. Evolution thermique

### II.4.2.1. Analyse thermique différentielle

Lors du chauffage, figure II.18., l'analyse thermique différentielle de  $PbBiPO_5$  présente un pic endothermique à  $930^\circ C$ , correspondant à la fusion. Lors de la descente en température, deux pics sont observés à  $880$  et  $865^\circ C$ . Cette observation, ainsi que l'obtention après l'ATD d'un mélange contenant  $PbBiPO_5$ , montrent que la fusion s'avère être de nature non congruente. Aucune transition de phase n'est observée.



*Figure II.18. : ATD de  $PbBiPO_5$*

### II.4.2.2. Diffraction X en fonction de la température

Afin de s'assurer qu'aucune transition de phase ne se manifeste avant la fusion du composé, une étude par diffraction X en fonction de la température a été effectuée (figure II.19). Le cliché est réalisé entre  $20^\circ C$  et  $850^\circ C$  en 40h. Une transition de phase, du second ordre, avec modification importante du diffractogramme, apparaît à  $725^\circ C$ .  $PbBiPO_5$  présente

donc une variété haute température,  $\beta$ . Le passage de la forme basse température  $\alpha$  et celle haute température  $\beta$  de  $PbBiPO_5$  intervient à  $725^\circ C$ . Une transition du même type a lieu pour  $PbBiVO_5$  vers  $550^\circ C$  [26].

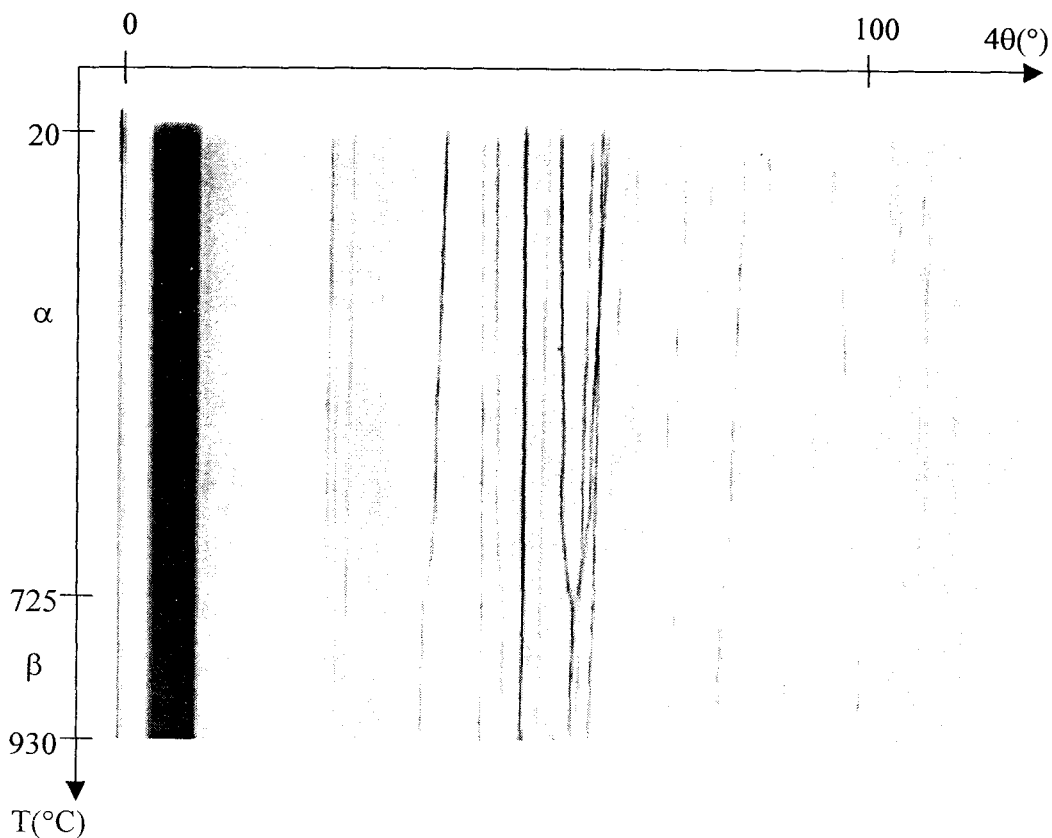


Figure II.19. : Thermodiffractogramme X de  $PbBiPO_5$

#### II.4.3. Caractérisation cristallographique en fonction de la température

A partir du thermodiffractogramme X, les réflexions ont été mesurées à plusieurs températures. Tenant compte de l'analogie entre  $PbBiPO_5$  et  $PbBiVO_5$ , les réflexions de  $PbBiPO_5$  ont été indexées sur la base de la maille triclinique de  $PbBiVO_5$  [24]. Les paramètres, affinés par la méthode des moindres carrés, sont reportés dans le tableau II.16. Leur évolution en fonction de la température est représentée sur la figure II.20.



Tableau II.16. : Evolution des paramètres de maille de PbBiPO<sub>5</sub> en fonction de la température

T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
20	6,874(5)	7,127(5)	5,617(4)	109,85(4)	96,90(4)	109,95(5)	234,47
124	6,889(5)	7,123(8)	5,621(4)	109,89(4)	96,69(3)	110,08(5)	234,95
228	6,912(5)	7,144(6)	5,634(4)	110,07(5)	96,32(4)	110,32(4)	236,60
331	6,914(5)	7,129(9)	5,636(4)	110,10(5)	96,05(4)	110,56(4)	236,05
435	6,938(5)	7,135(9)	5,641(5)	110,16(6)	95,82(4)	110,72(4)	237,12
539	6,951(3)	7,168(4)	5,631(3)	110,83(2)	94,55(3)	111,37(2)	237,06
643	6,971(5)	7,213(7)	5,628(4)	111,49(5)	93,01(4)	112,02(3)	238,12
746	6,981(4)	7,264(6)	5,610(4)	112,58(5)	90,11(4)	113,26(4)	237,34
800	6,966(5)	7,266(7)	5,603(5)	112,63(5)	90,21(5)	113,23(4)	236,47
850	6,975(5)	7,271(4)	5,607(3)	112,63(3)	90,17(3)	113,29(3)	237,01

L'évolution des paramètres de maille due à la transition  $\alpha$ -PbBiPO<sub>5</sub>  $\Rightarrow$   $\beta$ -PbBiPO<sub>5</sub> est bien visible. L'angle  $\beta$  passe alors brusquement à environ 90° pour les températures supérieures à celle de transition (725°C).

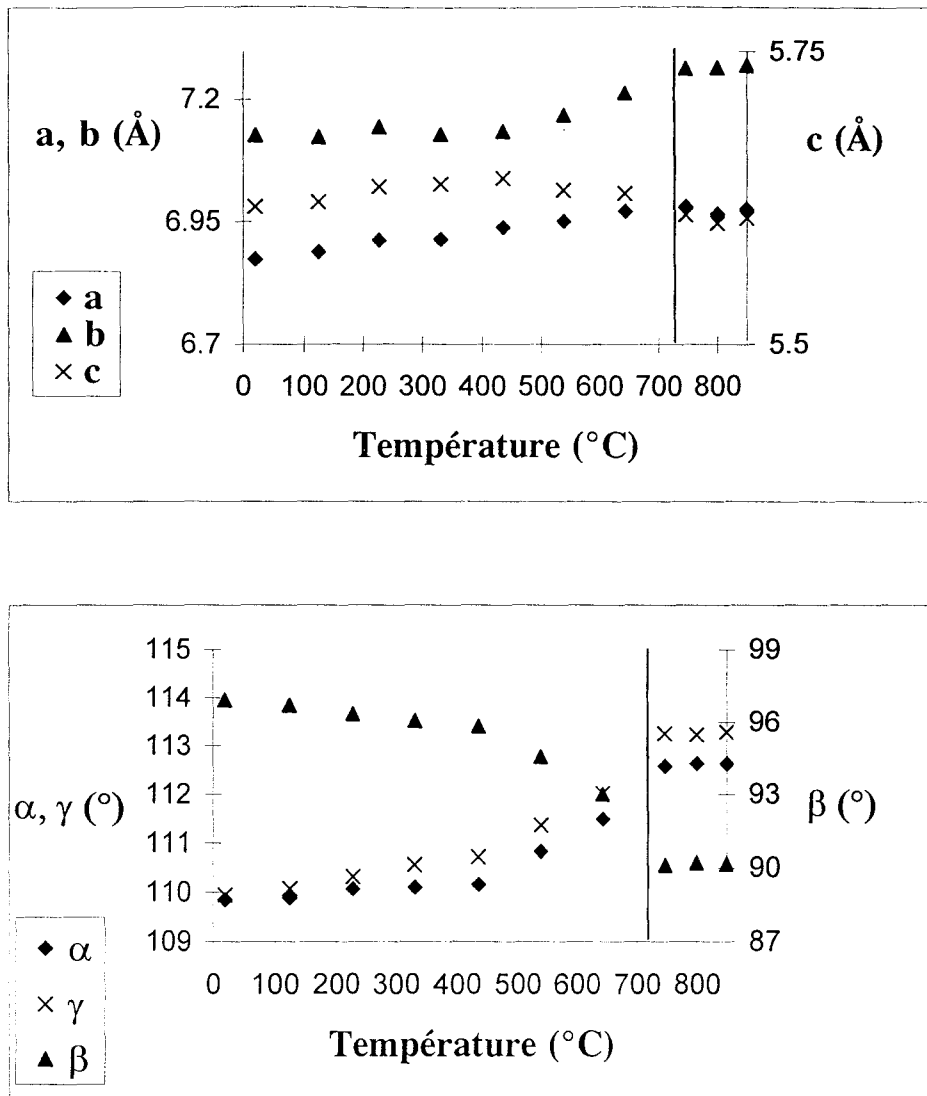


Figure II.20. : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température

Vannier [26] propose une maille monoclinique C pour la forme haute température de PbBiVO<sub>5</sub>. Les phases hautes température de PbBiVO<sub>5</sub> et PbBiPO<sub>5</sub> sont vraisemblablement isotypes ; les paramètres de maille de  $\beta$ -PbBiPO<sub>5</sub> sont donc affinés à différentes températures dans la maille monoclinique C par la méthode des moindres carrés (tableau II.17).

Tableau II.17. : Paramètres de maille de la forme haute température  $\beta$ -PbBiPO<sub>5</sub> affinés dans la maille monoclinique C

T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
746	13,428(7)	5,619(3)	6,984(5)	115,41(3)	475,98
800	13,41(1)	5,611(5)	6,969(7)	115,43(3)	473,57
850	13,42(1)	5,619(4)	6,977(6)	115,51(3)	474,82

Les matrices de transformation pour passer de la maille basse température à celle de haute température sont les suivantes :

Triclinique  $\Rightarrow$  Monoclinique

$$\begin{array}{c} \rightarrow \\ \text{am} \\ \rightarrow \\ \text{bm} \\ \rightarrow \\ \text{cm} \end{array} = \begin{array}{ccc} 0 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{array} \begin{array}{c} \rightarrow \\ \text{at} \\ \rightarrow \\ \text{bt} \\ \rightarrow \\ \text{ct} \end{array}$$

Monoclinique  $\Rightarrow$  Triclinique

$$\begin{array}{c} \rightarrow \\ \text{at} \\ \rightarrow \\ \text{bt} \\ \rightarrow \\ \text{ct} \end{array} = \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 1 \\ -1/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{array} \begin{array}{c} \rightarrow \\ \text{am} \\ \rightarrow \\ \text{bm} \\ \rightarrow \\ \text{cm} \end{array}$$

#### II.4.4. Spectrométrie de diffusion Raman

De même que pour Pb<sub>4</sub>BiPO<sub>8</sub>, le spectre de diffusion Raman (figure II.21.) montre deux bandes à 937 et 968 cm<sup>-1</sup> dans le domaine des fréquences des elongations symétriques et antisymétriques de l'ion PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et cinq composantes dans le domaine des déformations angulaires. Ici encore, l'étude Raman indique la présence d'édifices anioniques tétraédriques PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Les modes de réseau ne pourront être discernés des fréquences de Bi-O et Pb-O que par comparaison avec des composés homologues.

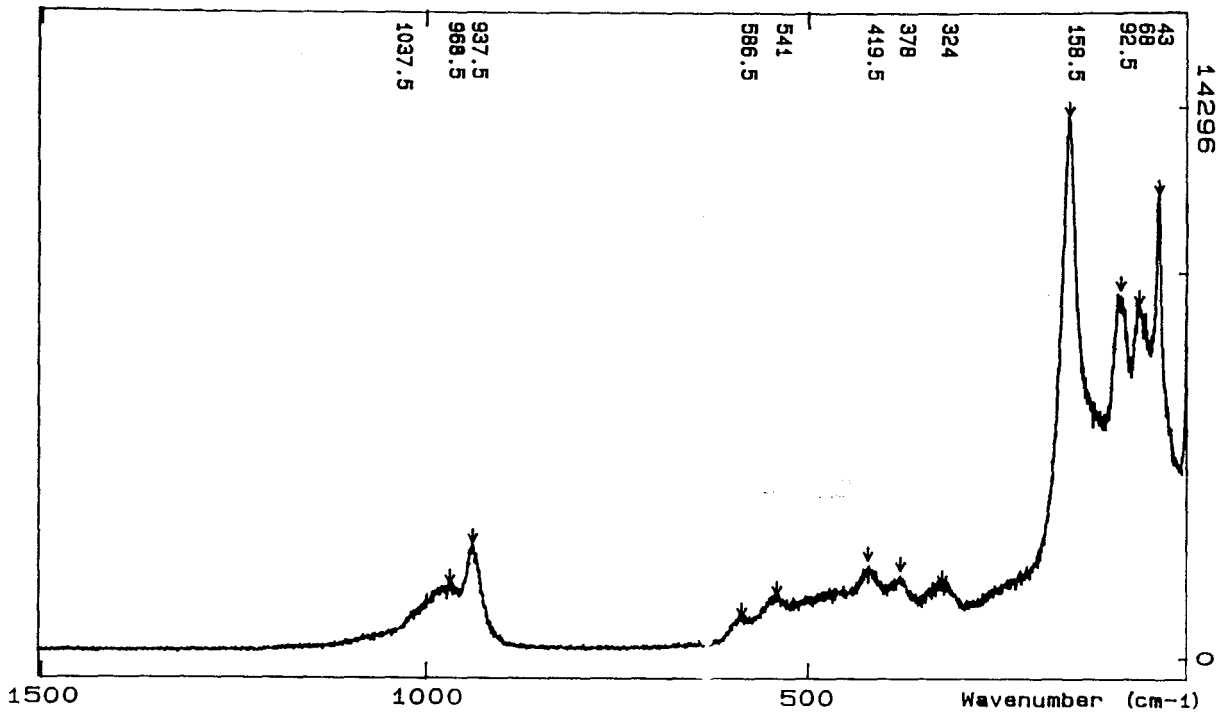


Figure II.21. : Spectre de diffusion Raman de  $PbBiPO_5$

#### II.4.5. Mesures de conductivité

Des mesures de conductivité ont été réalisées sur le composé  $PbBiPO_5$  entre 300 et 800°C. La figure II.22. représente le diagramme d'Arrhénius de la conductivité de  $PbBiPO_5$  lors du premier refroidissement et du deuxième cycle chauffage-refroidissement. Les courbes sont superposables.

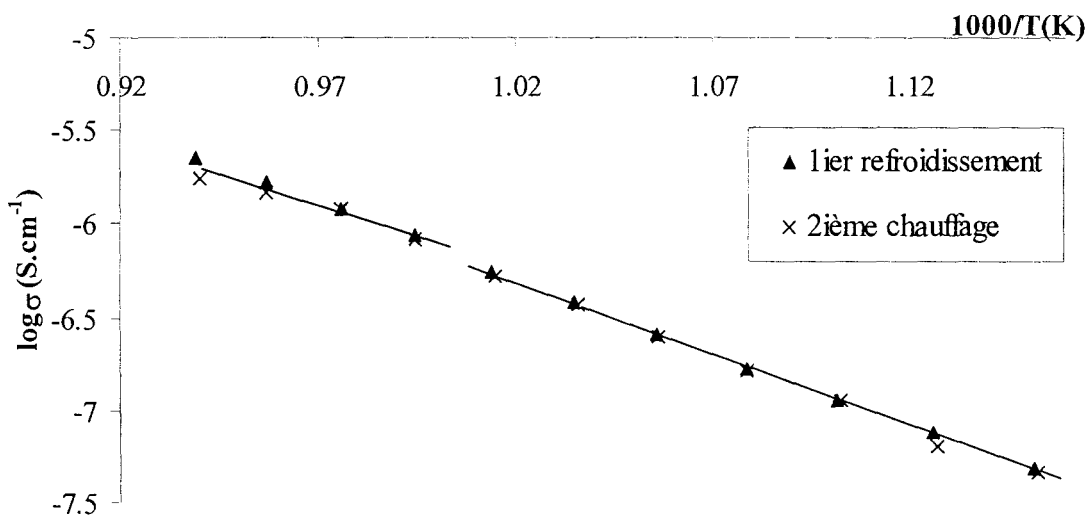


Figure II.22. : Evolution de la conductivité de  $PbBiPO_5$  en fonction de la température ; diagramme d'Arrhénius

La conductivité à 800°C est de  $2,5 \cdot 10^{-6} \text{S.cm}^{-1}$  ; l'énergie d'activation,  $E_a$ , est de 1,59eV. La transition de la forme  $\alpha$  vers la  $\beta$  se caractérise par une rupture de pente de très faible amplitude.

## **II.5. Conclusion**

Pb<sub>4</sub>BiPO<sub>8</sub> et PbBiPO<sub>5</sub> ont été mis en évidence et sont isotypes des vanadates isoformulaires.

La structure de Pb<sub>4</sub>BiPO<sub>8</sub> a été résolue sur monocristal dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$  et présente de nombreuses analogies avec la forme quadratique de PbO et Pb<sub>5</sub>SO<sub>8</sub>. L'étude du cristal, réalisée à l'aide d'une source de rayonnement synchrotron à une longueur d'onde courte (0,1602Å), permet de s'affranchir des corrections d'absorption habituellement requises en présence d'éléments tels que le plomb et le bismuth.

Le composé PbBiPO<sub>5</sub> présente une transition de phase à 725°C ; la maille triclinique observée à basse température devient alors monoclinique. Aucun cristal de bonne qualité n'a été obtenu par fusion et refroidissement lent de PbBiPO<sub>5</sub>. Un affinement structural sur poudre a été tenté à partir des données de la structure de PbBiVO<sub>5</sub> ; il n'a pas été couronné de succès.

## Chapitre III

Les composés  $\text{PbBi}_6\text{X}_4\text{O}_{20}$  et les compositions  $\text{Bi}_{6,67}\text{X}_4\text{O}_{20}$

avec  $\text{X} = \text{P}, \text{V}$  et  $\text{As}$

## **Introduction**

Au cours de l'exploration du système pseudo-binaire  $PbO-BiPO_4$  présentée au chapitre précédent, le composé défini  $PbBi_6P_4O_{20}$  apparaît dans toutes les compositions situées entre  $PbBiPO_5$  et  $BiPO_4$ . L'existence de cette phase a été décrite succinctement par Ketatni *et al.* [23] lors de l'étude de la phase haute température  $Bi_{6,67}P_4O_{20}$  et de ses composés isotypes de formule  $MBi_6P_4O_{20}$  ( $M=Sr^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}$ ) identifiés à température ambiante.

La substitution du phosphore par le vanadium et l'arsenic dans l'oxyphosphate  $PbBi_6P_4O_{20}$  conduit à l'obtention des homologues isotypes :  $PbBi_6V_4O_{20}$  et  $PbBi_6As_4O_{20}$ .

La structure du composé défini  $PbBi_6P_4O_{20}$  a été affinée sur poudre à l'aide des données de  $Bi_{6,67}P_4O_{20}$ .

Les compositions  $Bi_{6,67}X_4O_{20}$  avec  $X=As$  ou  $V$  ont été étudiées en fonction de la température afin de déterminer si celles-ci engendreraient des composés isotypes à  $Bi_{6,67}P_4O_{20}$  à haute température.

### **III.1. Composés de formule $PbBi_6X_4O_{20}$ , avec $X=P, V, As$**

#### **III.1.1. Synthèses**

##### **III.1.1.1. Synthèse du phosphate**

La synthèse du composé  $PbBi_6P_4O_{20}$  a été réalisée à partir d'un mélange stœchiométrique selon le mode opératoire décrit au chapitre II, partie II.1. Le traitement final est réalisé à 800°C pendant une semaine avec broyages intermédiaires.

##### **III.1.1.2. Synthèse du vanadate**

La synthèse du composé  $PbBi_6V_4O_{20}$  a été réalisée à partir de  $Bi_2O_3$ , préalablement décarbonaté à 600°C,  $PbO$ , traité à 600°C et  $V_2O_5$ . Les réactifs ont été pesés dans les proportions stœchiométriques requises et soigneusement broyés en mortier d'agate. Le premier traitement thermique est réalisé à 500°C. Après broyage, la température finale de traitement est de 800°C. Le mélange reste une semaine à cette température, et des broyages intermédiaires sont effectués.

##### **III.1.1.3. Synthèse de l'arséniate**

Cette synthèse nécessite quelques précautions afin d'éviter toute perte d'arsenic. Les réactifs de départ sont :  $Bi_2O_3$ ,  $PbO$  et  $BiAsO_4$ .  $BiAsO_4$  a été synthétisé par précipitation à partir de solutions de  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  (solubilisé en milieu acide nitrique) et de  $NH_4H_2AsO_4$  (solubilisé dans l'eau). Le mélange stœchiométrique des trois réactifs est placé dans une nacelle d'or couverte, il est alors chauffé très lentement à 400°C, 550°C, et 750°C avec des broyages intermédiaires. Après chaque traitement thermique la nacelle est pesée afin de contrôler une perte éventuelle de masse pouvant être imputée à la disparition d'une partie de l'arsenic.



### III.1.2. Caractérisation cristallographique à température ambiante

Un spectre de poudre est enregistré sur le diffractomètre automatique Siemens D5000, pour les trois composés, de 5 à 60°, par pas de 0,02° à une vitesse de 15s par pas. Toutes les réflexions sont indexées dans la maille triclinique proposée par Ketatni *et al.* [23] pour  $PbBi_6P_4O_{20}$  (tableau III.1.a, b et c). Les paramètres sont affinés par la méthode des moindres carrés et sont reportés dans le tableau III.2.

Tableau III.2. : Paramètres de maille des composés  $PbBi_6P_4O_{20}$ ,  $PbBi_6As_4O_{20}$  et  $PbBi_6V_4O_{20}$

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
$Bi_{6,67}P_4O_{20}$ <sup>[23]</sup>	9,195(15)	7,552(5)	6,933(4)	112,2(1)	93,9(1)	106,9(1)	418(1)
$PbBi_6P_4O_{20}$ <sup>[23]</sup>	9,226(2)	7,584(2)	6,995(2)	112,04(1)	93,45(1)	107,25(2)	425,1(3)
$PbBi_6P_4O_{20}$	9,231(2)	7,589(1)	6,996(1)	112,038(9)	93,429(9)	107,274(9)	426,6(2)
$PbBi_6As_4O_{20}$	9,387(1)	7,803(1)	7,113(1)	111,746(7)	94,316(7)	106,791(2)	454,2(2)
$PbBi_6V_4O_{20}$	9,369(1)	7,906(1)	7,163(1)	112,638(5)	94,023(5)	106,411(5)	460,8(2)

Les figures de mérite sont les suivantes [98, 99] :

\*  $F(30)=78,1(0,0094 ; 41)$  et  $M(20)=38,9(3,2523 ; 25)$  pour  $PbBi_6P_4O_{20}$

\*  $F(30)=84,7(0,0075 ; 47)$  et  $M(20)=43,4(3,2146 ; 32)$  pour  $PbBi_6As_4O_{20}$

\*  $F(29)=131,5(0,0044 ; 50)$  et  $M(20)=65,7(3,0905 ; 35)$  pour  $PbBi_6V_4O_{20}$

Le volume de la maille est d'autant plus petit que le rayon du cation  $X^{5+}$  est faible ( $r(P^{5+})=0,17\text{Å}$ ,  $r(As^{5+})=0,335\text{Å}$  et  $r(V^{5+})=0,353\text{Å}$ ). L'examen des oxyphosphates montre de plus qu'à taux d'occupation du sous réseau cationique plus faible correspond un volume de maille plus petit ( $Bi_{6,67}P_4O_{20}$ ). Dans ce cas, une influence de la taille du cation lourd peut également intervenir ( $rBi^{3+}=1,02\text{Å}$  ;  $rPb^{2+}=1,18\text{Å}$  en coordinence 6).

Tableau III.1.a. : Diffractogramme X de  $PbBi_6P_4O_{20}$

h	k	l	d obs. (Å)	d calc. (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)	h	k	l	d obs. (Å)	d calc. (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)
0	1	0	6,602	6,602	24	2	-2	2	2,624	2,623	11
1	-1	0	6,423	6,425	2	3	-2	1	2,618	2,616	3
0	0	1	6,362	6,362	10	1	-1	-2	2,597	2,597	4
0	1	-1	5,978	5,974	9	0	2	1	2,533	2,534	<1
1	0	-1	5,674	5,675	6	2	1	1	2,508	2,508	3
1	-1	1	5,244	5,246	5	0	1	2	2,492	2,492	2
1	0	1	4,709	4,708	8	3	1	-1	2,473	2,473	5
1	1	0	4,554	4,545	<1	3	0	1	2,452	2,453	2
2	0	0	4,326	4,324	10	2	-3	1	2,445	2,445	1
1	-1	-1	4,032	4,031	30	0	3	-1	2,409	2,409	16
2	0	-1	3,943	3,949	<1	1	-3	2	2,365	2,366	3
0	1	1	3,852	3,855	2	2	0	2	2,354	2,354	2
2	-1	1	3,743	3,743	14	1	-3	0	2,334	2,334	<1
1	-2	1	3,693	3,690	<1	0	1	-3	2,316	2,316	<1
0	2	-1	3,599	3,599	26	4	-1	0	2,303	2,303	5
1	-2	0	3,514	3,515	8	1	1	-3	2,290	2,290	2
0	1	-2	3,480	3,481	1	3	1	-2	2,254	2,253	6
0	2	0	3,301	3,301	11	1	2	1	2,235	2,234	13
2	0	1	3,293	3,292	25	3	-2	2	2,224	2,224	3
1	1	-2	3,264	3,263	100	1	-2	3	2,200	2,200	5
2	-2	1	3,220	3,221	61	3	-1	2	} 2,189	2,189	} 7
1	-1	2	3,195	3,197	6	1	-1	3		2,189	
1	1	1	3,168	3,166	3	1	2	-3	2,168	2,168	3
2	1	0	3,153	3,153	59	3	-3	0	2,142	2,142	16
3	-1	0	3,056	3,057	15	4	-1	1	2,124	2,124	11
1	-2	2	2,943	2,945	<1	1	3	-2	2,117	2,117	3
3	0	0	2,882	2,883	1	2	0	-3	2,069	2,069	7
3	0	-1	2,841	2,840	7	3	-3	2	2,036	2,036	1
1	0	2	2,815	2,814	28	3	1	1	2,020	2,020	4
1	2	0	2,781	2,781	6	3	2	-1	2,003	2,004	2
3	-1	-1	2,770	2,771	39	1	-3	3	1,999	1,999	12
1	2	-2	2,716	2,716	4	4	0	-2	1,975	1,974	5
1	-2	-1	2,693	2,693	37	3	2	-2	1,952	1,951	12
3	-2	0	2,678	2,677	2						

Tableau III.1.b. : Diffractogramme X de  $PbBi_6V_4O_{20}$

h	k	l	d obs. (Å)	d calc. (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)	h	k	l	d obs. (Å)	d calc. (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)
0	1	0	6,872	6,872	22	2	-3	1	2,529	2,528	2
1	-1	0	6,596	6,599	4	0	3	-1	2,521	2,521	19
0	0	1	6,478	6,475	15	3	0	1	2,490	2,490	3
0	1	-1	6,201	6,200	8	1	-3	2	2,457	2,457	3
1	0	-1	5,805	5,806	5	3	1	0	2,420	2,421	<1
1	-1	1	5,346	5,353	4	0	3	-2	2,412	2,412	3
1	0	1	4,776	4,775	15	2	0	2	2,388	2,388	9
2	0	0	4,401	4,401	18	0	1	-3	2,365	2,365	2
1	-1	-1	4,127	4,126	32	1	1	-3	2,346	2,347	4
2	0	-1	4,042	4,039	1	4	-1	0	2,337	2,336	6
0	1	1	3,950	3,952	4	3	1	-2	2,322	2,322	7
2	-1	1	3,790	3,791	6	1	2	1	2,301	2,301	12
0	2	-1	3,765	3,766	13	3	-2	2	2,259	2,258	3
1	-2	0	3,643	3,643	8	1	-2	3	2,252	2,252	2
0	2	0	3,436	3,436	18	1	2	-3	2,240	2,241	4
1	1	-2	3,363	3,363	100	1	-1	3	2,225	2,226	10
2	0	1	3,340	3,340	46	1	3	-2	2,214	2,214	5
2	-2	0	} 3,299	3,299	} 63	3	-3	0	2,200	2,200	18
2	-2	1		3,300		2,158	3				
2	1	0	3,244	3,244	85	4	-1	1	} 2,149	2,150	} 17
3	-1	0	3,101	3,101	21	4	-2	1		2,149	
1	-2	2	3,029	3,030	2	2	0	-3	2,114	2,114	6
3	0	0	2,934	2,934	7	3	2	-1	2,076	2,076	2
2	0	-2	} 2,903	2,903	} 7	2	-2	-2	} 2,063	2,063	} 17
3	0	-1		2,902		2,063					
1	2	0	2,888	2,889	10	3	2	-2	2,023	2,023	12
1	0	2	2,857	2,857	48	4	0	-2	2,020	2,020	5
3	-1	-1	2,822	2,822	61	1	0	3	2,005	2,005	6
1	-2	-1	} 2,772	2,772	} 52	2	-1	3	1,997	1,997	2
3	-1	1		2,772		1,973	} 6				
3	-2	0	2,730	2,730	4	2		2	1	1,973	1,973
2	-2	2	} 2,677	2,677	} 10	1	3	-3	1,964	1,965	3
2	-2	-1		2,677		1,961	1				
3	-2	1	2,661	2,661	2	2	-3	3	1,955	1,955	7
1	-1	-2	2,652	2,652	12	2	-4	2	1,913	1,913	3
2	1	1	2,564	2,564	6	4	-2	2	1,896	1,895	6
3	1	-1	2,546	2,546	8	2	-1	-3	1,891	1,891	20
0	1	2	2,544	2,543	9						

Tableau III.1.c. : Diffractogramme X de  $PbBi_6As_4O_{20}$

h	k	l	d obs. (Å)	d calc. (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)	h	k	l	d obs. (Å)	d calc. (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)
1	1	0	6,806	6,811	15	1	-3	2	2,420	2,420	4
1	-1	0	6,579	6,584	1	1	-3	0	2,407	2,406	1
0	0	1	6,471	6,467	5	2	0	2	2,382	2,382	3
0	1	-1	6,107	6,107	4	0	3	-2	2,372	2,372	3
1	0	-1	5,811	5,809	3	0	1	-3	2,351	2,352	2
1	-1	1	5,307	5,305	3	4	-1	0	2,340	2,340	4
1	0	1	4,766	4,765	5	2	2	0	2,334	2,334	2
2	-1	0	4,455	4,453	2	3	1	-2	2,312	2,311	3
2	0	0	4,397	4,398	4	0	2	-3	2,297	2,297	2
1	-1	-1	4,138	4,137	10	1	2	1	2,291	2,292	7
0	1	1	3,947	3,949	1	3	-2	2	2,245	2,246	4
2	-1	1	}3,775	3,777	} 6	1	-2	3	2,229	2,229	2
1	-2	1		3,776		2,227	4	-2	0	}2,226	} 2,225
0	2	-1	3,703	3,705	9	1	3	-1	2,214		
1	-2	0	3,620	3,620	8	3	-1	2	2,207	2,208	2
0	2	0	3,406	3,405	17	4	0	0	2,200	2,199	2
1	1	-2	3,336	3,337	100	3	-3	0	2,195	2,195	10
2	0	1	3,331	3,333	15	1	3	-2	2,180	2,180	3
2	-2	0	3,292	3,292	6	0	0	3	2,157	2,156	1
2	-2	1	3,274	3,274	69	4	-1	1	2,147	2,148	15
2	1	0	3,226	3,226	63	2	0	-3	2,114	2,114	3
3	-1	0	3,105	3,106	11	3	1	1	2,057	2,057	3
1	-2	2	2,992	2,991	1	2	-2	3	2,046	2,046	<1
3	0	0	2,933	2,932	2	1	-3	3	2,034	2,034	15
2	0	-2	}2,905	2,905	} 4	4	0	-2	2,021	2,021	3
3	0	-1		2,904		2,017	1	-3	-1	2,019	2,019
1	2	0	2,864	2,863	6	3	2	-2	2,004	2,005	13
1	0	2	2,852	2,851	31	1	0	3	2,001	2,001	4
3	-1	-1	2,833	2,833	51	4	1	-1	1,997	1,998	3
1	2	-2	2,788	2,789	4	2	-1	3	1,989	1,988	2
1	-2	-1	2,771	2,770	40	4	-1	-2	1,969	1,969	2
3	-2	0	2,732	2,731	3	2	2	1	1,964	1,964	3
1	-1	-2	2,658	2,657	4	4	-3	1	1,960	1,959	1
2	-2	2	2,653	2,653	11	1	3	-3	1,936	1,936	1
2	1	1	2,556	2,556	3	2	-3	3	1,933	1,933	6
0	1	2	2,544	2,544	3	1	-4	1	1,929	1,929	3
3	1	-1	2,534	2,534	8	2	-1	-3	1,895	1,895	14
2	-3	1	2,503	2,503	1	4	-2	2	1,889	1,889	6
0	3	-1	2,485	2,485	22						

### III.1.3. Etude en fonction de la température

\*  $PbBi_6P_4O_{20}$  :

L'analyse thermique différentielle réalisée de la température ambiante à  $960^\circ\text{C}$  ne révèle aucun effet thermique (figure III.1.).

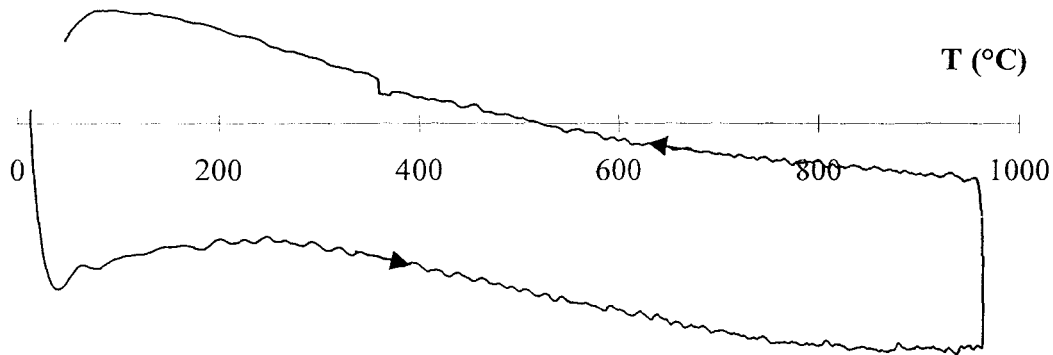


Figure III.1. : ATD de  $PbBi_6P_4O_{20}$

Un cliché de diffraction des rayons X en fonction de la température a été réalisé de  $20$  à  $920^\circ\text{C}$  en 45h afin de contrôler l'absence de transition de phase (figure III.2.). Seule la dilatation des paramètres de maille est décelée sur ce thermodiffractogramme.

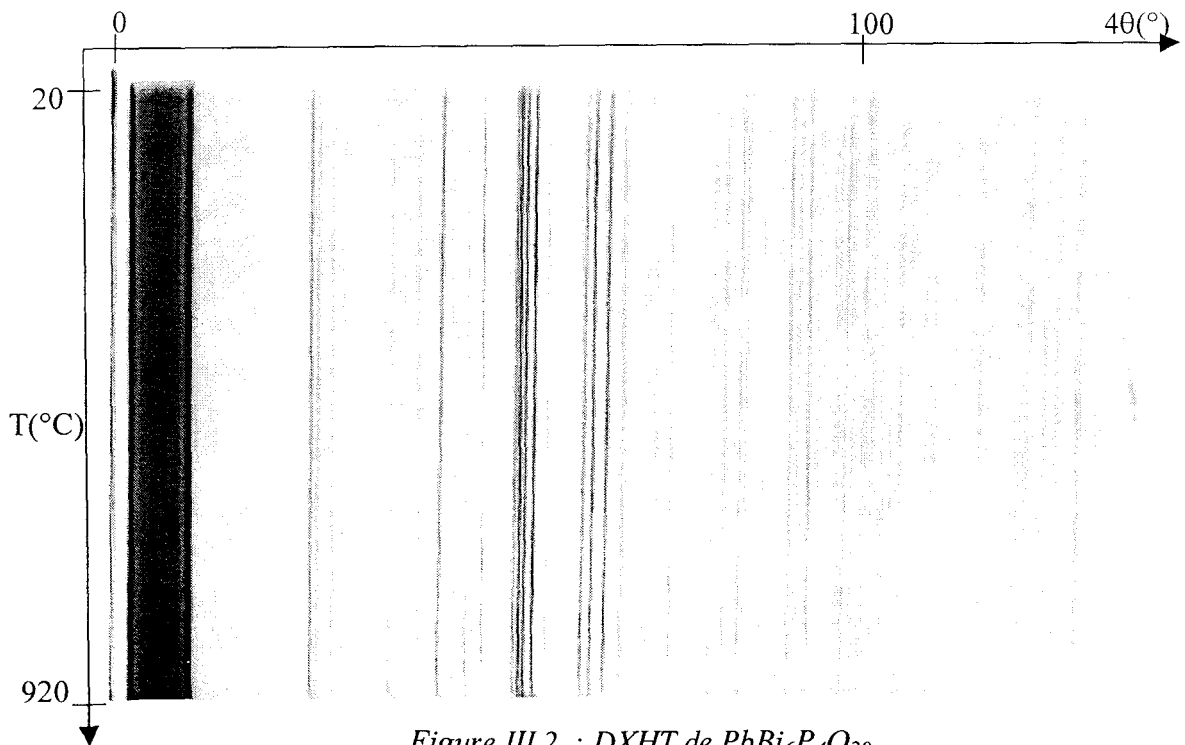


Figure III.2. : DXHT de  $PbBi_6P_4O_{20}$

\*  $PbBi_6V_4O_{20}$ :

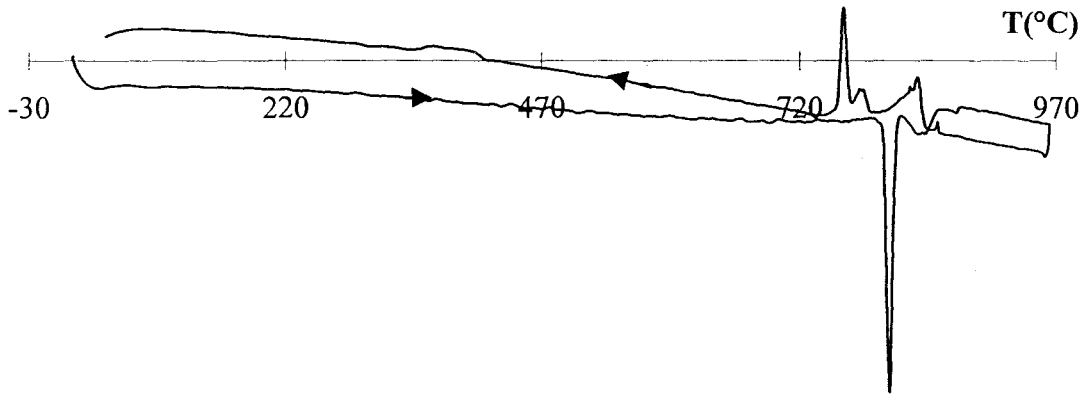


Figure III.3. : ATD de  $PbBi_6V_4O_{20}$

Ainsi que l'indiquent le pic dédoublé en ATD, la consistance du matériau en fin d'analyse et son cliché de diffraction X, la fusion intervient à  $810^\circ\text{C}$  et est de nature non congruente. A la fin de l'analyse, nous sommes en présence d'un mélange :  $BiVO_4$  +  $Bi_4V_2O_{11}$  + un produit non identifié qui doit certainement comporter du plomb. Un thermodiffractogramme, réalisé de  $20$  à  $800^\circ\text{C}$  en 30h, ne présente aucune modification significative.

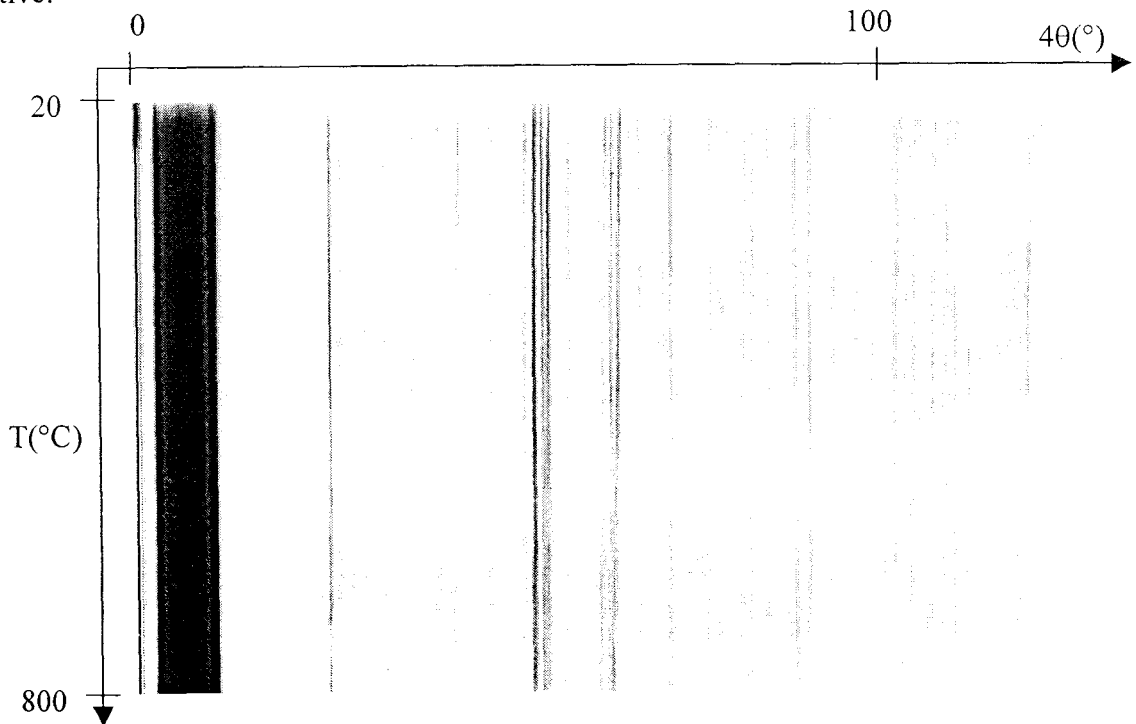


Figure III.4. : DXHT de  $PbBi_6V_4O_{20}$

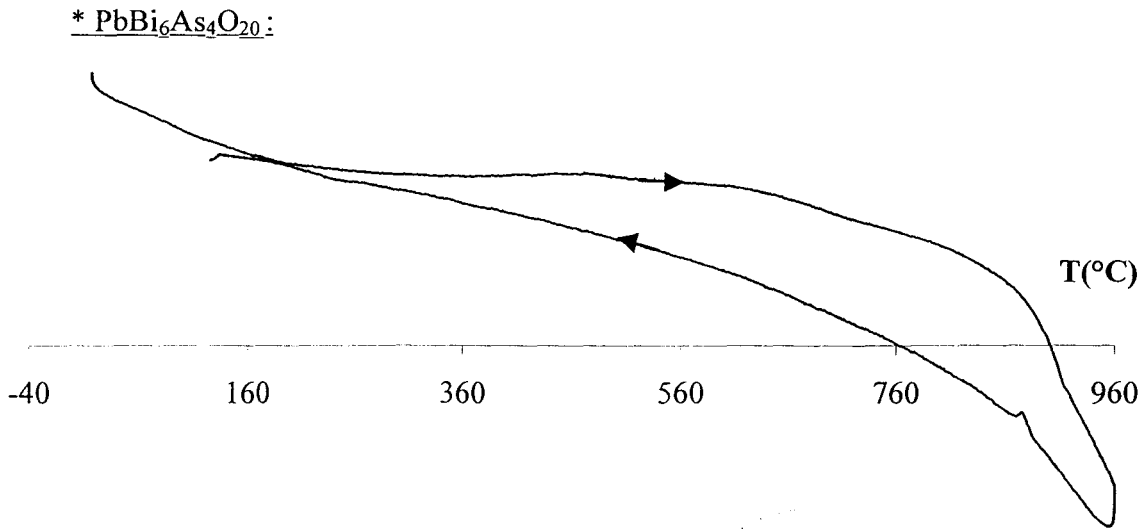


Figure III.5. : ATD de  $PbBi_6As_4O_{20}$

Le résidu après analyse montre que le produit a fondu. La fusion a lieu à  $915^\circ\text{C}$ . Ceci est confirmé par la DXHT, réalisée de 20 à  $960^\circ\text{C}$  en 45h. En dehors de la fusion (qui se caractérise par la disparition des raies), seule la dilatation des paramètres de maille est décelée sur ce thermodiffractogramme.

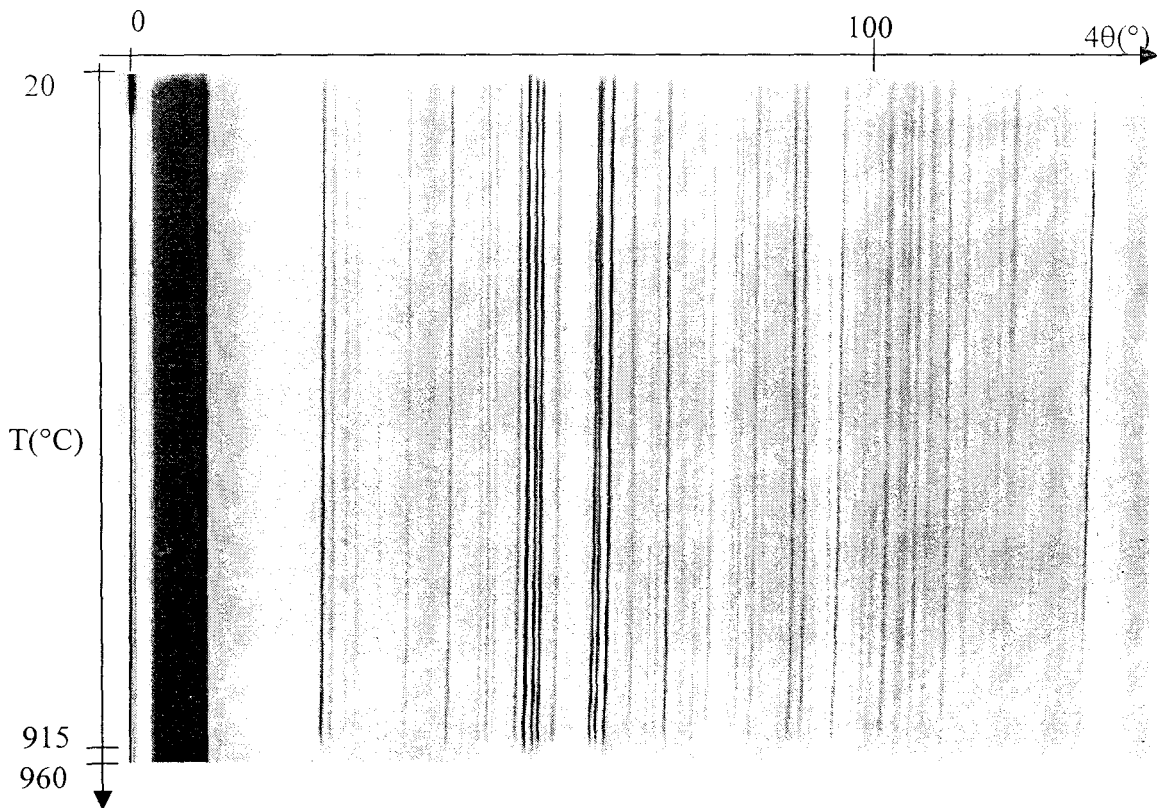


Figure III.6. : DXHT de  $PbBi_6As_4O_{20}$

### III.1.4. Mesures de conductivité

Des mesures de conductivité ont été réalisées sur les trois composés.

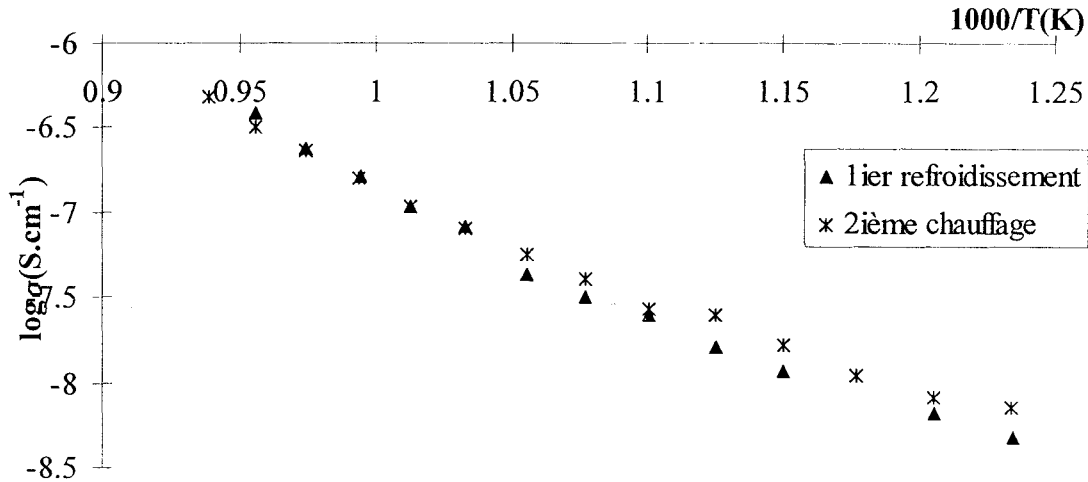


Figure III.7.a. : Evolution de la conductivité de  $PbBi_6P_4O_{20}$  en fonction de la température ; diagramme d'Arrhénius

La conductivité de  $PbBi_6P_4O_{20}$  est de  $5 \cdot 10^{-7} S.cm^{-1}$  à  $800^\circ C$  ; la valeur de l'énergie est de 1,51eV. Les valeurs de la conductivité vers les basses températures sont trop proches des limites de l'appareillage pour pouvoir être considérées. Les cercles correspondant au matériau sont en général mal définis et peuvent conduire à des valeurs s'écartant de la réalité.

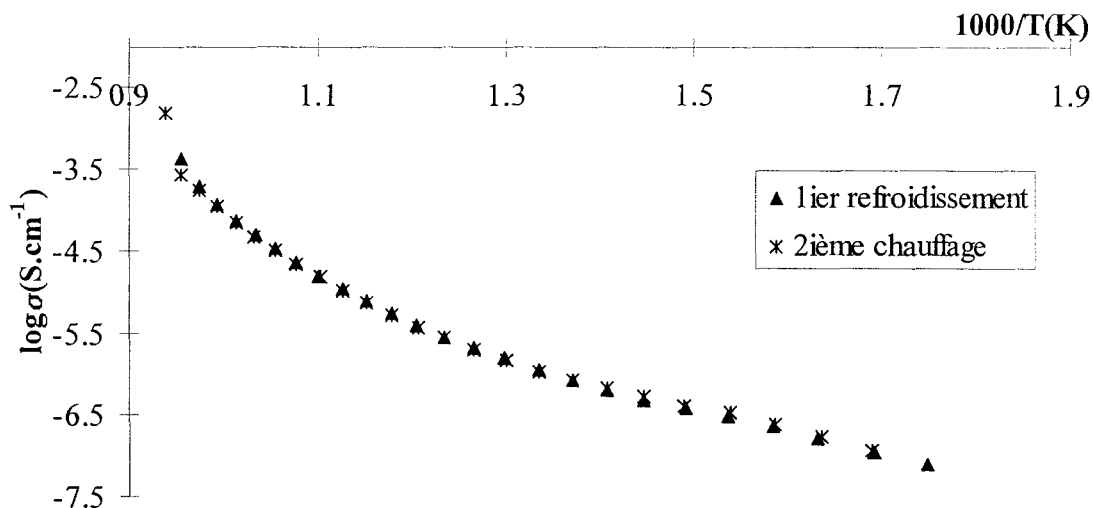


Figure III.7.b. : Evolution de la conductivité de  $PbBi_6V_4O_{20}$  en fonction de la température

La conductivité de  $PbBi_6V_4O_{20}$  est de  $4 \cdot 10^{-3} S.cm^{-1}$  à  $800^\circ C$  ; elle semble être activée lorsque la température se rapproche de la fusion.



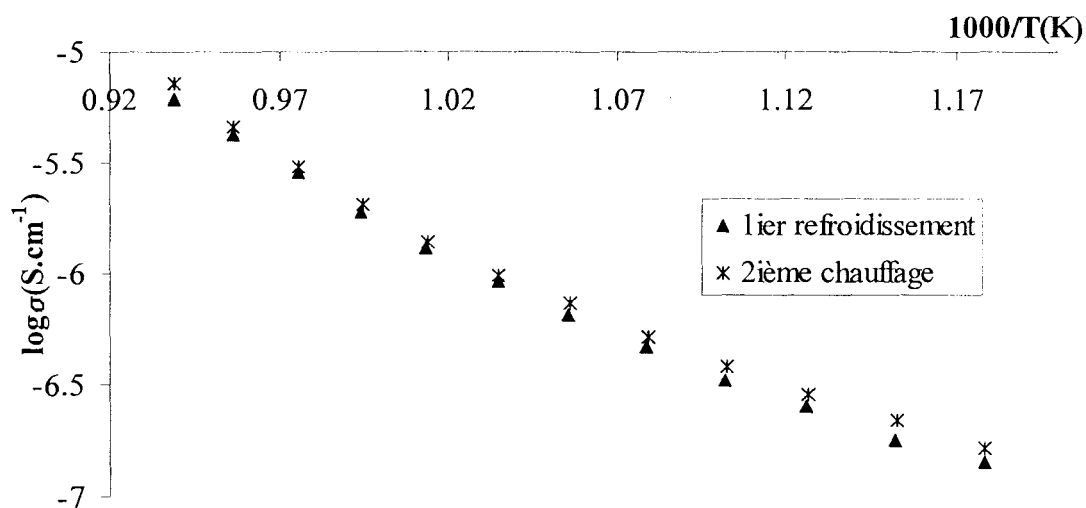


Figure III.7.c. : Evolution de la conductivité de  $PbBi_6As_4O_{20}$  en fonction de la température

La conductivité de  $PbBi_6As_4O_{20}$  est de  $6,3 \cdot 10^{-6} S \cdot cm^{-1}$  à  $800^\circ C$ .

Les trois composés ne présentent des propriétés de conduction appréciables qu'aux plus hautes températures. La meilleure conductivité constatée pour le vanadate peut s'expliquer par le fait que l'environnement de l'atome de vanadium est plus désordonné que celui du phosphore.

## III.2. Affinement structural sur poudre de $PbBi_6P_4O_{20}$

### III.2.1. Méthode et collecte des intensités

La méthode développée par Rietveld [122, 123, 124, 125] permettait à l'origine l'affinement de structures à partir de spectres de diffraction neutronique d'échantillons polycristallins. Cette méthode a été adaptée ensuite à la diffraction des rayons X et à la résolution structurale ab initio.

\* Collecte des intensités :

Un diagramme de diffraction X est enregistré sur le diffractomètre automatique SIEMENS D5000 de 10 à 129° (2 $\theta$ ), par pas de 0.03°, avec un temps d'intégration pour chaque point de mesure de 54s, soit 3968 points collectés.

\* Affinement de la structure :

L'affinement de la structure a été réalisé à l'aide du programme FULLPROF [126].

Dans un premier temps, on effectue un affinement de profil total, dit *pattern matching*, qui permet d'affiner les valeurs de certaines constantes décrivant l'allure générale du diagramme (position des raies, largeur à mi-hauteur et paramètres de forme des raies, bruit de fond,...). La fonction pseudo-voigt est utilisée pour représenter le profil des réflexions. Il s'agit d'une combinaison des fonctions de Lorentz et de Gauss. Ceci nécessite la connaissance des paramètres de maille et du groupe d'espace. Les paramètres de maille ont été affinés précédemment (partie III.1.2). Le groupe d'espace utilisé est celui correspondant à la structure isotype de  $Bi_{6,67}P_4O_{20}$  [23] :  $P\bar{1}$ . A l'issue de cette première étape, les facteurs d'accord sont acceptables :

$$\chi^2=2,01, R_p=0,0925, R_{wp}=0,113$$

Dans un second temps, les positions atomiques de  $Bi_{6,67}P_4O_{20}$  sont introduites, puis, celles-ci sont affinées. L'atome de plomb est introduit en site 1a avec un taux d'occupation entier. Il remplace alors du bismuth qui occupait ce même site avec un taux d'occupation de 2/3 dans  $Bi_{6,67}P_4O_{20}$ . Les facteurs d'agitation thermique sont affinés anisotropiquement dans le cas des atomes de bismuth et de plomb, et isotropiquement pour les atomes de phosphore et d'oxygène. L'affinement des facteurs de température isotropes des atomes d'oxygène a donné lieu à des résultats incorrects (B très grands ou négatifs). Nous avons donc utilisé un coefficient commun à l'ensemble de ces atomes, qui a été ensuite affiné. Les facteurs d'accord obtenus en fin d'affinement sont :

$$R_{wp}=0,117, R_p=0,094, R_F=0,0226, R_{Bragg}=0,0373 \text{ et } \chi^2=2,63.$$

La qualité de l'ajustement est également représentée par la superposition des diagrammes observé et calculé donné sur la figure III.8. Les principaux résultats de l'affinement structural par la méthode de Rietveld sont regroupés dans le tableau III.3.

Tableau III.3. : Détails de l'affinement du modèle structural de  $PbBi_6P_4O_{20}$  sur poudre

Groupe spatial	$P\bar{1}$	
Paramètres de maille	$a = 9,2309(2) \text{ \AA}$	
	$b = 7,5875(2) \text{ \AA}$	
	$c = 6,9978(2) \text{ \AA}$	
	$\alpha = 111,978(1)^\circ$	
	$\beta = 93,436(1)^\circ$	
	$\gamma = 107,291(1)^\circ$	
Volume	$V = 425,78(3) \text{ \AA}^3$	
Z	1	
Domaine angulaire ( $2\theta^\circ$ )	10 – 129	
Pas de mesure ( $2\theta^\circ$ )	0,03	
Temps de comptage (s)	54	
Nombre de réflexions	2855	
Nombre de paramètres affinés	92	
Décalage d'origine ( $2\theta^\circ$ )	0,0867(9)	
Fonction de profil	Pseudo-Voigt	$\eta=0,38(2)$
Paramètres de profil	$U = 0,090(4)$	
	$V = -0,040(3)$	
	$W = 0,0125(5)$	
$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2}$	11,7%	
$R_p = \frac{\sum_i  y_i - y_{ci} }{\sum_i y_i}$	9,40%	
$R_F = \frac{\sum \ F_{obs^*} - F_{calc}\ }{\sum  F_{obs^*} }$	2,26%	
$R_{Bragg} = \frac{\sum_k  I_k - I_k^{calc} }{\sum_k I_k}$	3,73%	
$\chi^2$	2,63	

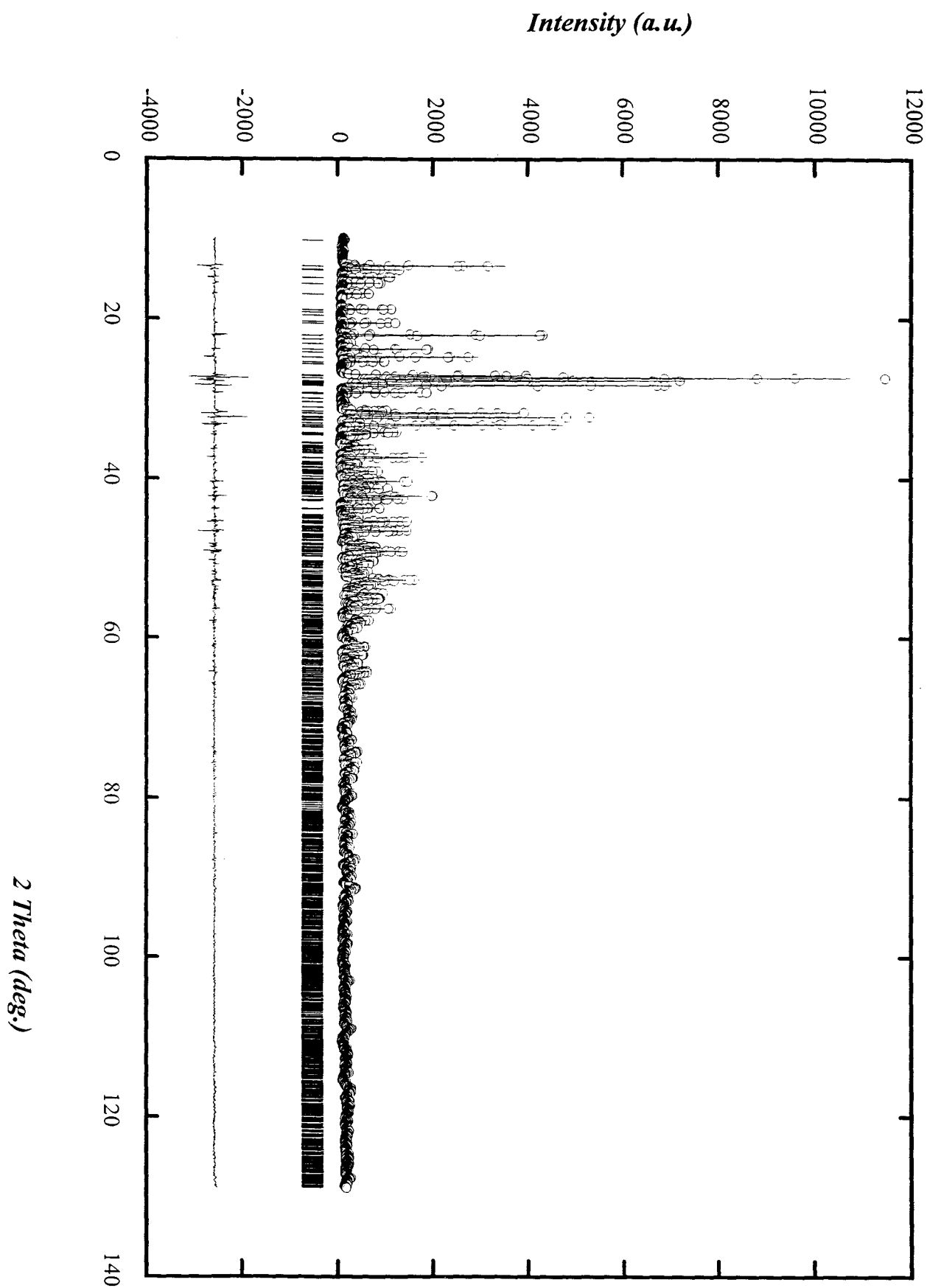


Figure III.8. : Diffractogrammes de  $PbBi_6P_4O_{20}$  : expérimental (○), calculé (-) et différence

Les coordonnées atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotropes ou équivalents sont reportés dans le tableau III.4. Les valeurs des positions atomiques de  $Bi_{6,67}P_4O_{20}$  données dans la littérature [23] y figurent en italique. Les coefficients d'agitation anisotropes des atomes de bismuth et de plomb sont regroupés dans le tableau III.5.

*Tableau III.5. : Facteurs d'agitation thermique anisotrope  $\cdot 10^4$*

Atome	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Bi(1)	14(5)	13(10)	21(10)	1(6)	2(7)	-19(8)
Bi(2)	46(6)	76(11)	58(10)	36(6)	28(7)	26(8)
Bi(3)	7(6)	87(12)	10(10)	17(7)	1(7)	13(9)
Pb	52(9)	41(16)	130(17)	-1(9)	-72(9)	-1(13)

Les positions atomiques de  $PbBi_6P_4O_{20}$  sont très proches de celles déterminées pour  $Bi_{6,67}P_4O_{20}$ . Le coefficient d'agitation thermique équivalent de l'atome de plomb est très inférieur à celui trouvé pour le bismuth lorsqu'il occupe la même position dans la structure de  $Bi_{6,67}P_4O_{20}$ . Cela peut s'expliquer par l'occupation totale du site 1a par l'atome de plomb, alors, que dans le cas de  $Bi_{6,67}P_4O_{20}$  cette même position était occupée aux deux tiers par un atome de bismuth.

Tableau III.4. : Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents de  $PbBi_6P_4O_{20}$  ( $Bi_{6,67}P_4O_{20}$  en italique)

Atome	Taux d'occupation	site	x	y	z	$B_{eq}^*$ ou $B$ (Å <sup>2</sup> )
Bi(1)	1	2i	0,3274(3)	0,3065(4)	0,8063(5)	0,49*
			<i>0,32601(6)</i>	<i>0,30422(8)</i>	<i>0,80927(7)</i>	<i>0,74(1)*</i>
Bi(2)	1	2i	0,0848(4)	0,7830(5)	0,4342(5)	1,12*
			<i>0,08525(7)</i>	<i>0,78550(9)</i>	<i>0,43436(9)</i>	<i>1,26(1)*</i>
Bi(3)	1	2i	0,5080(3)	0,1268(4)	0,3331(4)	0,65*
			<i>0,50979(6)</i>	<i>0,12976(8)</i>	<i>0,33518(7)</i>	<i>0,70(1)*</i>
Pb	1	1a	0	0	0	1,84*
<i>Bi(4)</i>	<i>2/3</i>		<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>3,44(6)*</i>
P(1)	1	2i	0,759(2)	0,273(3)	0,057(3)	1,1(4)
			<i>0,7614(4)</i>	<i>0,2674(5)</i>	<i>0,0513(5)</i>	<i>0,54(8)*</i>
P(2)	1	2i	0,743(2)	0,601(3)	0,652(3)	0,6(4)
			<i>0,7466(4)</i>	<i>0,6059(5)</i>	<i>0,6580(5)</i>	<i>0,63(8)*</i>
O(1)	1	2i	0,853(3)	0,167(5)	-0,124(5)	0,3(2)
			<i>0,855(2)</i>	<i>0,175(2)</i>	<i>-0,111(2)</i>	<i>1,2(1)</i>
O(2)	1	2i	0,716(3)	0,729(5)	0,865(5)	0,3(2)
			<i>0,730(2)</i>	<i>0,752(2)</i>	<i>0,877(2)</i>	<i>1,2(1)</i>
O(3)	1	2i	0,766(3)	0,193(4)	0,211(5)	0,3(2)
			<i>0,762(2)</i>	<i>0,182(2)</i>	<i>0,223(2)</i>	<i>0,9(1)</i>
O(4)	1	2i	0,905(3)	0,894(5)	0,303(5)	0,3(2)
			<i>0,899(1)</i>	<i>0,908(2)</i>	<i>0,318(2)</i>	<i>0,8(1)</i>
O(5)	1	2i	0,688(3)	0,389(5)	0,636(5)	0,3(2)
			<i>0,691(2)</i>	<i>0,389(2)</i>	<i>0,640(2)</i>	<i>1,1(1)</i>
O(6)	1	2i	0,924(3)	0,665(5)	0,651(5)	0,3(2)
			<i>0,920(2)</i>	<i>0,682(2)</i>	<i>0,654(2)</i>	<i>1,4(1)</i>
O(7)	1	2i	0,636(3)	0,973(5)	0,434(5)	0,3(2)
			<i>0,635(1)</i>	<i>0,970(2)</i>	<i>0,447(2)</i>	<i>0,6(1)</i>
O(8)	1	2i	0,648(3)	0,601(5)	0,466(5)	0,3(2)
			<i>0,649(2)</i>	<i>0,621(2)</i>	<i>0,478(2)</i>	<i>1,0(1)</i>
O(9)	1	2i	0,604(4)	0,219(5)	-0,045(5)	0,3(2)
			<i>0,589(2)</i>	<i>0,206(2)</i>	<i>-0,051(2)</i>	<i>1,1(1)</i>
O(10)	1	2i	0,835(4)	0,509(5)	0,138(5)	0,3(2)
			<i>0,837(7)</i>	<i>0,503(2)</i>	<i>0,149(2)</i>	<i>1,0(1)</i>

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{j a_i . a_j}$$

### III.2.2. Description de la structure

Les valeurs des valences des liaisons ont été calculées [105] et sont regroupées avec les distances et angles interatomiques dans le tableau III.6. Les atomes de bismuth Bi(1), Bi(2) et Bi(3) ont des sommes de valences de liaison de 3,21, 2,68 et 2,82. Celle de Bi(2) est un peu faible ; en revanche, celle de l'atome de plomb est un peu plus élevée (2,38) que la valeur théorique attendue. Les sommes des valences de liaisons des atomes de phosphore sont de 5,33 et 5 ; elles correspondent mieux à la valeur attendue de 5.

La position des paires libres a été calculée à l'aide du programme HYBRIDE [108] et ces résultats sont reportés dans le tableau III.7. Ces doublets non liants sont représentés sur la figure III.9. excepté celui appartenant à l'atome de plomb dont la position ne peut être déterminée.

*Tableau III.7. : Positions des paires libres  $6s^2$  de  $PbBi_6P_4O_{20}$*

Atome X	x	y	z	dX- $6s^2$ (Å)
Bi(1)	0,3761	0,2954	0,8246	0,4988
Bi(2)	0,1013	0,7640	0,4392	0,2474
Bi(3)	0,4709	0,1772	0,3004	0,6704
Pb	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,00002</b>

L'environnement de l'atome de bismuth Bi(1) (figure III.9.) est composé de 7 oxygènes O(2), O(4), O(7), O(8), O(10) et 2O(9) ; ces deux derniers étant à des distances nettement plus grandes ( $>3\text{Å}$ ). O(4), O(7), O(8) et O(10) forment une pyramide déformée avec l'atome de bismuth situé en son sommet. L'atome O(2) se situe du côté opposé de la pyramide par rapport au bismuth ; il est déplacé par rapport à la verticale passant par le sommet de la pyramide. Ce déplacement s'explique lorsque l'on inclut la paire libre  $6s^2$  dans l'environnement de Bi(1). Celle-ci repousse l'atome O(2).

Tableau III.6. : Distances (Å) et angles (°) interatomiques ; valences des liaisons (s)

	d	s		d	s
Bi(1)-O(2) <sup>ii</sup> <sub>112</sub>	2,46(5)	0,37	Bi(2)-O(1) <sup>ii</sup> <sub>110</sub>	2,41(5)	0,43
Bi(1)-O(4) <sup>ii</sup> <sub>111</sub>	2,12(3)	0,93	Bi(2)-O(3) <sup>ii</sup> <sub>111</sub>	2,68(4)	0,21
Bi(1)-O(7) <sup>ii</sup> <sub>111</sub>	2,29(4)	0,59	Bi(2)-O(4) <sup>-</sup> <sub>100</sub>	2,35(4)	0,50
Bi(1)-O(8) <sup>ii</sup> <sub>111</sub>	2,27(4)	0,62	Bi(2)-O(4) <sup>ii</sup> <sub>121</sub>	2,42(3)	0,41
Bi(1)-O(9) <sub>001</sub>	3,04(4)	0,08	Bi(2)-O(5) <sup>ii</sup> <sub>111</sub>	2,76(4)	0,17
Bi(1)-O(9) <sup>ii</sup> <sub>111</sub>	3,19(3)	0,05	Bi(2)-O(6) <sup>-</sup> <sub>100</sub>	2,41(4)	0,43
Bi(1)-O(10) <sup>ii</sup> <sub>111</sub>	2,30(5)	0,57	Bi(2)-O(6) <sup>ii</sup> <sub>111</sub>	3,20(4)	0,05
		<b>3,21</b>	Bi(2)-O(7) <sup>ii</sup> <sub>121</sub>	2,55(3)	0,29
			Bi(2)-O(10) <sup>-</sup> <sub>100</sub>	2,70(3)	0,19
					<b>2,68</b>
Bi(3)-O(1) <sup>ii</sup> <sub>100</sub>	3,28(3)	0,04	Pb-O(1) <sup>-</sup> <sub>100</sub>	2,43(5)	0,42
Bi(3)-O(2) <sup>ii</sup> <sub>111</sub>	3,09(5)	0,07	Pb-O(1) <sup>ii</sup> <sub>100</sub>	2,43(5)	0,42
Bi(3)-O(3)	2,55(4)	0,29	Pb-O(2) <sup>-</sup> <sub>111</sub>	2,65(3)	0,23
Bi(3)-O(5)	2,38(3)	0,46	Pb-O(2) <sup>ii</sup> <sub>111</sub>	2,65(3)	0,23
Bi(3)-O(7) <sub>010</sub>	2,14(5)	0,88	Pb-O(3) <sub>100</sub>	3,10(4)	0,07
Bi(3)-O(7) <sup>ii</sup> <sub>111</sub>	2,35(4)	0,49	Pb-O(3) <sup>ii</sup> <sub>100</sub>	3,10(4)	0,07
Bi(3)-O(8)	3,17(4)	0,05	Pb-O(4) <sup>-</sup> <sub>110</sub>	2,64(4)	0,24
Bi(3)-O(8) <sup>ii</sup> <sub>111</sub>	2,86(4)	0,13	Pb-O(4) <sup>ii</sup> <sub>110</sub>	2,64(4)	0,24
Bi(3)-O(9)	3,09(4)	0,07	Pb-O(6) <sup>-</sup> <sub>111</sub>	2,65(4)	0,23
Bi(3)-O(9) <sup>ii</sup> <sub>100</sub>	2,49(3)	0,34	Pb-O(6) <sup>ii</sup> <sub>111</sub>	2,65(4)	0,23
		<b>2,82</b>			<b>2,38</b>
P(1)-O(1)	1,67(4)	0,87	P(2)-O(2)	1,53(4)	1,27
P(1)-O(3)	1,43(5)	1,66	P(2)-O(5)	1,49(5)	1,41
P(1)-O(9)	1,43(4)	1,66	P(2)-O(6)	1,60(4)	1,05
P(1)-O(10)	1,57(5)	1,14	P(2)-O(8)	1,53(5)	1,27
		<b>5,33</b>			<b>5,00</b>
	angle			angle	
O(1)-P(1)-O(3)	106(5)		O(2)-P(2)-O(5)	105(4)	
O(1)-P(1)-O(9)	108(5)		O(2)-P(2)-O(6)	110(5)	
O(1)-P(1)-O(10)	108(4)		O(2)-P(2)-O(8)	114(5)	
O(3)-P(1)-O(9)	112(5)		O(5)-P(2)-O(6)	108(4)	
O(3)-P(1)-O(10)	116(6)		O(5)-P(2)-O(8)	107(5)	
O(9)-P(1)-O(10)	107(4)		O(6)-P(2)-O(8)	113(5)	

Carte de symétrie : ii : -x, -y, -z



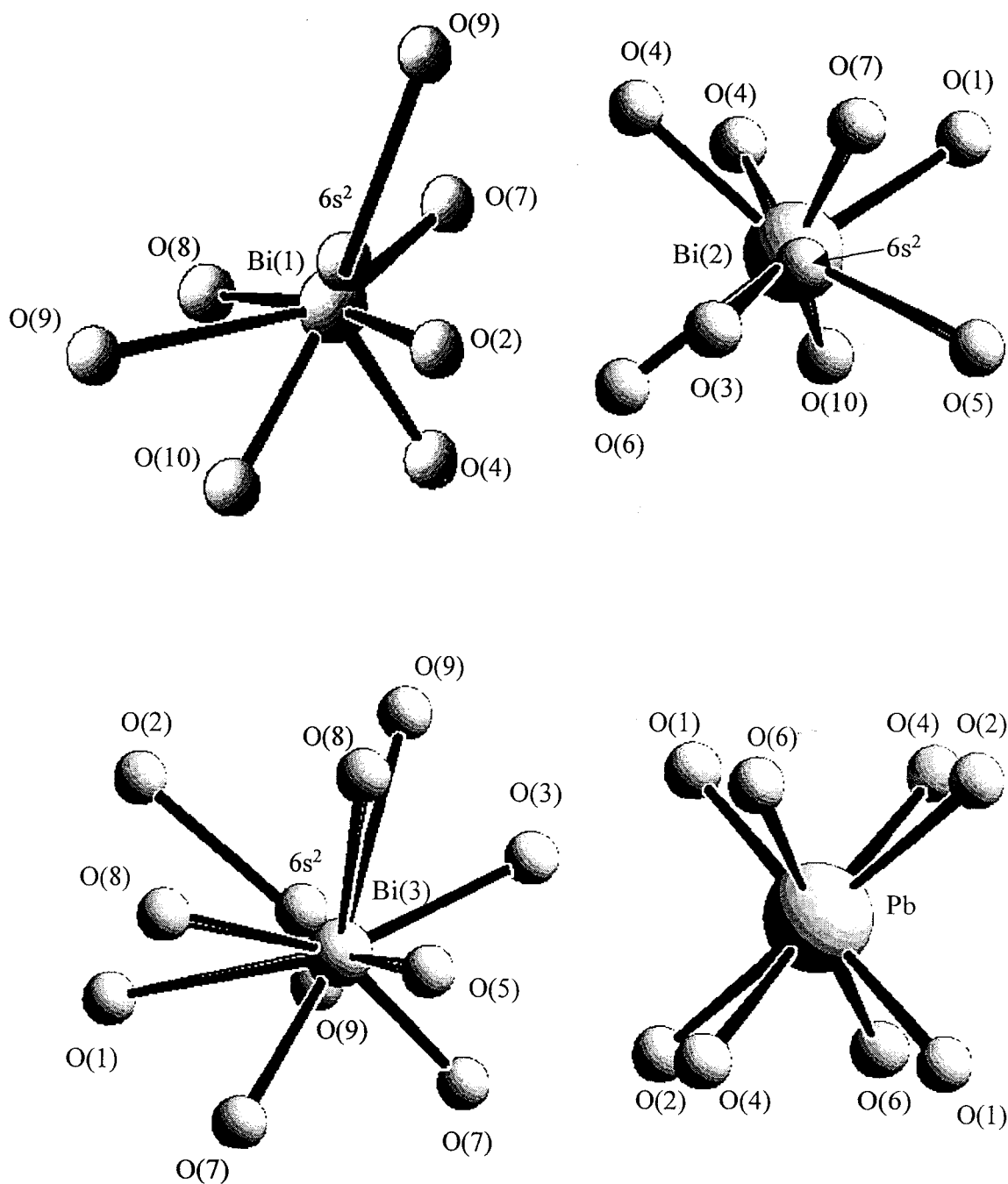


Figure III.9. : Environnement oxygéné des atomes de bismuth et de plomb

L'atome de bismuth Bi(2) (figure III.9.) est entouré par huit atomes d'oxygène à des distances inférieures à  $3\text{\AA}$ . Les atomes O(1), 2O(4) et O(7) forment avec Bi(2) une pyramide à base carrée presque régulière. Les atomes O(3), O(5), O(6) et O(10) forment aussi une pyramide avec l'atome de bismuth qui occupe son sommet. Cette pyramide a une base quadrilatérale plus éloignée du carré. Les angles entre les atomes d'oxygènes sont présentés

dans le tableau III.8. Ces deux pyramides sont en anti l'une par rapport à l'autre. La position de la paire libre a pu être définie ; elle est à une distance un peu courte de l'atome de bismuth. L'environnement de cet atome de bismuth est assez symétrique ce qui explique la proximité de la paire libre. Celle-ci se situe du côté des atomes d'oxygènes assez éloignés de Bi(2) : O(3), O(5).

*Tableau III.8. : Angles (°) entre les atomes d'oxygènes des pyramides*

Pyramide Bi(2), O(1), 2O(4), O(7)		Pyramide Bi(2), O(3), O(5), O(6), O(10)	
O(4) <sup>ī</sup> <sub>00</sub> -O(4) <sup>ii</sup> <sub>121</sub> -O(7) <sup>ii</sup> <sub>121</sub>	96(2)	O(3) <sup>ii</sup> <sub>111</sub> -O(6) <sup>ī</sup> <sub>00</sub> -O(10) <sup>ī</sup> <sub>00</sub>	112(3)
O(4) <sup>ī</sup> <sub>00</sub> -O(1) <sup>ii</sup> <sub>110</sub> -O(7) <sup>ii</sup> <sub>121</sub>	91(1)	O(3) <sup>ii</sup> <sub>111</sub> -O(5) <sup>ii</sup> <sub>111</sub> -O(10) <sup>ī</sup> <sub>00</sub>	83(2)
O(4) <sup>ii</sup> <sub>121</sub> -O(7) <sup>ii</sup> <sub>121</sub> -O(1) <sup>ii</sup> <sub>110</sub>	81(2)	O(5) <sup>ii</sup> <sub>111</sub> -O(10) <sup>ī</sup> <sub>00</sub> -O(6) <sup>ī</sup> <sub>00</sub>	66(1)
O(4) <sup>ii</sup> <sub>121</sub> -O(4) <sup>ī</sup> <sub>00</sub> -O(1) <sup>ii</sup> <sub>110</sub>	91(2)	O(5) <sup>ii</sup> <sub>111</sub> -O(3) <sup>ii</sup> <sub>111</sub> -O(6) <sup>ī</sup> <sub>00</sub>	96(2)

ii : -x, -y, -z

L'atome Bi(3) (figure III.9.) est entouré par six atomes d'oxygènes à des distances courtes : O(3), O(5), O(7), O(7), O(8) et O(9). Ils forment un octaèdre déformé. La paire libre se situe du côté des atomes d'oxygènes les plus éloignés de l'atome de bismuth. La distance de cette paire libre à l'atome Bi(3) est tout à fait correcte.

L'atome de plomb (figure III.9.) présente un environnement oxygéné très symétrique. Il y a huit atomes d'oxygènes situés à des distances inférieures à 3Å : les deux atomes O(1) sont à une distance de 2,43(5)Å de l'atome de plomb, alors que les autres : 2O(2), 2O(4) et 2O(6) sont à environ 2,65Å. Ces huit atomes forment un cube très légèrement distordu. Cet environnement très symétrique ne permet pas la localisation de la paire libre. On peut supposer que celle-ci est répartie de façon diffuse autour de l'atome de plomb.

Les atomes de phosphore présentent un environnement tétraédrique que l'on peut estimer régulier en considérant les erreurs sur les valeurs obtenues (tableau III.6.).

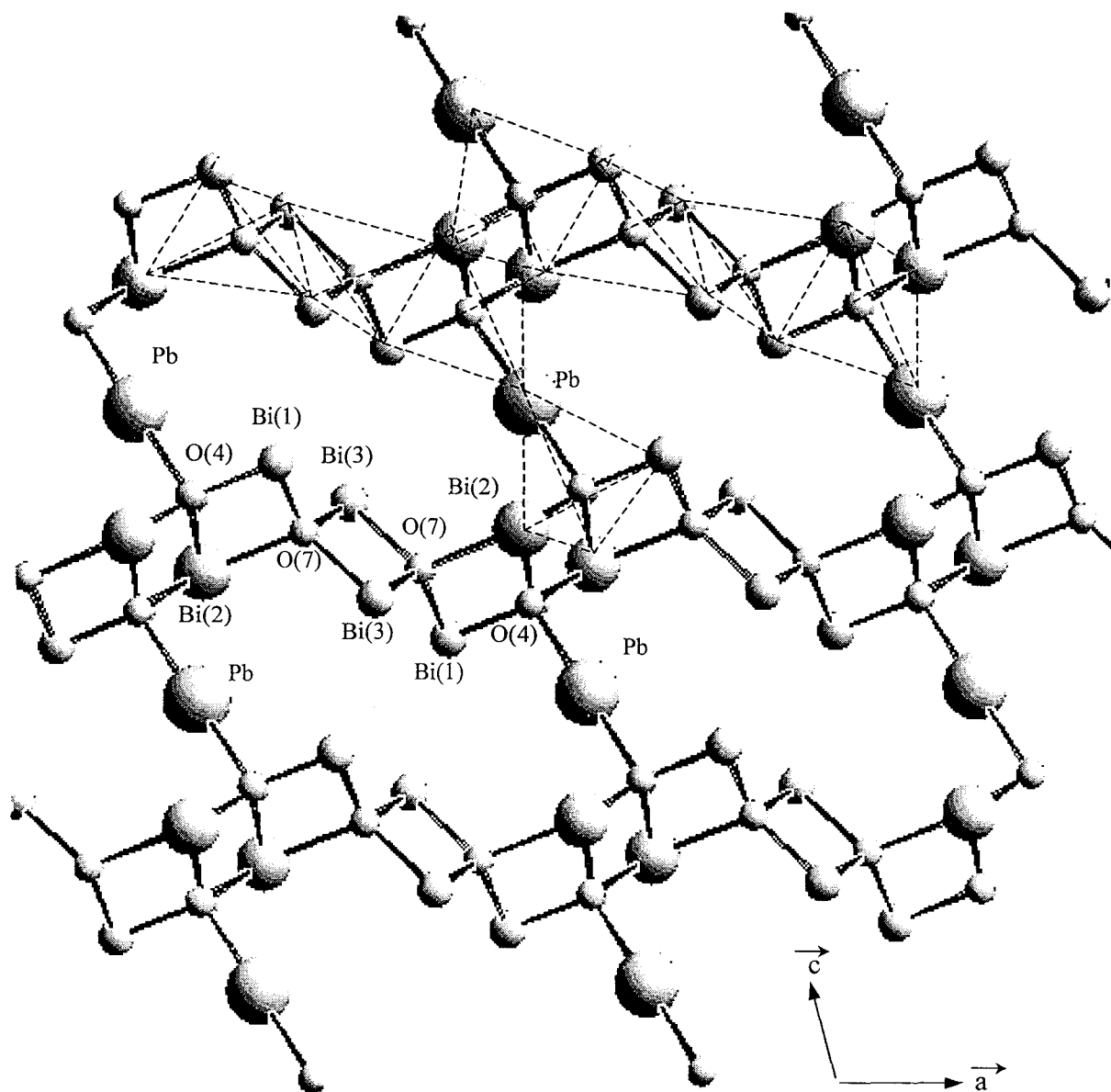
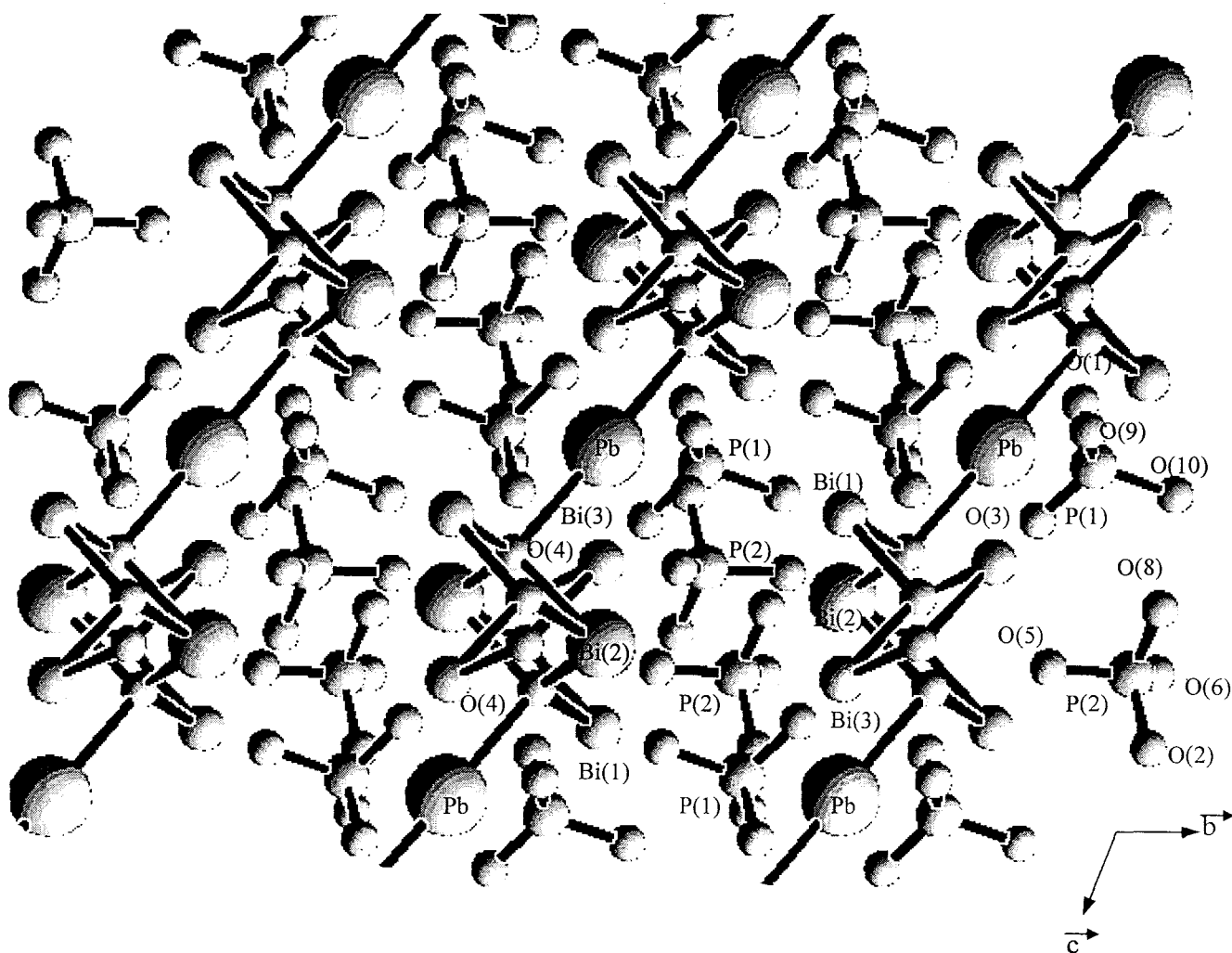


Figure III.10. : Feuilletes de  $(PbBi_6O_4)^{12+}$

La figure III.10. représente la structure de  $PbBi_6P_4O_{20}$  dans le plan  $ac$ . Pour des raisons de clarté, nous n'avons pas représenté les tétraèdres  $PO_4$ , ni certains oxygènes. Seuls les atomes d'oxygènes pontant deux atomes de bismuth ont été représentés. Ils font apparaître des chaînes  $(Bi_6O_4)_\infty$  parallèles. Ces chaînes sont reliées entre elles par l'atome de plomb à l'aide d'une liaison  $O(4)-Pb-O(4)$ . Une autre lecture possible est basée sur la description de polyèdres d'atomes lourds autour de l'oxygène (- - -). Elle fait apparaître deux tétraèdres centraux  $O-Bi_4$  partageant une arête  $Bi-Bi$  avec deux tétraèdres  $(PbBi_3)O$  terminaux, formant

ainsi un tétramère. Ceux-ci se développent en chaînes infinies parallèles à  $a$  par une connexion Bi-Bi. Ces chaînes sont alors reliées entre elles par les sommets Pb des tétraèdres  $(PbBi_3)O$ .



*Figure III.11. : Structure de  $PbBi_6P_4O_{20}$  dans le plan  $bc$*

La figure III.11. présente la structure de  $PbBi_6P_4O_{20}$  dans le plan  $bc$ . La cohésion entre les plans décrits précédemment figure III.10. est réalisée par les tétraèdres  $PO_4$ .

### **III.3. Compositions $Bi_{6,67}X_4O_{20}$ ( $X=P, V, As$ )**

$Bi_{6,67}P_4O_{20}$  n'existe qu'à haute température et est isostructural de  $PbBi_6P_4O_{20}$  [23]. Ayant précédemment montré l'existence des composés  $PbBi_6V_4O_{20}$  et  $PbBi_6As_4O_{20}$ , nous avons cherché à savoir si les compositions  $Bi_{6,67}X_4O_{20}$  (avec  $X=V$  et  $As$ ) pouvaient correspondre à des composés définis isotypes à haute température. L'évolution thermique des mélanges stœchiométriques correspondants a donc été suivie par analyse thermique différentielle et diffraction des rayons X.

#### **III.3.1. Synthèses**

Les compositions  $Bi_{6,67}X_4O_{20}$  ( $X=P, V, As$ ) sont synthétisées selon les méthodes présentées précédemment (parties III.1.1.1., III.1.1.2., et III.1.1.3).

#### **III.3.2. Rappels sur $Bi_{6,67}P_4O_{20}$**

Ce composé défini, que l'on peut aussi formuler  $Bi_5P_3O_{15}$ , apparaît à 910°C [23]. Un cliché de diffraction des rayons X est présenté figure III.12. Il a été réalisé de 600 à 950°C en 40h. Cette analyse en fonction de la température montre entre l'ambiante et 910°C un mélange de  $BiPO_4$  et  $Bi_{14}P_8O_{41}$ . A 910°C, les raies caractéristiques de  $Bi_{6,67}P_4O_{20}$  apparaissent.

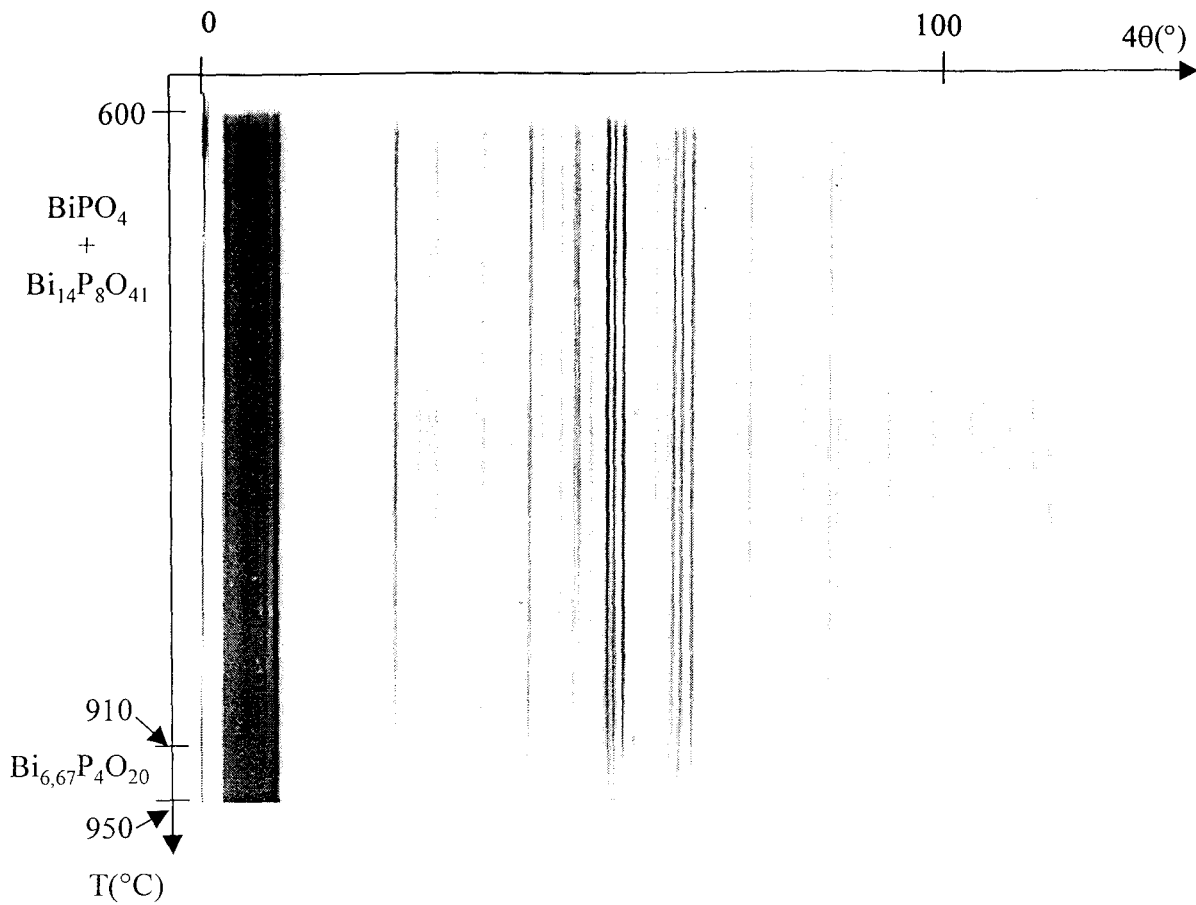


Figure III.12. : DXHT de  $Bi_{6,67}P_4O_{20}$

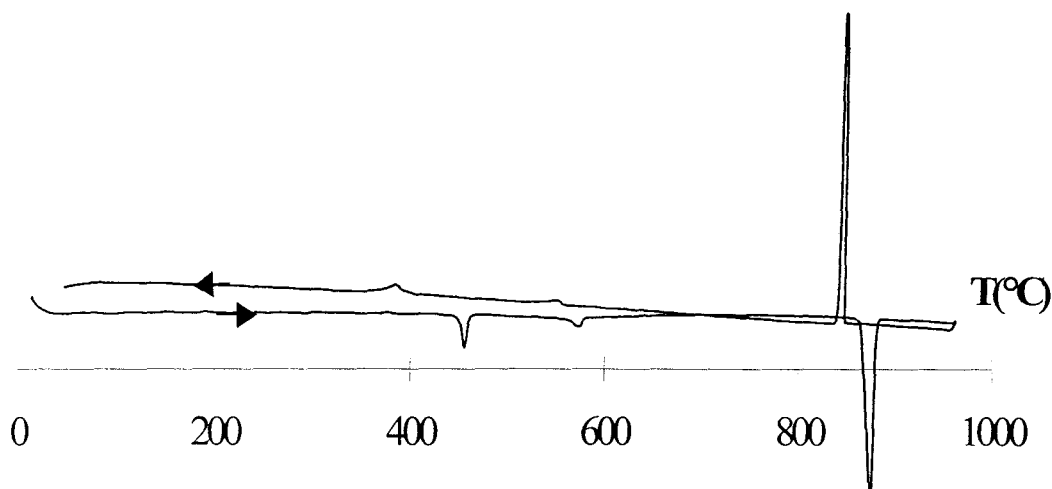
### III.3.3. La composition $Bi_{6,67}V_4O_{20}$

Le système binaire  $Bi_2O_3-V_2O_5$  a fait l'objet de très nombreuses études [127, 128]; notamment le composé  $Bi_4V_2O_{11}$  [4] qui présente des propriétés de conductivité ionique très intéressantes. Aucun composé de formulation  $Bi_{6,67}V_4O_{20}$  n'a jamais été signalé dans ce diagramme binaire. Nous avons cependant voulu explorer cette hypothèse en réalisant une étude en température du mélange déjà réagi.

#### III.3.3.1. Analyse thermique différentielle

L'ATD (figure III.13.) présente trois pics endothermiques lors du chauffage à 449, 570 et 865°C. Ce dernier phénomène thermique peut être attribué à la fusion, le résidu dans le

creuset d'ATD étant fondu. Les deux autres manifestations thermiques correspondent certainement à des transitions de phase. Trois pics exothermiques apparaissent lors du refroidissement à 847, 561 et 400°C. A 847°C, c'est sans aucun doute la solidification qui a lieu. Les deux autres pics correspondent à des transitions présentes lors du chauffage. Ces transitions de phases sont donc réversibles et la fusion apparaît congruente ; le cliché X du résidu correspond à celui du mélange de départ.



*Figure III.13. : ATD de  $Bi_{6,67}V_4O_{20}$*

### III.3.3.2. Diffraction X en fonction de la température

Le cliché de diffraction X réalisé de 20 à 865°C (figure III.14.) permet d'expliciter les phénomènes décelés lors de l'analyse thermique différentielle.

De la température ambiante à 268°C, il est représentatif d'un mélange des phases  $BiVO_4$ , monoclinique [129] et  $\alpha-Bi_4V_2O_{11}$  [130]. A 268°C, la transition de la phase monoclinique de  $BiVO_4$  vers la phase quadratique [131] intervient ; celle-ci n'est pas accompagnée d'un effet thermique (ATD). C'est une transition du second ordre. De 268°C à 449°C, nous sommes donc en présence de  $BiVO_4$ , tétragonal, et de  $\alpha-Bi_4V_2O_{11}$ . A 449°C, la forme  $\alpha$  de  $Bi_4V_2O_{11}$  se transforme en la forme  $\beta$  [132]. De 449 à 570°C, le mélange est alors

composé de  $BiVO_4$  et  $\beta-Bi_4V_2O_{11}$ . A  $570^\circ C$ , la forme  $\gamma$  de  $Bi_4V_2O_{11}$  [132] apparaît. Entre 570 et la fusion, nous sommes donc en présence d'un mélange de  $BiVO_4$  et  $\gamma-Bi_4V_2O_{11}$ . A aucun moment n'apparaît de phase isotype à  $Bi_{6,67}P_4O_{20}$ .

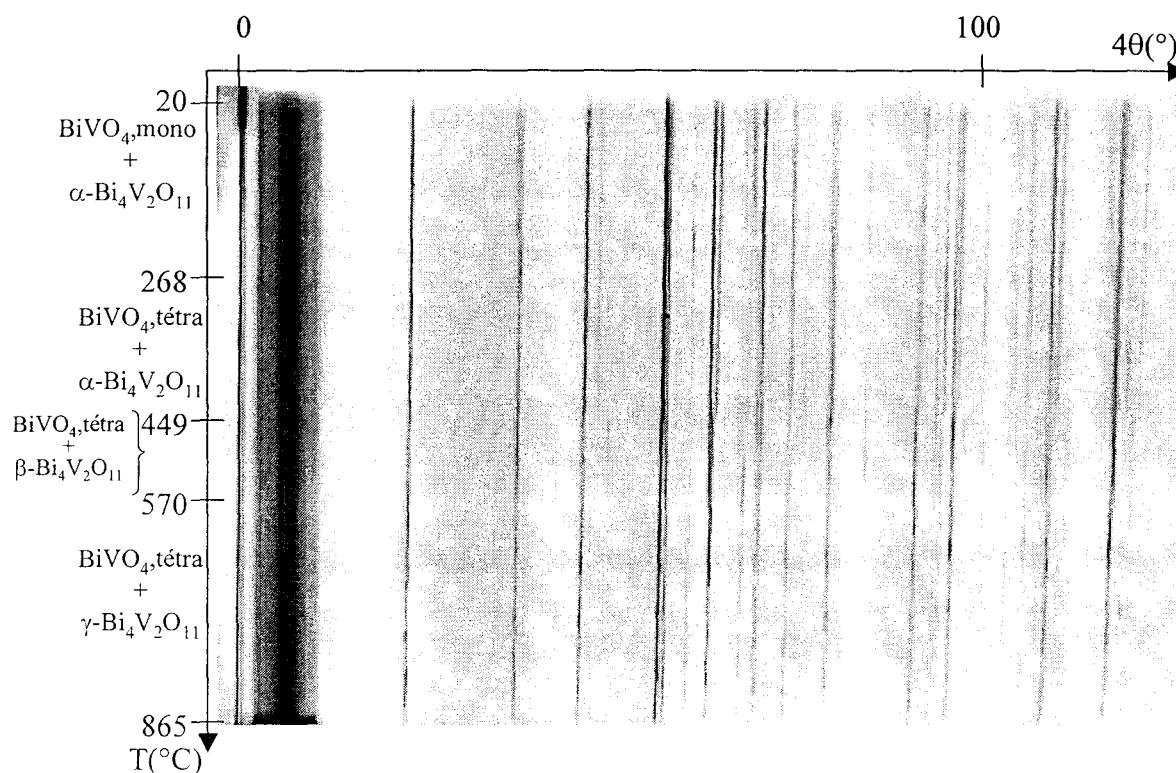


Figure III.14. : DXHT de  $Bi_{6,67}V_4O_{20}$

### III.3.4. La composition $Bi_{6,67}As_4O_{20}$

#### III.3.4.1. Analyse thermique différentielle

L'ATD ne révèle aucun effet thermique à part ceux dus à la fusion (vers  $960^\circ C$ ) et la solidification lors refroidissement (figure III.15). Un cliché de diffraction des rayons X en fonction de la température est réalisé afin de vérifier l'absence de transitions de phase, ou l'apparition de la phase isotype recherchée.



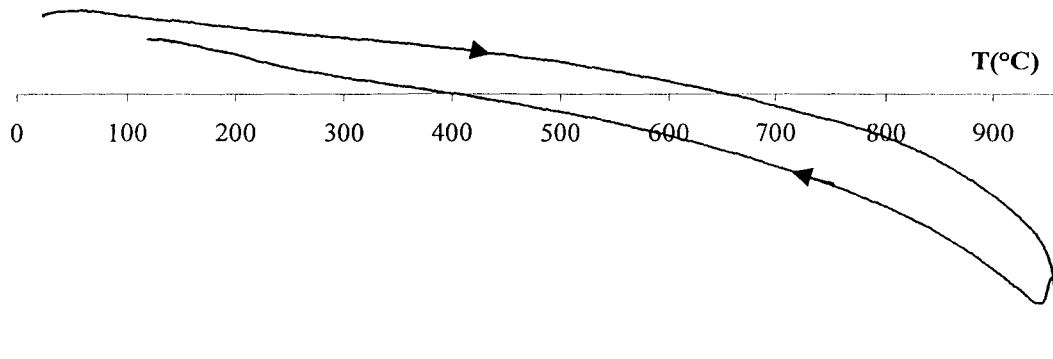


Figure III.15. : ATD de  $Bi_{6,67}As_4O_{20}$

### III.3.4.2. Diffraction X en fonction de la température

Le cliché de diffraction X en fonction de la température est réalisé de 500 à 960°C en 45h (figure III.16.). De nombreux phénomènes ont lieu à haute température. A température ambiante, le mélange est composé de la rooseveltite  $\alpha$ - $BiAsO_4$ , monoclinique, de type structural monazite [133], et de  $Bi_4As_2O_{11}$ . La fiche PDF # 46-0190 correspondant à  $Bi_4As_2O_{11}$ , et ne présentant aucune indexation, ne correspond pas au produit trouvé lors de nos synthèses. La littérature concernant ces composés étant assez pauvre en informations, des clichés de diffraction X en fonction de la température ont été réalisés sur  $\alpha$ - $BiAsO_4$  et  $Bi_4As_2O_{11}$  ; ils sont présentés en annexe. Ceux-ci permettent d'explicitier les phénomènes intervenant en température sur le thermodiffractogramme de «  $Bi_{6,67}As_4O_{20}$  ». La première transformation a lieu à 871°C ; elle concerne la transition de phase de  $\alpha$ - $BiAsO_4$  vers une autre phase qui ne correspond cependant pas à la phase quadratique  $\beta$ - $BiAsO_4$  [134]. A 883°C, la phase  $Bi_4As_2O_{11}$  change et donne lieu à une phase que nous appellerons  $\beta$ . A 926 et 950°C,  $Bi_4As_2O_{11}$  subit deux nouvelles transformations.

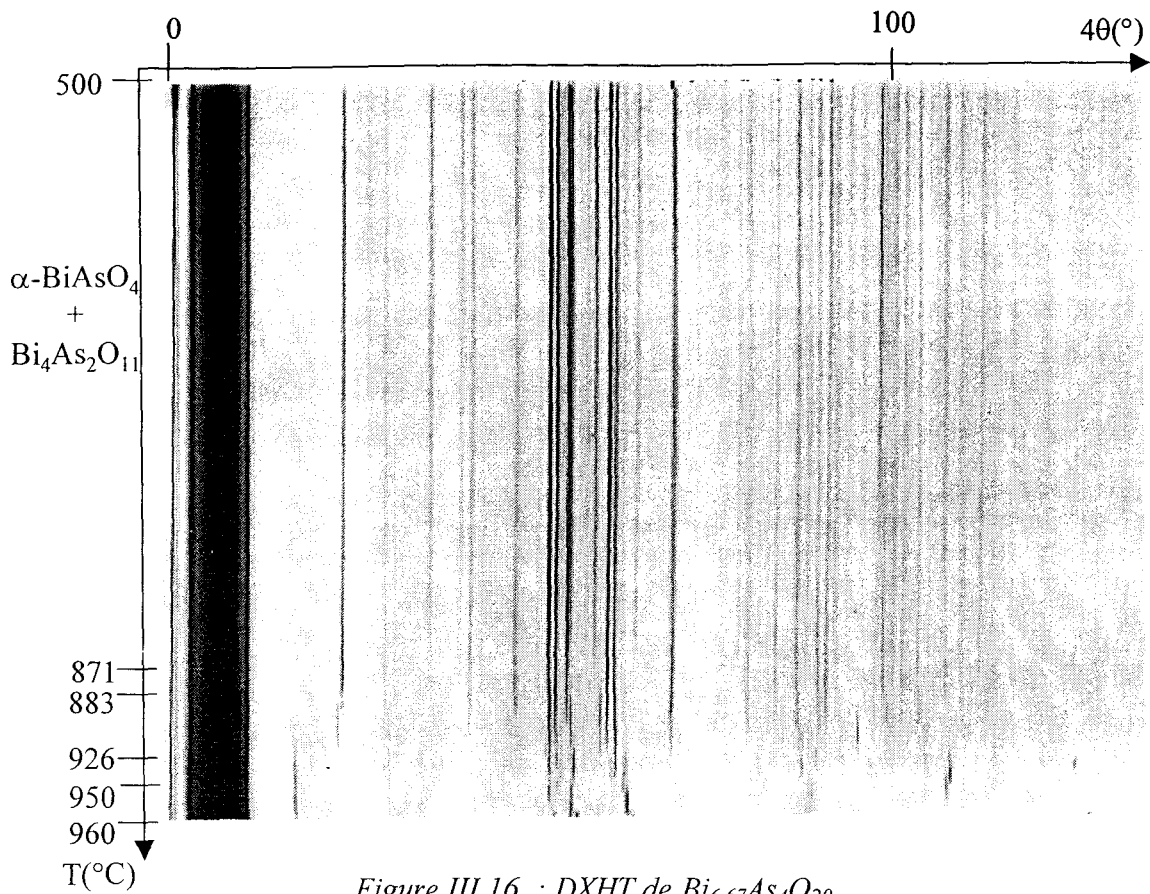


Figure III.16. : DXHT de  $Bi_{6,67}As_4O_{20}$

Aucun composé isotype à  $Bi_{6,67}P_4O_{20}$  n'a pu être identifié dans la gamme de température étudiée.

### III.3.5. Conclusion

$Bi_{6,67}P_4O_{20}$ , qui peut encore s'écrire  $Bi_5P_3O_{15}$ , se forme à  $910^\circ C$  suivant :  
 $BiPO_4 + Bi_{14}P_8O_{41} \longrightarrow 3 Bi_5P_3O_{15}$ .

Les compositions isoformulaires, vanadate et arséniate, ont été préparées (partie III.1.1.) ; elles correspondent à des mélanges  $BiXO_4 + Bi_4X_2O_{11}$ . Leur étude en température ne fait, à aucun moment, apparaître de composé défini de formule  $Bi_5X_3O_{15}$  avec  $X=V, As$ . Il semble que les phases  $Bi_4X_2O_{11}$  soient très stables thermodynamiquement et inhibent alors la formation de  $Bi_5X_3O_{15}$ .

### **III.4. Conclusion**

Nous avons pu montrer l'existence à température ambiante des composés  $PbBi_6V_4O_{20}$  et  $PbBi_6As_4O_{20}$  isotypes de  $PbBi_6P_4O_{20}$  [23]. Bien que les propriétés de conduction restent limitées, nous avons remarqué que le vanadate présente la meilleure conductivité ; ce phénomène peut être expliqué par l'environnement moins symétrique des atomes de vanadium qui favoriserait un meilleur déplacement des oxygènes à l'intérieur de la structure.

L'existence de  $PbBi_6P_4O_{20}$  a été confirmée et sa structure affinée sur poudre par la méthode de Rietveld à partir des données structurales de la phase haute température  $Bi_{6,67}P_4O_{20}$  [23]. L'atome de plomb occupe alors totalement le site (1a) occupé précédemment par 2/3 de bismuth dans  $Bi_{6,67}P_4O_{20}$ .

L'existence du vanadate et de l'arséniate correspondants à  $PbBi_6P_4O_{20}$ , nous a amené à chercher des homologues à  $Bi_{6,67}P_4O_{20}$ . Ce composé apparaît au dessus de 910°C. Il est possible d'affirmer que dans des conditions expérimentales équivalentes, aucune phase vanadate ou arséniate, isostructurale n'existe.

## Chapitre IV

$\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{X}_4\text{O}_{42}$  et  $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{33,33}\text{X}_{10}\text{O}_{85}$  avec  $\text{X}=\text{P}, \text{V}$  et  $\text{As}$

Surstructures de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$



## **Introduction**

Dans le but d'obtenir des phases aux propriétés conductrices plus performantes que celles obtenues jusqu'alors, notre étude s'est prolongée dans le domaine plus riche en bismuth. Il est en effet connu que la forme haute température de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possède une excellente conductivité ionique [38]. Pour une structure propice à une mobilité ionique significative, la polarisabilité du sous réseau cationique, d'autant plus grande que la teneur en bismuth est grande, est un élément bénéfique à la conductivité.

Cette extension nous a amené à synthétiser un certain nombre d'échantillons sur des lignes joignant des composés définis. Sur la ligne PbBi<sub>6</sub>P<sub>4</sub>O<sub>20</sub> [23]-Bi<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub>O<sub>11</sub> [69], un composé nouveau correspondant aux proportions ½, soit Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>P<sub>4</sub>O<sub>42</sub>, a été identifié. A l'intersection des pseudo binaires Bi<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>15</sub> (autrement formulé Bi<sub>6,67</sub>P<sub>4</sub>O<sub>20</sub>) [23]- Bi<sub>5</sub>Pb<sub>3</sub>O<sub>10,5</sub> [27] et PbBiPO<sub>5</sub> (chapitre II)-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une phase pure a été observée correspondant à Pb<sub>6</sub>Bi<sub>20</sub>P<sub>6</sub>O<sub>51</sub> reformulé par la suite en Pb<sub>10</sub>Bi<sub>33,33</sub>P<sub>10</sub>O<sub>85</sub>. Nous avons pu montrer qu'il s'agit en fait de la phase signalée par Jie *et al.* [22] pour la composition PbBi<sub>3</sub>PO<sub>8</sub>.

Nous décrivons dans ce chapitre les études structurales et les caractérisations physicochimiques réalisées sur Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>P<sub>4</sub>O<sub>42</sub> et sur Pb<sub>10</sub>Bi<sub>33,33</sub>P<sub>10</sub>O<sub>85</sub>. Dans ces nouveaux composés définis la substitution totale du phosphore par le vanadium et l'arsenic donne des composés isotypes. La conductivité de ces phases a été étudiée.

## **IV.1. Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>P<sub>4</sub>O<sub>42</sub>**

Lors de la recherche de la composition correspondant à Pb<sub>10</sub>Bi<sub>33,33</sub>P<sub>10</sub>O<sub>85</sub>, nous avons synthétisé des compositions comprises entre cette phase et Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> afin de vérifier que nous avons bien atteint la phase pure décrite par Jie *et al.* [22]. Ceci nous a conduit à la découverte d'une nouvelle phase plus riche en bismuth. Dans un premier temps, nous avons assigné la formulation Pb<sub>4</sub>Bi<sub>19</sub>P<sub>4</sub>O<sub>42,5</sub> à ce nouveau composé. La synthèse de compositions voisines, hors du binaire PbBiPO<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, puis la résolution structurale sur monocristal, ont montré que ce composé correspond à la formule : Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>P<sub>4</sub>O<sub>42</sub>.

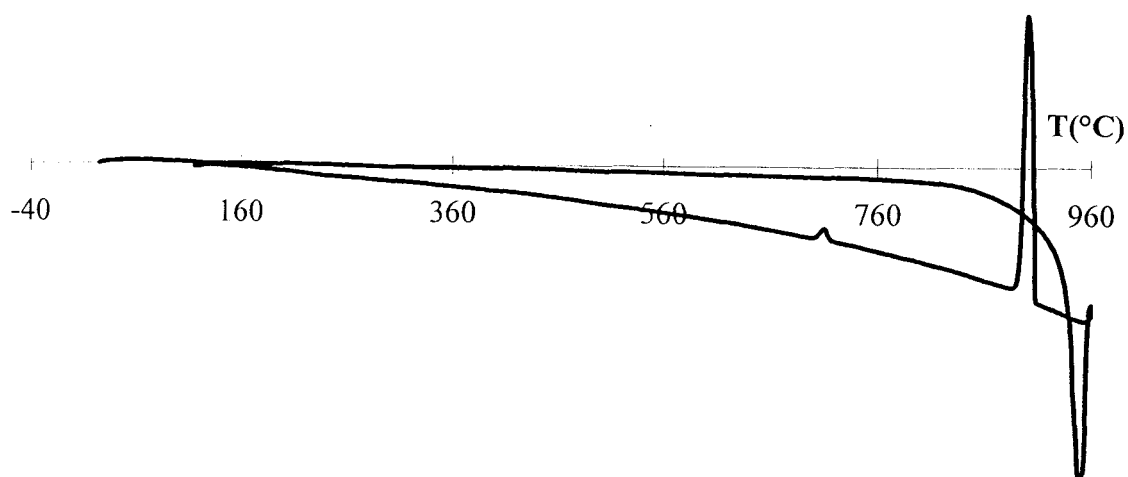
### **IV.1.1. Synthèse**

Le produit a été synthétisé à partir de PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> selon le protocole décrit au chapitre II.1. La température finale de synthèse est de 800°C. On obtient alors une poudre de couleur jaune très clair. Le cliché de diffraction semble indiquer qu'il s'agit d'une surstructure de δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **IV.1.2. Evolution en fonction de la température**

#### **IV.1.2.1. Analyse thermique différentielle**

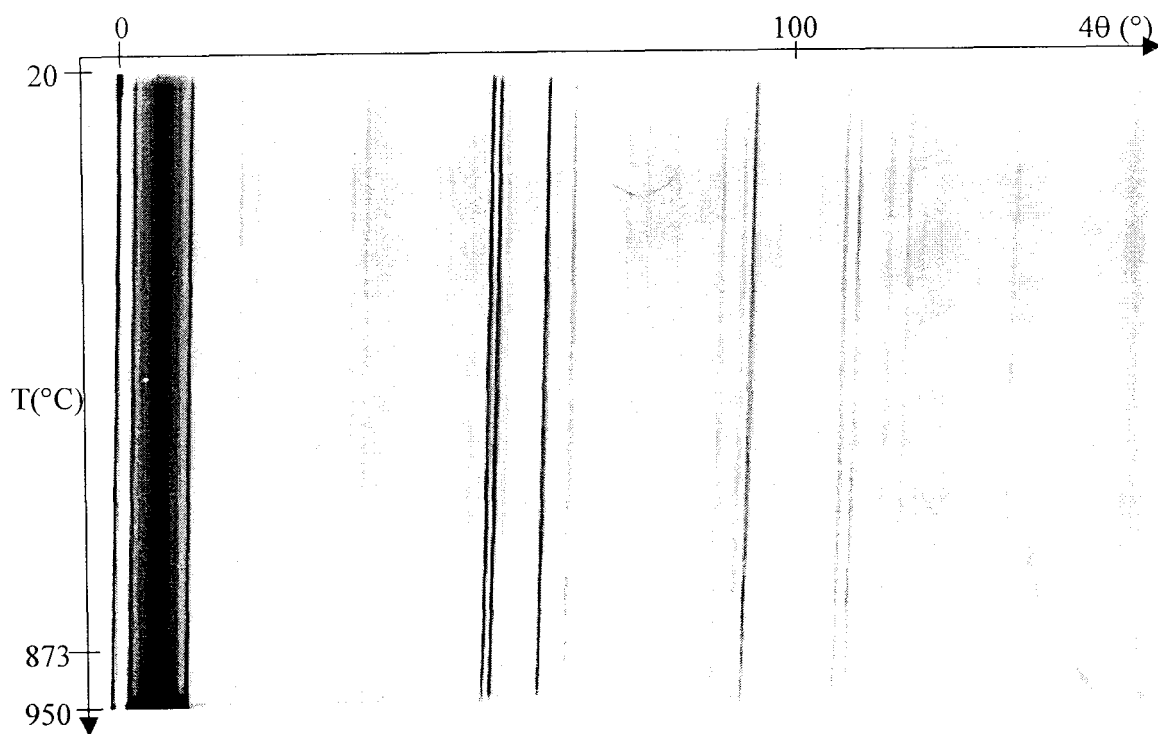
Lors du chauffage, l'ATD ne présente aucun pic avant l'endotherme de fusion à 930°C. La solidification a lieu à 910°C. Un pic exothermique apparaît à 717°C. D'après le cliché de diffraction X réalisé après l'analyse, il correspondrait à une décomposition partielle du produit.



*Figure IV.1. : ATD de  $Pb_5Bi_{18}P_4O_{42}$*

#### IV.1.2.2. Diffraction des rayons X en fonction de la température

Un thermodiffractogramme a été réalisé entre 20 et 950°C en 60h (figure IV.2.). Une décomposition partielle du produit s'effectue à 873°C. Ce phénomène ne paraît pas être très important étant donné les faibles intensités des raies qui apparaissent.



*Figure IV.2. : Thermodiffractogramme X de  $Pb_5Bi_{18}P_4O_{42}$*

### **IV.1.3. Etude structurale préliminaire**

#### **IV.1.3.1. Synthèse de monocristaux**

Des cristaux du composé Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>P<sub>4</sub>O<sub>42</sub> sont obtenus par fusion d'un échantillon pulvérulent dans une nacelle d'or soudée. La poudre a été portée à une température de 970°C pendant 3h. Ce traitement a été suivi par un refroidissement lent à une vitesse de 1,2°C/h jusqu'à 850°C. Ensuite, il a été refroidi de 850°C à 400°C pendant 20h. Le four est alors coupé. Les cristaux obtenus sont des aiguilles de couleur jaune pâle.

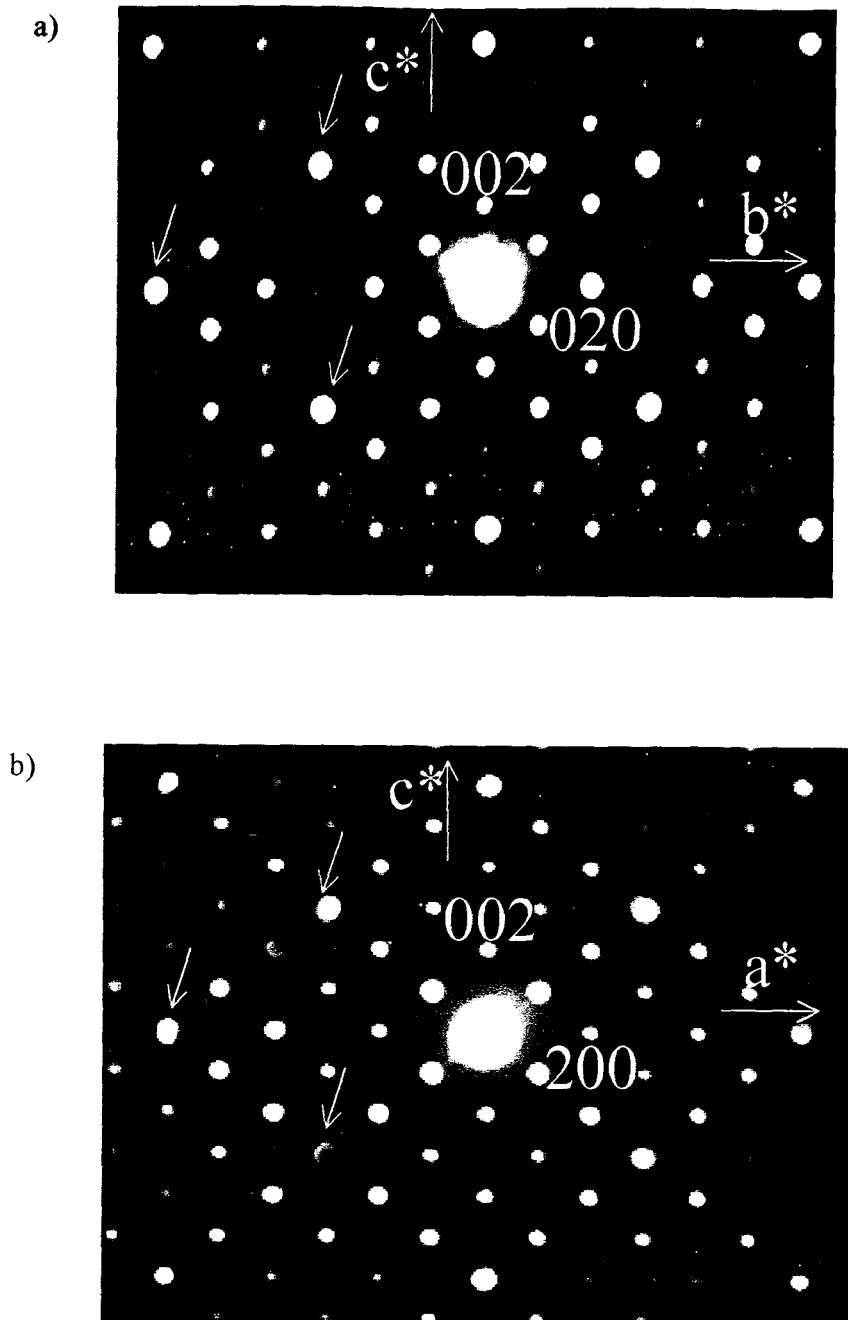
#### **IV.1.3.2. Microscopie électronique**

L'étude par diffraction électronique a été effectuée sur un microscope Jeol 200CX (tension d'accélération 200kV). L'échantillon sous forme de poudre (cristaux broyés) est dispersé dans l'alcool, puis déposé sur une grille de cuivre comportant une membrane de carbone.

La reconstitution de l'espace réciproque donne les paramètres suivants : a=11,99Å, b=11,56Å et c=15,67Å. Les angles sont trouvés égaux à 90°. Une surstructure 3x3x3 est sans ambiguïté mise en évidence ; celle-ci est liée à la structure de  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et sera discutée partie IV.1.3.5. Les conditions d'existence h+k+l=2n montrent que le réseau de Bravais est I.

La figure IV.3. présente les clichés de diffraction électronique suivant les directions [1 0 0] et [0 1 0]. Les taches intenses (flèches) correspondent à la sous maille. Notons que compte tenu de la proche valeur des paramètres (a et b), certaines distances sont très difficiles à identifier sur les clichés de diffraction et qu'il est impératif de calculer le rapport entre les deux directions perpendiculaires de façon à obtenir le maximum de précision.





*Figure IV.3. : Clichés de diffraction électronique selon a)  $[1\ 0\ 0]$  et b)  $[0\ 1\ 0]$*

#### IV.1.3.3. Etude photographique

Un cristal est sélectionné. Une étude photographique est alors effectuée.

Le cliché de cristal tournant donne le paramètre suivant l'axe de rotation :  $b=11,55\text{\AA}$ .

Des clichés de Weissenberg sont réalisés sur les strates  $h0l$  et  $h1l$ . La reconstitution de ces

strates est présentée figure IV.4. On en déduit les paramètres de maille :  $a=12,08\text{\AA}$  ;  $b=11,55\text{\AA}$  ;  $c=15,56\text{\AA}$  ;  $\alpha, \beta, \gamma=90^\circ$ .

Cette étude confirme l'existence d'une surstructure  $3\times 3\times 3$  et le mode de réseau I. Un miroir et un axe 2 sont visibles sur le cliché du cristal oscillant. L'existence de miroirs selon les axes  $a$  et  $c$  n'est pas évidente.

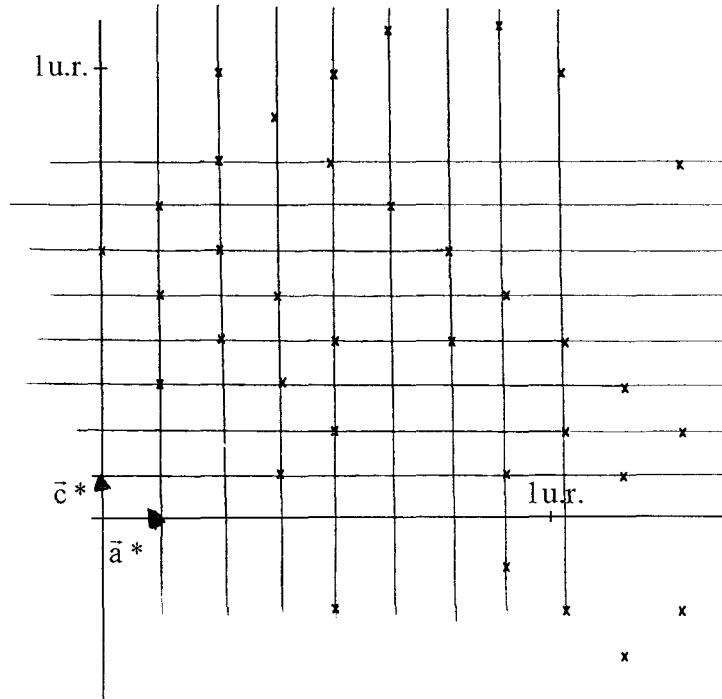


Figure IV.4.a. : Strate  $h0l$

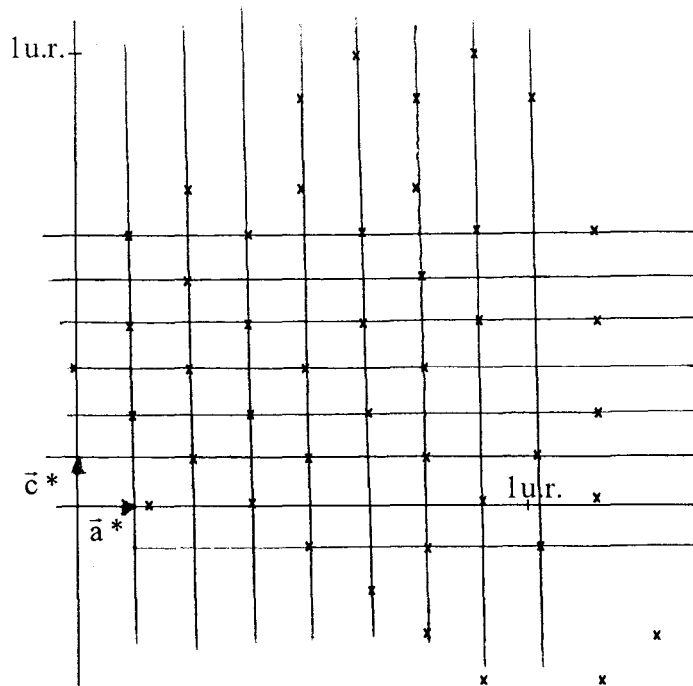


Figure IV.4b. : Strate  $h1l$

#### IV.1.3.4. Caractérisation structurale à température ambiante

Un diagramme de poudre a été enregistré sur le diffractomètre Siemens D5000 de 5 à 50° en 2θ, par pas de 0,02° avec un temps d'intégration de 15s. Les valeurs des angles de Bragg ont été affinées grâce au logiciel Profile Fitting. La maille centrée déterminée précédemment est utilisée afin d'indexer le diagramme de poudre. Après affinement par la méthode des moindres carrés, on obtient les paramètres de maille suivants :

$$a=11,947(3)\text{Å}, b=11,594(3)\text{Å}, c=15,719(3)\text{Å} \text{ et } \beta=90,28(1)^\circ.$$

La symétrie est donc monoclinique. L'angle β possédant une valeur très proche de 90°, il n'a pas pu être déterminé par microscopie et étude photographique.

Le tableau IV.1. présente le diagramme de diffraction des rayons X indexé dans la maille monoclinique I.

#### IV.1.3.5. Surstructure de δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'étude par microscopie électronique, l'étude photographique, les intensités des réflexions montrent l'existence d'une surstructure 3x3x3. La structure de ce composé est liée celle de δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [36-37].

Les paramètres de maille découlent de ceux de la phase fluorine cubique ( $a_f=5,525\text{Å}$ ) par la transformation suivante :

$$\vec{a} \approx 3/2\vec{a}_f - 3/2\vec{b}_f$$

$$\vec{b} \approx 3/2\vec{a}_f + 3/2\vec{b}_f$$

$$\vec{c} \approx 3\vec{c}_f$$

Ceci correspond approximativement à une surstructure 3x3x3 d'une maille quadratique I ( $a=b=3,9\text{Å}$  et  $c=5,5\text{Å}$ ), qui est basée sur la maille cubique faces centrées fluorine ( $a_f=5,525\text{Å}$ ) [22].

De nombreux composés riches en bismuth adoptent le même type de surstructure [22]. D'autres phases, par exemple sur le binaire Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, présentent des surstructures de δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de natures différentes [135-137]

*Tableau IV.1. : Diffractogramme X de Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>P<sub>4</sub>O<sub>42</sub>*

h	k	l	d obs. (Å)	d calc. (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)	h	k	l	d obs. (Å)	d calc. (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)
1	0	1	9,491	9,489	8	1	4	-3	2,482	2,482	<1
0	1	1	9,324	9,330	1	2	4	2	2,473	2,473	<1
1	1	0	8,296	8,320	1	2	0	-6	2,403	2,404	<1
0	0	2	7,872	7,859	<1	0	2	6	2,387	2,387	<1
0	2	0	5,787	5,797	3	4	3	-1	2,339	2,338	1
1	1	-2	5,738	5,723	2	4	3	1	2,332	2,333	<1
1	1	2	5,708	5,704	1	0	4	4	2,317	2,317	<1
2	1	1	5,028	5,024	7	3	2	-5	2,276	2,275	<1
1	2	1	4,945	4,947	<1	3	3	-4	2,271	2,270	<1
1	0	3	4,794	4,790	1	2	3	-5	2,261	2,261	1
0	1	3	4,771	4,775	6	2	3	5	2,255	2,255	2
3	0	-1	3,863	3,865	<1	5	1	-2	2,244	2,246	<1
3	1	0	3,768	3,766	3	2	2	6	2,212	2,213	<1
2	1	3	3,721	3,721	<1	0	1	7	2,204	2,205	<1
1	2	-3	3,702	3,700	<1	4	2	4	2,195	2,196	<1
1	1	-4	3,556	3,558	2	5	2	-1	2,190	2,189	<1
1	1	4	3,550	3,549	1	5	2	1	2,186	2,186	<1
3	1	-2	3,408	3,403	<1	2	4	-4	2,174	2,175	1
1	3	-2	3,333	3,333	4	2	4	4	2,171	2,171	<1
1	3	2	3,330	3,329	1	3	1	-6	2,156	2,155	1
2	0	-4	3,289	3,291	1	3	1	6	2,146	2,146	<1
3	2	-1	3,216	3,216	1	2	5	-1	2,142	2,142	1
3	0	-3	3,178	3,178	76	3	4	3	2,137	2,137	1
3	0	3	3,162	3,163	100	0	5	3	2,120	2,120	<1
0	3	3	3,109	3,110	94	2	1	-7	2,072	2,072	<1
1	0	-5	3,042	3,044	4	2	1	7	2,067	2,065	<1
1	0	5	3,036	3,037	2	1	2	-7	2,064	2,064	2
0	4	0	2,898	2,898	1	5	1	-4	2,016	2,015	<1
2	2	-4	2,863	2,862	<1	5	1	4	2,006	2,006	2
2	2	4	2,849	2,852	1	6	0	0	1,991	1,991	16
4	1	1	2,843	2,842	1	0	4	6	1,944	1,944	1
4	0	-2	2,796	2,797	8	0	6	0	1,933	1,932	15
4	0	2	2,788	2,787	8	3	3	-6	1,908	1,908	17
3	3	0	2,773	2,773	45	3	3	6	1,901	1,901	19
0	0	6	2,619	2,620	22	4	3	-5	1,893	1,893	3
4	1	-3	2,536	2,537	<1	4	3	5	1,886	1,886	2
4	1	3	2,528	2,527	<1						

#### **IV.1.4. Résolution structurale à température ambiante**

##### **IV.1.4.1. Collecte des intensités**

Le monocristal a été soumis à un rayonnement de type synchrotron de longueur d'onde  $\lambda=0,1602\text{\AA}$ , à Brookhaven, USA. Les données ont été collectées grâce à un détecteur MAR-CCD sur la ligne 5BMD. Tout comme Pb<sub>4</sub>BiPO<sub>8</sub>, ce composé a fait partie de l'étude menée par DuPont sur l'influence de l'absorption sur la résolution structurale. Aucune correction d'absorption n'a donc été appliquée aux données collectées. L'analyse des données [138] conduit à une maille monoclinique C de paramètres :  $a=19,602\text{\AA}$ ,  $b=11,540\text{\AA}$ ,  $c=11,885\text{\AA}$ ,  $\beta=127,09^\circ$ . Une réorientation de la maille a été effectuée. Nous avons alors travaillé dans la maille monoclinique centrée, décrite précédemment, de paramètres :  $a=11,885(2)\text{\AA}$ ,  $b=11,540(2)\text{\AA}$ ,  $c=15,636(3)\text{\AA}$  et  $\beta=90,23(3)^\circ$ . Après avoir moyenné les réflexions équivalentes, la valeur du facteur  $R(F^2)_{\text{int}}$  est de 0,039. Les caractéristiques cristallines, les conditions de collecte des intensités et les paramètres d'affinement de la structure sont rassemblés dans le tableau IV.2.

##### **IV.1.4.2. Affinement de la structure**

La densité de Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>P<sub>4</sub>O<sub>42</sub> mesurée sur poudre est de  $8,62\text{g/cm}^3$  ; ceci conduit à un nombre d'unité formulaire par maille  $Z=2$ . Le groupe d'espace utilisé au début est le groupe non-centrosymétrique I2. SHELXS-86 [103] a été utilisé pour la détermination de la structure, et l'affinement a été réalisé avec le programme SHELXL-93 [104]. Dix atomes lourds sont localisés par les méthodes directes. Ils sont introduits dans l'affinement et le facteur d'accord résultant est alors de 0,336. Trois autres atomes lourds sont obtenus par Fourier différence entraînant une baisse de la valeur du facteur d'accord à 0,165. Deux atomes de phosphore sont alors localisés et introduits dans l'affinement ; R est de 0,14.

*Tableau IV.2. : Données relatives à la résolution de la structure de Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>P<sub>4</sub>O<sub>42</sub>*

<b>Données cristallographiques</b>	
Symétrie cristalline	Monoclinique
Groupe d'espace	I2/m
Paramètres de maille	a = 11,885(2) Å b = 11,540(2) Å c = 15,636(3) Å β = 90,23(3) °
Volume	2144,5(7) Å <sup>3</sup>
Unités formulaires par maille Z	2
Masse volumique	ρ <sub>mes.</sub> = 8,62 g/cm <sup>3</sup> ρ <sub>calc.</sub> = 8,68 g/cm <sup>3</sup>
<b>Collecte des intensités</b>	
Synchrotron Brookhaven ligne 5BMD	
Radiation	λ = 0,1602 Å
Domaine angulaire exploré en θ	0,93-8,08°
Espace réciproque exploré	-16 ≤ h ≤ 20, 0 ≤ k ≤ 20, -15 ≤ l ≤ 27
Nombre de réflexions indépendantes	6258
Nombre de réflexions uniques I > 2σ(I)	3498
R(F <sup>2</sup> ) <sub>int.</sub>	0,039
<b>Affinement</b>	
Nombre de paramètres variables	142
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur F <sup>2</sup>
Fonction de macle	1 0 0, 0 $\bar{1}$ 0, 0 0 $\bar{1}$
Fraction de macle	0,26
R(F)	0,0366(obs)/0,0744(total)
R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> )	0,0787(obs)/0,1568(total)
w = 1/(σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0,045P) <sup>2</sup> + 0,0P) avec P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3	
GOF	0,682(obs)/0,559(total)
Maximum, minimum de densité électronique	7,87 ; -7,97 e.Å <sup>-3</sup>

A ce stade, un centre de symétrie est identifié. La structure est alors affinée dans le groupe d'espace centro symétrique I2/m conduisant à une valeur de R de 0,15. Les positions des atomes d'oxygène sont alors obtenues par des synthèses de Fourier différence successives. Quatorze atomes d'oxygènes sont ainsi localisés. Les environnements des atomes de phosphore ne sont pas encore complets ; d'autres atomes d'oxygènes devront être localisés. Les facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes de bismuth, plomb et phosphore sont affinés ; le facteur d'accord est de 0,064.

Les composés ayant une maille monoclinique avec un angle  $\beta$  égal ou proche de 90° sont souvent maclés par mériédrie ou pseudo-mériédrie par rotation de 180° autour de l'axe a, portant à croire que la symétrie est orthorhombique. Ce type de macle est difficilement visible. Une fonction de macle est donc introduite dans l'affinement. Cela entraîne une diminution importante de la valeur du facteur d'accord à 0,0377. La fraction donnant le pourcentage de macle par pseudo-mériédrie dans le cristal est de 26%.

Un examen minutieux des cartes représentant les synthèses de Fourier Différence permet alors de localiser les oxygènes environnant les atomes de phosphore. On observe un certain désordre autour de ces atomes de phosphore. L'atome P(1) est entouré des atomes O(9), O(10), O(11), O(16), et O(17). Le taux d'occupation du site de l'atome O(9) est de 1 ; les taux d'occupation des quatre autres atomes sont affinés de façon à vérifier l'existence d'une entité PO<sub>4</sub> tétraédrique. L'atome de phosphore P(2) est entouré par les atomes O(12), O(13), O(14), O(15), O(18), O(19), et O(20). Les coordonnées des atomes O(14) et O(20) sont fixées. La distance entre P(2) et O(15) est contrainte à être supérieure à 1,4Å ; autrement, elle s'affine à une valeur faible. Les valeurs des taux occupation sont affinées, comme pour P(1), de façon à vérifier l'existence d'une entité PO<sub>4</sub> tétraédrique. Les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'oxygènes sont affinés. Un dernier cycle d'affinement par la méthode des moindres carrés conduit à une valeur du facteur d'accord de 0,0365.

Les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotropes sont présentés dans le tableau IV.3. Les coefficients d'agitation anisotropes des atomes de plomb, bismuth et phosphore sont reportés dans le tableau IV.4.

*Tableau IV.4. : Facteurs d'agitation thermique anisotropes*

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi(1)	0,0481(5)	0,0211(2)	0,0447(4)	0	-0,0061(5)	0
Bi(2)	0,0252(2)	0,0156(2)	0,0248(2)	0,0037(2)	-0,0077(2)	0,0003(2)
Bi(3)	0,0214(2)	0,0170(2)	0,0238(2)	0,0046(2)	0,0035(2)	0,0016(2)
Bi(4)	0,0179(2)	0,0173(1)	0,0243(2)	-0,0010(2)	-0,0008(2)	-0,0033(2)
Bi(5)	0,0187(2)	0,0218(1)	0,0167(2)	0,0044(2)	-0,0008(2)	-0,0005(2)
Pb(1)	0,0605(7)	0,0148(2)	0,0217(3)	0	0,0098(6)	0
Pb(2)	0,0353(4)	0,0380(3)	0,0408(5)	0	0,0150(4)	0
Pb(3)	0,0323(4)	0,0445(3)	0,0349(4)	0	-0,0158(4)	0
P(1)	0,019(2)	0,0134(8)	0,017(2)	0	-0,002(2)	0
P(2)	0,016(2)	0,0140(8)	0,027(2)	0	0,001(2)	0

<sup>a</sup> L'exponentielle représentant le facteur de température prend la forme :  $-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)$

Les principales distances interatomiques, les angles entre ces liaisons, ainsi que les valeurs des valences des liaisons calculées par la formule de Brown *et al.* [105] sont rassemblées dans le tableau IV.5. Les valences de liaison comprenant un atome dont le site n'est pas totalement occupé ont été multipliées par le taux d'occupation.



*Tableau IV.3. : Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents (Å<sup>2</sup>) pour Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>P<sub>4</sub>O<sub>42</sub>*

Atome	Taux d'occupation	x	y	z	U ou U <sub>eq</sub> * (Å <sup>2</sup> )
Bi(1)	1	0,5	0,17676(4)	0,5	0,0380(2)
Bi(2)	1	0,16189(4)	0,16729(3)	0,17434(3)	0,0219(1)
Bi(3)	1	0,65596(4)	0,33241(3)	0,32187(3)	0,0208(1)
Bi(4)	1	0,68436(3)	0,33988(2)	-0,00402(4)	0,0198(1)
Bi(5)	1	-0,00413(5)	0,33894(3)	0,34941(2)	0,0191(1)
Pb(1)	1	0	0	0	0,0323(2)
Pb(2)	1	0,66636(8)	0	0,33797(6)	0,0380(2)
Pb(3)	1	0,34985(8)	0	0,32457(6)	0,0373(2)
P(1)	1	0,4984(5)	0,5	-0,1572(2)	0,0163(6)
P(2)	1	-0,2981(3)	0	0,0026(4)	0,0190(7)
O(1)	1	0,765(1)	0,5	0,015(1)	0,020(2)
O(2)	1	0,503(2)	0	0,396(1)	0,036(2)
O(3)	1	0,183(1)	0,318(1)	0,097(1)	0,026(2)
O(4)	1	0,811(1)	0,304(1)	0,090(1)	0,027(2)
O(5)	1	0,012(2)	0,5	0,287(1)	0,026(2)
O(6)	1	0,003(2)	0,169(1)	0,101(1)	0,069(3)
O(7)	1	0,635(1)	0,187(1)	0,240(1)	0,041(2)
O(8)	1	0,133(2)	0,295(1)	0,270(1)	0,064(3)
O(9)	1	0,608(2)	0,5	-0,110(2)	0,073(6)
O(10)	0,77(2)	0,518(3)	0,5	0,752(2)	0,067(6)
O(11)	0,77(2)	0,430(2)	0,605(1)	0,864(1)	0,051(3)
O(12)	0,84(2)	0,635(2)	0	0,086(2)	0,046(4)
O(13)	0,54(2)	0,679(2)	0,891(2)	0,951(2)	0,027(3)
O(14)	0,54(2)	0,821	0	0,031	0,103(15)
O(15)	0,46(2)	0,616(5)	0	0,939(4)	0,083(14)
O(16)	0,24(2)	0,995(8)	0,102(5)	0,718(5)	0,089(17)
O(17)	0,24(2)	0,606(5)	0,5	0,098(4)	0,021(8)
O(18)	0,29(2)	0,261(4)	0,393(3)	0,484(4)	0,065(11)
O(19)	0,16(2)	0,177(7)	0,397(5)	0,552(5)	0,044(15)
O(20)	0,16(2)	0,809	0	0,952	0,081(38)

$$*U_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

*Tableau IV.5. : Distances (Å) et angles (°) interatomiques ; valences des liaisons (s)*

	d	s		d	s
Bi(1)-O(6) <sup>iv</sup>	2,381(11)	0,46	Bi(2)-O(8)	2,122(13)	0,93
Bi(1)-O(6) <sup>vii</sup>	2,381(11)	0,46	Bi(2)-O(3)	2,137(8)	0,89
Bi(1)-O(2)	2,609(8)	0,25	Bi(2)-O(6)	2,20(2)	0,75
Bi(1)-O(2) <sup>v</sup> <sub>101</sub>	2,609(8)	0,25	Bi(2)-O(8) <sup>vii</sup>	2,626(15)	0,24
Bi(1)-O(3) <sup>iv</sup>	2,639(9)	0,23	Bi(2)-O(16) <sup>vi</sup> <sub>101</sub>	2,63(8)	0,06 <sup>a</sup>
Bi(1)-O(3) <sup>vii</sup>	2,639(9)	0,23	Bi(2)-O(18) <sup>vii</sup>	2,74(5)	0,05 <sup>a</sup>
Bi(1)-O(4) <sup>iv</sup> <sub>100</sub>	2,662(10)	0,22	Bi(2)-O(20) <sup>v</sup> <sub>101</sub>	2,7820(6)	0,03 <sup>a</sup>
Bi(1)-O(4) <sup>vii</sup> <sub>100</sub>	2,662(10)	0,22	Bi(2)-O(13) <sup>v</sup> <sub>111</sub>	2,81(2)	0,08 <sup>a</sup>
		<b>2,32</b>	Bi(2)-O(10) <sup>iii</sup> <sub>111</sub>	2,85(2)	0,10 <sup>a</sup>
					<b>3,13</b>
Bi(3)-O(4) <sup>vii</sup> <sub>100</sub>	2,127(8)	0,91	Bi(4)-O(1)	2,102(5)	0,98
Bi(3)-O(7)	2,128(10)	0,91	Bi(4)-O(4)	2,142(9)	0,88
Bi(3)-O(6) <sup>vii</sup>	2,25(2)	0,66	Bi(4)-O(3) <sup>vi</sup> <sub>100</sub>	2,157(10)	0,86
Bi(3)-O(16) <sup>iv</sup> <sub>101</sub>	2,62(8)	0,24	Bi(4)-O(17)	2,62(4)	0,06 <sup>a</sup>
Bi(3)-O(7) <sup>vii</sup> <sub>100</sub>	2,672(12)	0,21	Bi(4)-O(9)	2,640(16)	0,23
Bi(3)-O(19) <sup>vi</sup> <sub>101</sub>	2,89(7)	0,02 <sup>a</sup>	Bi(4)-O(11) <sup>v</sup> <sub>111</sub>	2,66(2)	0,17 <sup>a</sup>
Bi(3)-O(14) <sup>vii</sup> <sub>100</sub>	3,0172(6)	0,04 <sup>a</sup>	Bi(4)-O(13) <sup>ii</sup> <sub>011</sub>	2,750(14)	0,09 <sup>a</sup>
Bi(3)-O(10) <sup>v</sup> <sub>111</sub>	3,05(2)	0,06 <sup>a</sup>	Bi(4)-O(18) <sup>iv</sup> <sub>001</sub>	2,85(3)	0,04 <sup>a</sup>
Bi(3)-O(11) <sup>v</sup> <sub>111</sub>	3,16(2)	0,05 <sup>a</sup>	Bi(4)-O(19) <sup>iv</sup> <sub>001</sub>	2,87(6)	0,02 <sup>a</sup>
		<b>3,10</b>			<b>3,33</b>
Bi(5)-O(7) <sup>vii</sup>	2,107(11)	0,97	Pb(1)-O(14) <sub>100</sub>	2,1849(5)	0,45 <sup>a</sup>
Bi(5)-O(5)	2,112(5)	0,95	Pb(1)-O(14) <sup>v</sup> <sub>100</sub>	2,1849(5)	0,45 <sup>a</sup>
Bi(5)-O(8)	2,117(15)	0,94	Pb(1)-O(20) <sub>101</sub>	2,3935(6)	0,08 <sup>a</sup>
Bi(5)-O(12) <sup>vii</sup>	2,630(15)	0,19 <sup>a</sup>	Pb(1)-O(20) <sup>v</sup> <sub>101</sub>	2,3935(6)	0,08 <sup>a</sup>
Bi(5)-O(19) <sup>vi</sup> <sub>001</sub>	2,65(8)	0,04 <sup>a</sup>	Pb(1)-O(6)	2,510(11)	0,34
Bi(5)-O(15) <sup>iii</sup> <sub>101</sub>	2,72(4)	0,08 <sup>a</sup>	Pb(1)-O(6) <sup>ii</sup>	2,510(11)	0,34
Bi(5)-O(13) <sup>iii</sup> <sub>111</sub>	2,76(2)	0,09 <sup>a</sup>	Pb(1)-O(6) <sup>v</sup>	2,510(11)	0,34
Bi(5)-O(11) <sup>iii</sup> <sub>111</sub>	2,816(13)	0,11 <sup>a</sup>	Pb(1)-O(6) <sup>vi</sup>	2,510(11)	0,34
Bi(5)-O(16) <sup>vi</sup> <sub>101</sub>	2,93(5)	0,02 <sup>a</sup>	Pb(1)-O(18) <sup>iii</sup> <sub>111</sub>	3,11(5)	0,02 <sup>a</sup>
		<b>3,39</b>	Pb(1)-O(18) <sup>iv</sup> <sub>101</sub>	3,11(5)	0,02 <sup>a</sup>
			Pb(1)-O(18) <sup>vii</sup>	3,11(5)	0,02 <sup>a</sup>
			Pb(1)-O(18) <sup>viii</sup> <sub>010</sub>	3,11(5)	0,02 <sup>a</sup>
					<b>2,50</b>

En gras : valence de liaison totale ; <sup>a</sup>valeur pondérée du taux d'occupation atomique

ii : x, -y, z ; iii : x+1/2, y+1/2, z+1/2 ; iv : x+1/2, -y+1/2, z+1/2 ; v : -x, -y, -z ; vi : -x, y, -z ;

vii : -x+1/2, -y+1/2, -z+1/2 ; viii : -x+1/2, y+1/2, -z+1/2

	d	s		d	s
Pb(2)-O(2)	2,15(2)	0,90	Pb(3)-O(2)	2,13(2)	0,95
Pb(2)-O(1) <sup>vii</sup> <sub>100</sub>	2,436(10)	0,42	Pb(3)-O(5) <sup>vii</sup>	2,394(13)	0,47
Pb(2)-O(4) <sup>vii</sup> <sub>100</sub>	2,542(8)	0,31	Pb(3)-O(3) <sup>vii</sup>	2,474(8)	0,38
Pb(2)-O(4) <sup>viii</sup> <sub>1̄10</sub>	2,542(8)	0,31	Pb(3)-O(3) <sup>viii</sup> <sub>0̄10</sub>	2,474(8)	0,38
Pb(2)-O(7)	2,677(10)	0,22	Pb(3)-O(8) <sup>vii</sup>	2,800(12)	0,16
Pb(2)-O(7) <sup>ii</sup>	2,677(10)	0,22	Pb(3)-O(8) <sup>viii</sup> <sub>0̄10</sub>	2,800(12)	0,16
Pb(2)-O(5) <sup>vii</sup>	2,874(12)	0,13	Pb(3)-O(9) <sup>iii</sup> <sub>1̄10</sub>	3,05(2)	0,08
Pb(2)-O(17) <sup>vii</sup> <sub>100</sub>	2,88(5)	0,03 <sup>a</sup>	Pb(3)-O(1) <sup>iii</sup> <sub>1̄10</sub>	3,147(10)	0,06
		<b>2,54</b>			<b>2,64</b>
Angles (tétraèdres PO <sub>4</sub> )					
P(1)-O(9)	1,50(2)	1,37	O(10) <sub>001̄</sub> -P(1)-O(9)		110(2)
P(1)-O(10) <sub>001̄</sub>	1,44(2)	1,22 <sup>a</sup>	O(10) <sub>001̄</sub> -P(1)-O(11) <sup>ii</sup> <sub>011̄</sub>		107,8(9)
P(1)-O(11) <sub>001̄</sub>	1,499(14)	1,05 <sup>a</sup>	O(9)-P(1)-O(11) <sup>ii</sup> <sub>011̄</sub>		111,4(7)
P(1)-O(11) <sup>ii</sup> <sub>011̄</sub>	1,499(14)	1,05 <sup>a</sup>	O(11) <sup>ii</sup> <sub>011̄</sub> -P(1)-O(11) <sub>001̄</sub>		108(1)
P(1)-O(16) <sup>vii</sup> <sub>100</sub>	1,51(6)	0,32 <sup>a</sup>	O(9)-P(1)-O(11) <sub>001̄</sub>		111(2)
P(1)-O(16) <sup>viii</sup> <sub>100</sub>	1,51(6)	0,32 <sup>a</sup>	O(10) <sub>001̄</sub> -P(1)-O(11) <sub>001̄</sub>		108(2)
P(1)-O(17) <sup>v</sup> <sub>110</sub>	1,55(5)	0,29 <sup>a</sup>	O(9)-P(1)-O(16) <sup>vii</sup> <sub>100</sub>		105(3)
		<b>5,62</b>	O(16) <sup>viii</sup> <sub>100</sub> -P(1)-O(16) <sup>vii</sup> <sub>100</sub>		102(5)
			O(9)-P(1)-O(17) <sup>v</sup> <sub>110</sub>		114(2)
			O(16) <sup>vii</sup> <sub>100</sub> -P(1)-O(17) <sup>v</sup> <sub>110</sub>		115(3)
			O(9)-P(1)-O(16) <sup>viii</sup> <sub>100</sub>		105(6)
			O(17) <sup>v</sup> <sub>110</sub> -P(1)-O(16) <sup>viii</sup> <sub>100</sub>		115(7)
P(2)-O(12) <sub>1̄00</sub>	1,53(2)	1,07 <sup>a</sup>	O(15) <sub>1̄01̄</sub> -P(2)-O(18) <sup>iv</sup> <sub>1̄01̄</sub>		102(2)
P(2)-O(15) <sub>1̄01̄</sub>	1,42(5)	0,75 <sup>a</sup>	O(18) <sup>iv</sup> <sub>1̄01̄</sub> -P(2)-O(18) <sup>iii</sup> <sub>1̄11̄</sub>		117(4)
P(2)-O(18) <sup>iii</sup> <sub>1̄11̄</sub>	1,45(4)	0,46 <sup>a</sup>	O(15) <sub>1̄01̄</sub> -P(2)-O(12) <sub>1̄00</sub>		103(2)
P(2)-O(18) <sup>iv</sup> <sub>1̄01̄</sub>	1,45(4)	0,46 <sup>a</sup>	O(18) <sup>iv</sup> <sub>1̄01̄</sub> -P(2)-O(12) <sub>1̄00</sub>		115(2)
P(2)-O(19) <sup>iii</sup> <sub>1̄11̄</sub>	1,46(6)	0,24 <sup>a</sup>	O(15) <sub>1̄01̄</sub> -P(2)-O(18) <sup>iii</sup> <sub>1̄11̄</sub>		102(5)
P(2)-O(19) <sup>iv</sup> <sub>1̄01̄</sub>	1,46(6)	0,24 <sup>a</sup>	O(18) <sup>iii</sup> <sub>1̄11̄</sub> -P(2)-O(12) <sub>1̄00</sub>		115(4)
P(2)-O(20) <sub>1̄01̄</sub>	1,500(5)	0,22 <sup>a</sup>	O(15) <sub>1̄01̄</sub> -P(2)-O(19) <sup>iv</sup> <sub>1̄01̄</sub>		103(3)
P(2)-O(14) <sub>1̄00</sub>	1,481(4)	0,79 <sup>a</sup>	O(19) <sup>iv</sup> <sub>1̄01̄</sub> -P(2)-O(19) <sup>iii</sup> <sub>1̄11̄</sub>		110(5)
P(2)-O(13) <sub>1̄11̄</sub>	1,521(15)	0,72 <sup>a</sup>	O(15) <sub>1̄01̄</sub> -P(2)-O(20) <sub>1̄01̄</sub>		104(2)
P(2)-O(13) <sup>ii</sup> <sub>1̄11̄</sub>	1,521(15)	0,72 <sup>a</sup>	O(19) <sup>iv</sup> <sub>1̄01̄</sub> -P(2)-O(20) <sub>1̄01̄</sub>		117(3)
		<b>5,67</b>	O(15) <sub>1̄01̄</sub> -P(2)-O(19) <sup>iii</sup> <sub>1̄11̄</sub>		103(7)
			O(19) <sup>iii</sup> <sub>1̄11̄</sub> -P(2)-O(20) <sub>1̄01̄</sub>		117(7)
			O(14) <sub>1̄00</sub> -P(2)-O(13) <sub>1̄11̄</sub>		109,0(7)
			O(13) <sub>1̄11̄</sub> -P(2)-O(13) <sup>ii</sup> <sub>1̄11̄</sub>		112(1)
			O(14) <sub>1̄00</sub> -P(2)-O(12) <sub>1̄00</sub>		104,2(8)
			O(13) <sub>1̄11̄</sub> -P(2)-O(12) <sub>1̄00</sub>		111,0(8)
			O(14) <sub>1̄00</sub> -P(2)-O(13) <sup>ii</sup> <sub>1̄11̄</sub>		109(1)
			O(13) <sup>ii</sup> <sub>1̄11̄</sub> -P(2)-O(12) <sub>1̄00</sub>		111(2)

### IV.1.4.3. Description de la structure

La position des paires d'électrons libres 6s<sup>2</sup> des atomes de bismuth et de plomb a été calculée grâce au programme HYBRIDE [108]. Le tableau IV.6. présente la position des paires libres et leur distance au noyau.

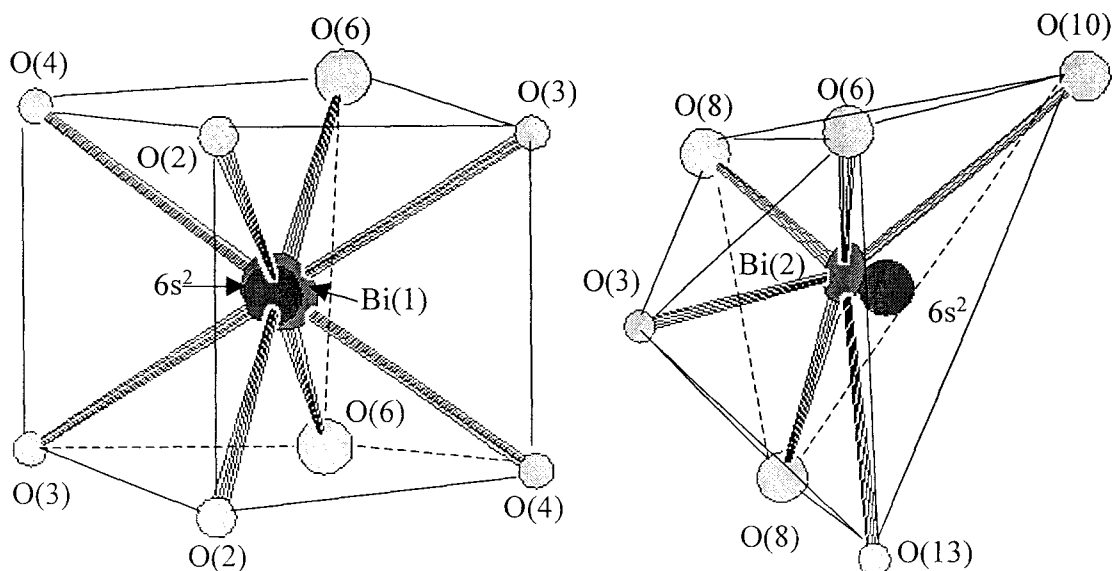
*Tableau IV.6. : Position des paires libres et distance au noyau (Å)*

Atome	x	y	z	d
Bi(1)	0.5	0.1582	0.5	0.21
Bi(2)	0.1694	0.1329	0.1748	0.41
Bi(3)	0.3234	0.3740	0.3270	0.54
Bi(4)	0.6096	0.3041	0.9688	1.1
Bi(5)	-0.0197	0.3224	0.35	0.27
Pb(1)	0	0	0	
Pb(2)	-0.2892	0	0.3494	0.56
Pb(3)	0.2972	0	0.3070	0.68

Nous remarquons que certaines positions des paires libres ne peuvent être déterminées par le programme du fait des environnements très symétriques de certains atomes. Le programme donne alors des distances paires libre-atome très faibles et non acceptables. C'est le cas de l'atome Pb(1).

Les atomes de bismuth et de plomb adoptent dans cette structure de nombreux types de polyèdres de coordination différents. Afin de simplifier les dessins, certains oxygènes n'occupant pas totalement leur site ont été enlevés en fonction de leur probabilité de présence, de leur distance à l'atome de bismuth ou de plomb et de celles avec les autres oxygènes partiellement occupé. C'est à dire que l'environnement oxygéné est représenté dans une de ses configurations possibles.

L'atome de bismuth Bi(1) est entouré par huit atomes d'oxygènes à des distances comprises entre 2,38Å et 2,66Å. O(2), O(2), O(3), O(3), O(4), O(4), O(6) et O(6) forment un cube légèrement déformé dont le centre est occupé par l'atome de bismuth, figure IV.5. La paire d'électrons libres est calculée à une distance très proche du noyau : 0,21Å. Ceci est vraisemblablement dû à l'environnement très symétrique de l'atome de bismuth.



*Figure IV.5. : Environnement oxygéné des atomes Bi(1) et Bi(2)*

L'atome Bi(2) est entouré par les atomes O(3), O(6), 2O(8), un atome qui occupe soit la position de O(10) avec une probabilité de présence de 76%, soit le site O(16), et un atome occupant alternativement les positions O(13) (54%), O(18) (29%), O(20) (16%). La figure IV.5. présente l'environnement oxygéné de l'atome Bi(2) en prenant en compte O(10) et O(13). O(13) forme avec O(6), 2O(8) et O(3) une pyramide à base rectangulaire, avec O(3) occupant le sommet. Bi(2) se trouve légèrement hors du plan rectangulaire à l'opposé de O(3). O(10) occupe alors une position opposée à O(3) décalée vers O(6) et O(8). La paire d'électrons libres se trouve très logiquement du même côté du plan rectangulaire, mais pointée dans la direction opposée à O(10). Les six atomes d'oxygènes forment un octaèdre déformé

par l'influence de la paire libre. Cette dernière est située à 0.41Å de l'atome de bismuth à l'opposé des atomes d'oxygènes les plus proches de Bi(2).

Le polyèdre de coordination de Bi(3), figure IV.6., est constitué de six atomes : à des distances  $< 3\text{Å}$  : O(4), O(6), 2O(7), O(16) et O(19). Ils constituent un octaèdre très déformé avec O(4), O(6), O(7), O(16) formant le plan équatorial et O(7) et O(19) aux sommets Le doublet non liant se trouve à 0.54Å de l'atome de plomb.

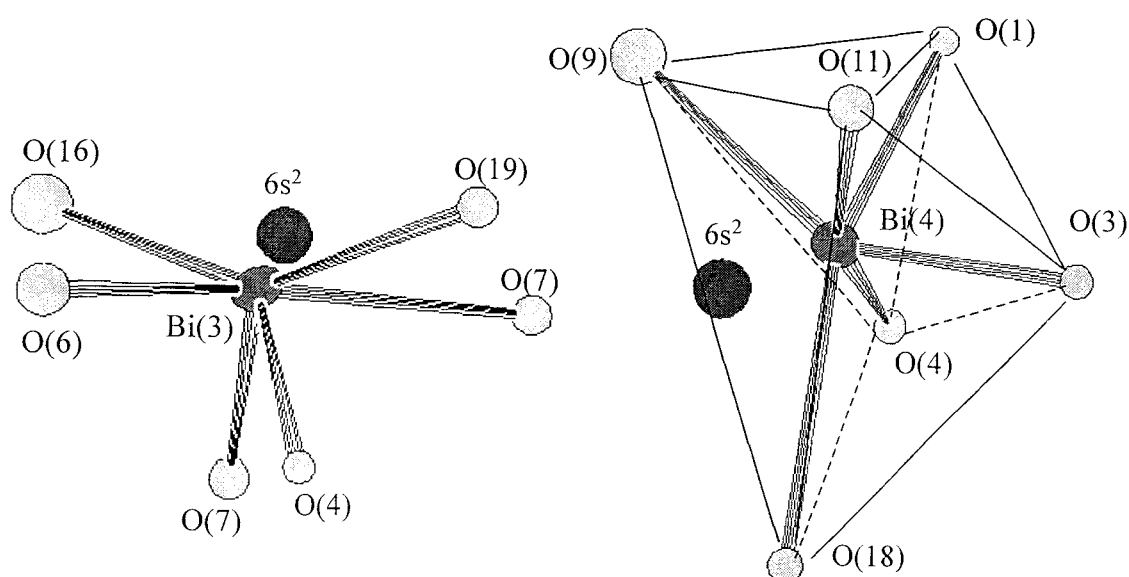


Figure IV.6. : Environnement oxygéné des atomes Bi(3) et Bi(4)

L'atome de bismuth Bi(4) est entouré par O(1), O(3), O(4), O(9) dont les sites sont totalement occupés, et par O(11) (76%) ou O(17) (24%), ainsi que par soit O(13) (54%), O(18) (29%) ou O(19) (16%), figure IV.6. Le polyèdre de coordination formé est très similaire à ceux rencontrés pour Bi(2) et Bi(3). La paire libre  $6s^2$  est située à 1,1Å du noyau.

Bi(5) est coordonné à O(5), O(7), O(8), O(11) (76%) ou O(16) (24%), et à soit O(12) (84%) ou O(19) (16%), ainsi qu'à O(13) (54%) ou O(15) (46%). L'environnement oxygéné

forme un octaèdre un peu moins déformé que précédemment (figure IV.7). Ceci explique que la distance calculée de la paire libre au noyau soit plus courte : 0.27Å.

Les polyèdres de coordination des atomes Bi(2) à Bi(5) consistent en des octaèdres plus ou moins déformés d'atomes d'oxygènes.

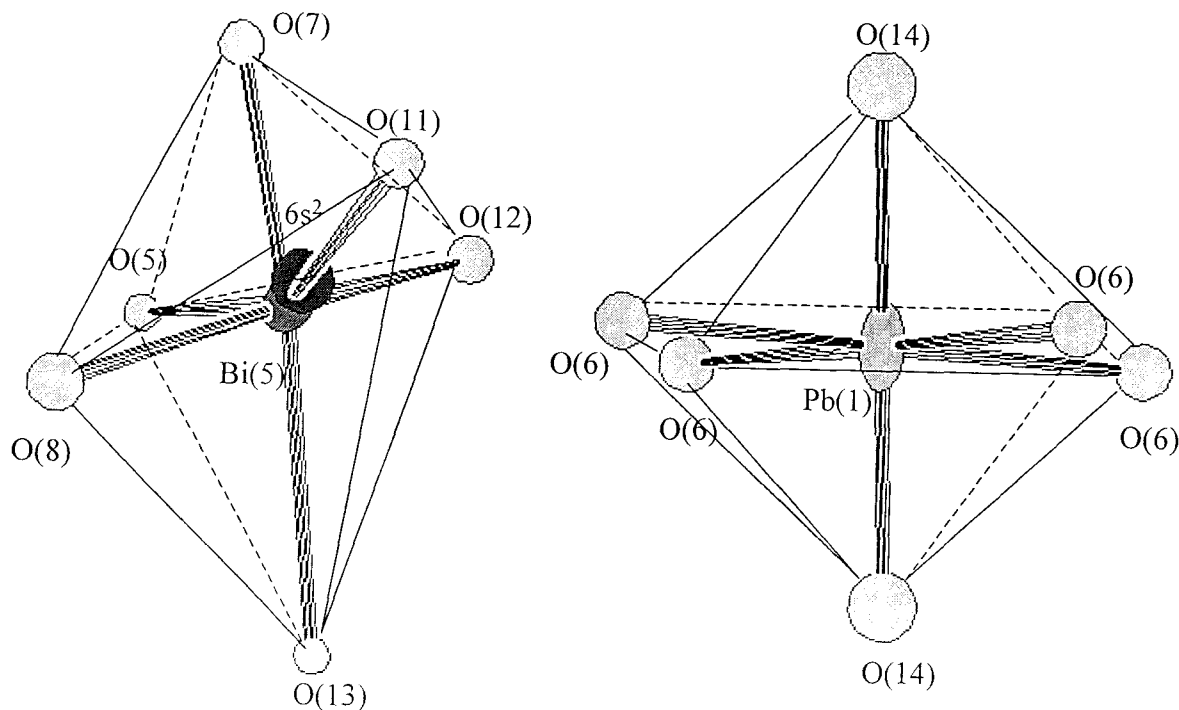
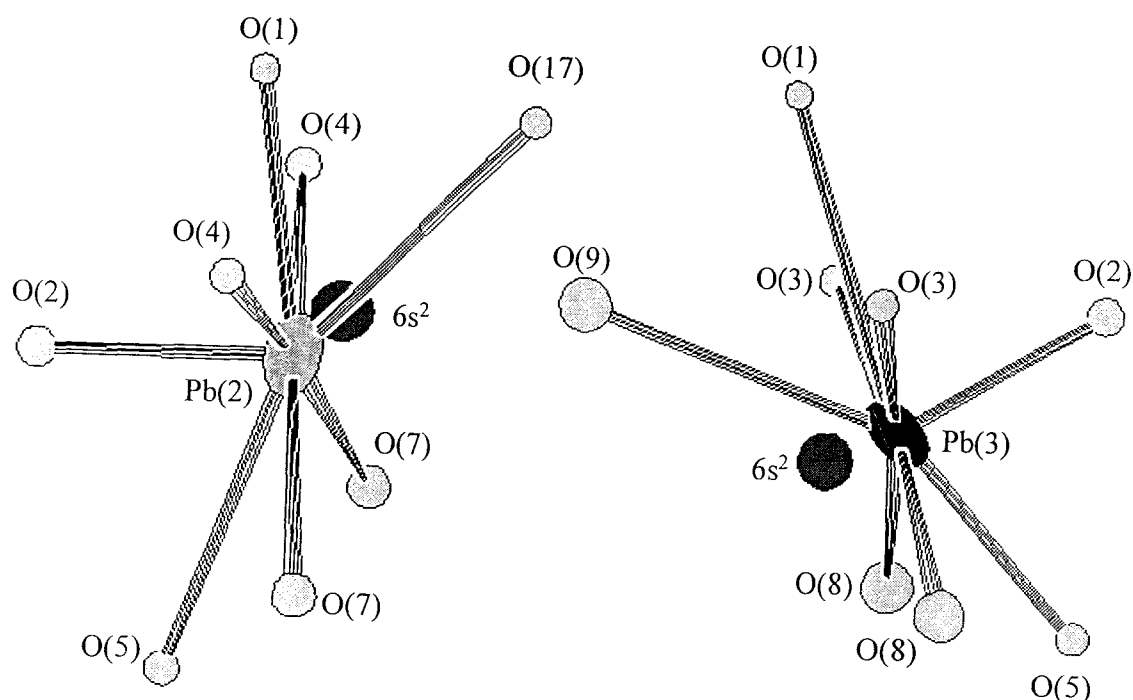


Figure IV.7. : Environnement oxygéné des atomes Bi(5) et Pb(1)

L'environnement de l'atome de plomb Pb(1) est très symétrique. L'atome de plomb s'inscrit au centre d'un rectangle formé par les quatre atomes O(6) à une distance de Pb(1) égale à 2,51(1) Å. Les atomes O(14), 2O(18) et O(20) sont situés de part et d'autre de ce plan. Seuls les deux atomes O(18) peuvent être présents en même temps. Si l'on considère la probabilité de présence et la proximité à l'atome de plomb, le choix se porte sur O(14) pour dessiner l'environnement oxygéné, figure IV.7. Le polyèdre de coordination est dans ce cas un octaèdre très symétrique. La paire libre ne peut être localisée, ceci est dû à la symétrie de l'environnement oxygéné de Pb(1) et se confirme par le calcul.



*Figure IV.8. : Environnement oxygéné des atomes Pb(2) et Pb(3)*

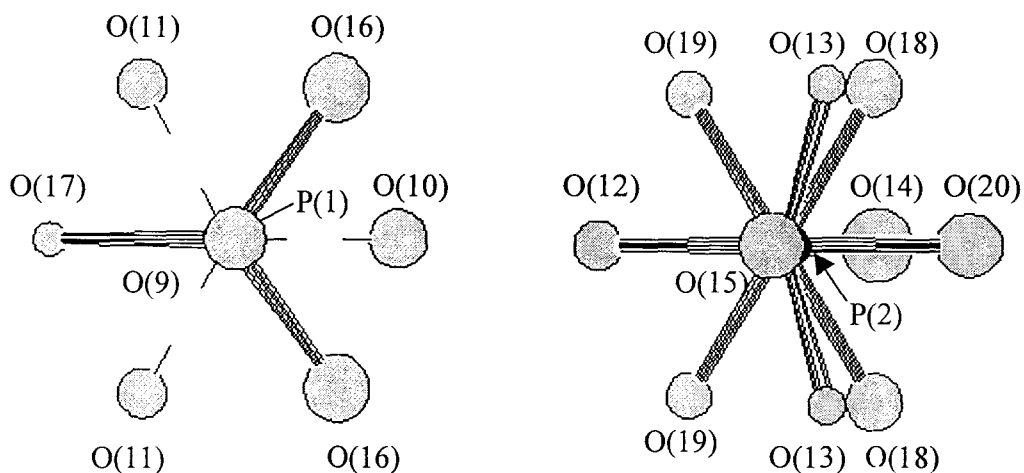
L'atome de plomb Pb(2) est entouré par huit atomes à des distances comprises entre 2,15Å et 2,88Å : O(2), O(1), 2O(4), 2O(7), O(5) et O(17), ce dernier atome ayant un taux d'occupation partielle (figure IV.8). Les atomes O(1), 2O(4), 2O(7) forment avec le plomb un plan. D'un côté de ce plan, se trouvent O(2) et O(5) ; O(2) est presque perpendiculaire au plan et est légèrement incliné du côté de O(1). O(17) se trouve de l'autre côté du plan et penche vers O(1). La paire d'électrons libres se trouve à 0,56Å du noyau. L'atome de plomb Pb(3) présente un environnement oxygéné similaire (figure IV.8.). Sa paire libre est à 0,68Å du noyau.

Les groupements phosphates sont désordonnés.

L'atome de phosphore P(1) est entouré par sept atomes, O(9), O(10), 2O(11), 2O(16) et O(17). Les distances et les angles entre le phosphore et les oxygènes, table IV.5., montrent que les atomes forment deux tétraèdres : le premier contient les atomes O(9), O(10), et 2O(11), le deuxième O(9), 2O(16) et O(17), figure IV.9. Le premier tétraèdre est présent à 76%, les 24% restant étant alloués au deuxième tétraèdre. Ces deux tétraèdres partagent une



arête P(1)-O(9). L'obtention d'un tétraèdre à partir du deuxième se fait par une rotation d'environ  $55^\circ$  autour de P(1)-O(9).

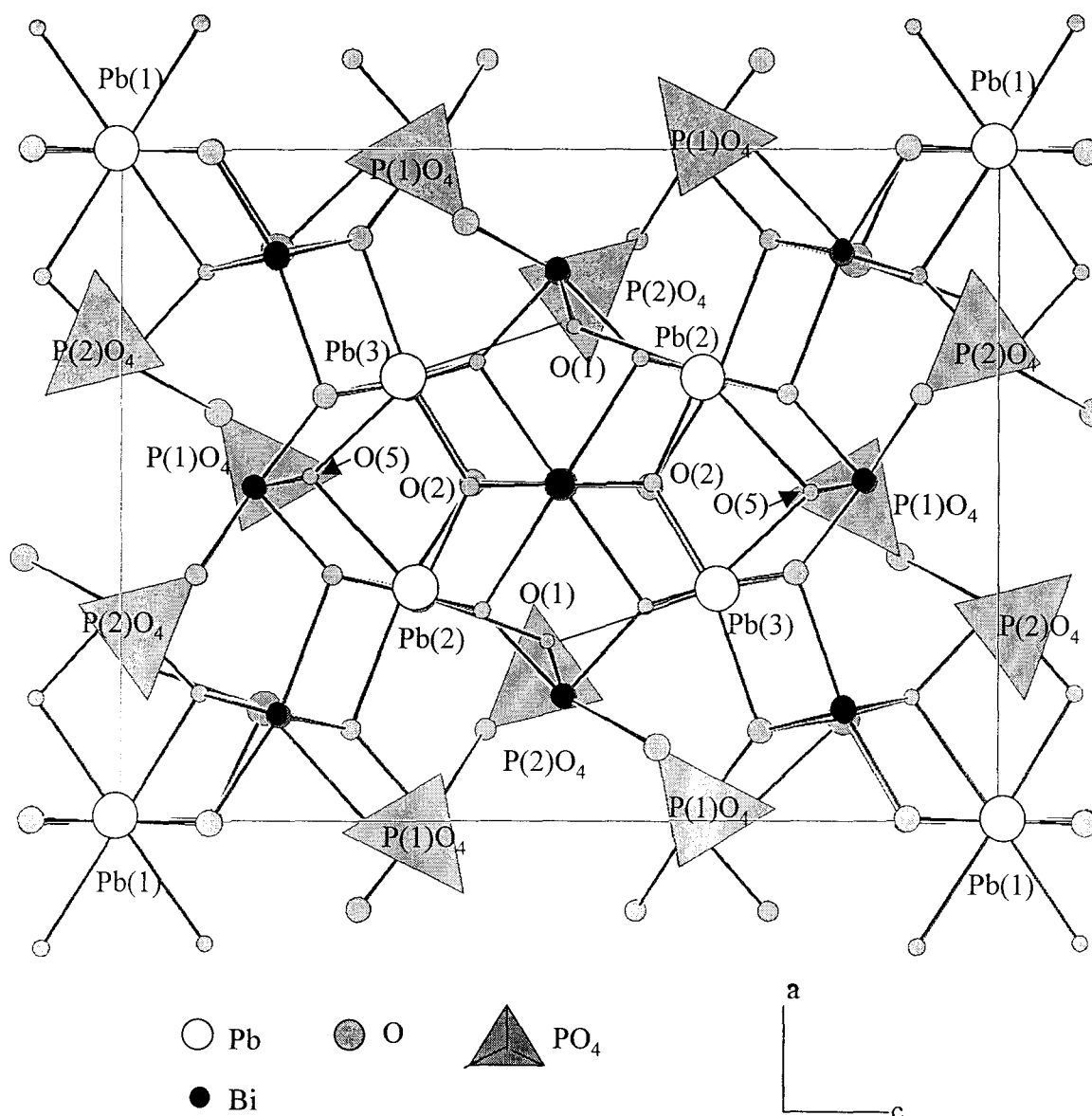


*Figure IV.9. : Groupements phosphate ; projection le long des liaisons O(9)-P(1) et O(15)-P(2)*

Dix atomes d'oxygènes entourent l'atome de phosphore P(2) : O(12), 2O(13), O(14), O(15), 2O(18), 2O(19) et O(20). Les distances et les angles entre le phosphore et les oxygènes montrent l'existence de trois tétraèdres  $PO_4$ . Le premier tétraèdre est formé par O(12), O(15), 2O(18), le deuxième par O(15), 2O(19), O(20), et le troisième par O(12), 2O(13) et O(14). On passe du premier tétraèdre au deuxième par une rotation d'environ  $55^\circ$  autour de P(2)-O(15). Le troisième tétraèdre est obtenu à partir du premier tétraèdre par une rotation d'environ  $55^\circ$  autour de P(2)-O(12). Le premier tétraèdre est présent à 29%, le deuxième à 16%, et le troisième à 54%. Ces groupements phosphates sont représentés sur la figure IV.9.

Des unités  $Pb_2O_2$  parallèles à  $[1\ 0\ 0]$  résultent du partage d'une arête formée par O(2) et O(5) qui sont liés tous les deux à Pb(2) et Pb(3). Deux unités sont liées par une faible liaison de van der Waals Pb(3)-O(1) ( $3,15(1)\text{\AA}$ ) et par une liaison forte Pb(2)-O(1) ( $2,44(1)\text{\AA}$ ) pour former des entités  $Pb_4O_6$  (figure IV.10.). Ces tétramères sont séparés par deux tétraèdres

$P(1)O_4$  parallèles à  $[0\ 0\ 1]$  et répétés par la périodicité. Ces chaînes sont séparées le long de l'axe  $c$  par des colonnes  $P(2)O_4-Pb(1)-P(2)O_4$  parallèles à l'axe  $a$ .



*Figure IV.10. : Structure de  $Pb_5Bi_{18}P_4O_{42}$  dans le plan  $ac$*

L'ensemble formé par ces enchaînements d'atomes de plomb et de groupements phosphate constitue un assemblage bidimensionnel parallèle au plan  $ac$  (figure IV.11.). Entre ces couches se situent des couches Bi-O parallèles au plan  $ac$ , figure IV.11., pour former un assemblage tridimensionnel.

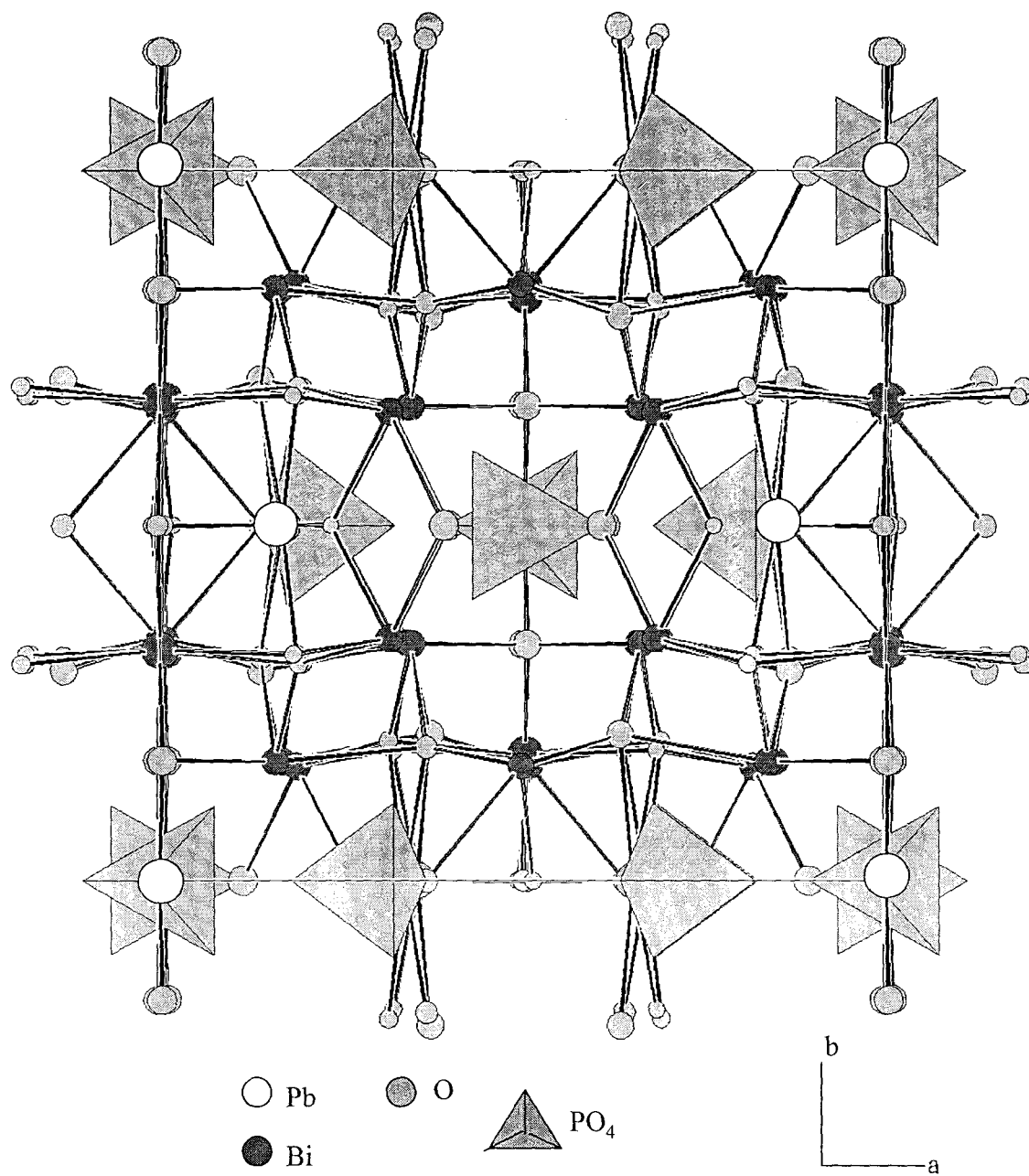


Figure IV.11. : Structure de  $Pb_5Bi_{18}P_4O_{42}$  dans le plan  $ab$

#### IV.1.4.4. Analogies avec la structure de $\delta-Bi_2O_3$

Les atomes de bismuth, plomb et phosphore de  $Pb_5Bi_{18}P_4O_{42}$  occupent sensiblement les mêmes positions que les atomes de bismuth dans la structure fluorine de  $\delta-Bi_2O_3$  ( $a_f$ ) [36-37] (figure IV.12.).

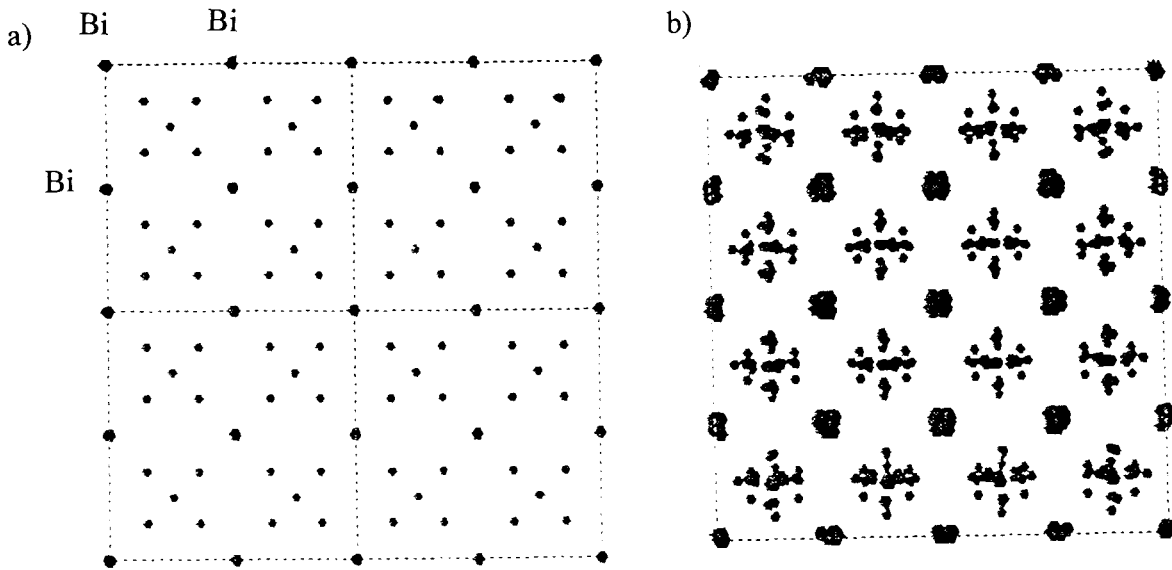


Figure IV.12. : Structure de  $\delta-Bi_2O_3$  selon [100] a) Battle et al. [36] b) Depero et al. [37]

La surstructure  $3 \times 3 \times 3$  qui caractérise  $Pb_5Bi_{18}P_4O_{42}$  s'explique ainsi par :

\* Une séquence -Pb(1)-P(1)-P(1)-Pb(1)- dans la direction [1 0 0] avec une distance

entre les atomes de plomb et de phosphore :  $Pb(1)-P(1) \approx a_f \frac{\sqrt{2}}{2}$

\* une séquence -Pb(1)-Bi(1)-Bi(1)-Pb(1)- dans la direction [0 1 0] avec une distance

$Pb(1)-Bi(1) \approx b_f \frac{\sqrt{2}}{2}$

\* une séquence -Pb(1)-P(2)-P(2)-Pb(1)- dans la direction [0 0 1] avec une distance

$Pb(1)-P(2) \approx c_f$

#### **IV.1.5. Synthèse et caractérisation des composés isotypes vanadate et arséniate**

##### **IV.1.5.1. Synthèses**

Les synthèses ont été effectuées selon les protocoles décrits parties III.1.1.2 et III.1.1.3. à partir de mélanges stœchiométriques.

##### **IV.1.5.2. Caractérisation structurale à température ambiante**

Le remplacement du phosphore par le vanadium et l'arsenic dans Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>P<sub>4</sub>O<sub>42</sub> conduit à deux nouvelles phases Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>V<sub>4</sub>O<sub>42</sub> et Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>As<sub>4</sub>O<sub>42</sub>. Les spectres de poudre de ces nouveaux composés définis attestent de leur isotypie avec Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>P<sub>4</sub>O<sub>42</sub>. La présence d'une impureté a été décelée avec Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>As<sub>4</sub>O<sub>42</sub> malgré l'attention portée à la synthèse de ce composé.

Un diagramme de poudre a été enregistré sur le diffractomètre Siemens D5000 de 5 à 50° en 2θ, par pas de 0,02° avec un temps d'intégration de 15s pour le vanadate et l'arséniate. Les valeurs des angles de Bragg ont été affinées grâce au logiciel Profile Fitting. La maille monoclinique centrée de Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>P<sub>4</sub>O<sub>42</sub> a été utilisée afin d'indexer les diagrammes de poudre. Après affinement par la méthode des moindres carrés, on obtient les paramètres de maille suivants :

a=12,009(4)Å, b=11,711(5)Å, c=16,143(7)Å et β=90,11(2)° pour le vanadate.

a=12,050(3)Å, b=11,701(4)Å, c=16,045(5)Å et β=89,90(2)° pour l'arséniate.

Les volumes de maille sont alors de 2144,5 Å<sup>3</sup> pour le phosphate, 2270,3 Å<sup>3</sup> pour le vanadate et 2262,3 Å<sup>3</sup> pour l'arséniate ; cette évolution est en accord avec les rayons ioniques des ions X<sup>5+</sup>.

L'angle β est plus proche de 90° pour ces deux composés que dans le cas de Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>P<sub>4</sub>O<sub>42</sub>. Il serait intéressant d'enregistrer des spectres présentant une meilleure résolution afin de mieux distinguer les pics qui se chevauchent.

Les tableaux IV.7.a. et IV.7.b. présentent les diagrammes de diffraction des rayons X indexés dans la maille monoclinique centrée pour Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>V<sub>4</sub>O<sub>42</sub> et Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>As<sub>4</sub>O<sub>42</sub>.

*Tableau IV.7.a. : Diffractogramme X de Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>V<sub>4</sub>O<sub>42</sub>*

h	k	l	D obs. (Å)	d calc. (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)	h	k	l	d obs. (Å)	d calc. (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)
1	0	1	9,646	9,627	7	2	4	-2	2,502	2,503	<1
0	1	1	9,483	9,479	<1	4	0	-4	2,410	2,411	<1
1	1	0	8,403	8,384	<1	4	3	-1	2,358	2,355	<1
0	2	0	5,843	5,856	<1	4	3	1	2,354	2,354	<1
1	1	2	5,806	5,811	<1	5	1	0	2,350	2,353	<1
2	1	1	5,073	5,070	3	3	4	-1	2,339	2,339	<1
0	1	3	4,886	4,890	1	2	3	5	2,298	2,297	<1
2	1	-3	3,802	3,795	<1	5	1	-2	2,260	2,260	<1
3	1	0	3,790	3,788	<1	4	2	-4	2,229	2,229	<1
2	1	3	3,785	3,788	1	2	4	4	2,203	2,204	<1
1	2	-3	3,764	3,764	<1	3	1	-6	2,196	2,195	<1
1	2	3	3,756	3,761	<1	3	1	6	2,193	2,192	1
1	1	-4	3,645	3,638	<1	2	5	-1	2,164	2,163	<1
1	1	4	3,636	3,635	<1	2	1	7	2,116	2,116	<1
1	3	2	3,374	3,372	<1	5	1	-4	2,033	2,034	<1
2	0	4	3,338	3,347	<1	6	0	0	2,003	2,002	11
3	0	-3	3,214	3,215	64	0	6	0	1,951	1,952	2
3	0	3	3,213	3,209	100	6	0	2	1,942	1,942	<1
0	3	3	3,159	3,160	25	3	3	6	1,938	1,937	20
4	0	-2	2,816	2,816	6	5	0	-5	1,929	1,929	<1
4	0	2	2,808	2,812	2	4	3	5	1,915	1,914	1
3	3	0	2,796	2,795	21	2	0	8	1,912	1,912	<1
0	0	6	2,689	2,691	7	2	6	0	1,855	1,856	<1
4	1	-3	2,560	2,560	<1	6	1	-3	1,852	1,852	<1
						5	4	-1	1,846	1,845	<1

*Tableau IV.7.b. : Diffractogramme X de Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>As<sub>4</sub>O<sub>42</sub>*

h	k	l	D obs. (Å)	d calc. (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)	h	k	L	d obs. (Å)	d calc. (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)
1	0	1	9,632	9,644	4	0	0	6	2,675	2,674	16
0	1	1	9,460	9,454	<1	4	1	3	2,563	2,563	<1
1	1	0	8,413	8,395	<1	3	0	5	2,508	2,509	<1
0	2	0	5,851	5,850	1	2	4	2	2,501	2,501	1
1	1	2	5,808	5,803	1	4	3	-1	2,359	2,359	<1
2	1	1	5,085	5,083	2	4	3	-1	2,356	2,358	<1
1	0	3	4,882	4,892	<1	2	3	-5	2,290	2,291	<1
0	1	3	4,865	4,864	1	4	2	4	2,229	2,229	<1
2	0	2	4,822	4,822	<1	2	4	4	2,201	2,201	<1
3	1	0	3,796	3,799	<1	3	1	6	2,188	2,189	1
1	1	4	3,621	3,621	3	3	1	-6	2,184	2,185	3
1	3	2	3,370	3,369	2	3	4	3	2,164	2,164	<1
2	0	4	3,340	3,342	<1	2	1	7	2,109	2,109	<1
0	2	4	3,310	3,308	<1	2	1	-7	2,107	2,106	<1
3	0	3	3,215	3,215	100	5	1	4	2,037	2,036	<1
0	3	3	3,152	3,151	65	6	0	0	2,010	2,008	10
1	0	5	3,103	3,102	1	0	6	0	1,950	1,950	9
4	0	2	2,823	2,822	5	6	0	-2	1,947	1,947	1
3	2	3	2,815	2,817	<1	3	3	6	1,934	1,935	28
3	3	0	2,800	2,798	42						

#### IV.1.6. Mesures de conductivité

Des mesures de conductivité ont été effectuées sur les trois composés isomorphes (figure IV.13.). Celles-ci présentent des comportements de type Arrhénius ; nous pourrions en déduire les valeurs des énergies d'activation.

La conductivité à 800°C est de  $1,3 \cdot 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$  pour le phosphate,  $3,2 \cdot 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$  pour l'arséniate et  $1,6 \cdot 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$  pour le vanadate ; les valeurs des énergies d'activation  $E_a$  sont respectivement de 1,22, 0,91 et 0,83 eV. La conductivité s'améliore en passant du phosphate à l'arséniate, puis au vanadate. Ce phénomène peut être imputé au fait que les groupements phosphates sont toujours tétraédriques alors que les groupements vanadates seraient plus désordonnés ; ceci favoriserait la migration des oxygènes à l'intérieur de la structure. La résolution structurale des composés vanadate et arséniate permettrait sûrement d'explicitier ces différences de conductivités.

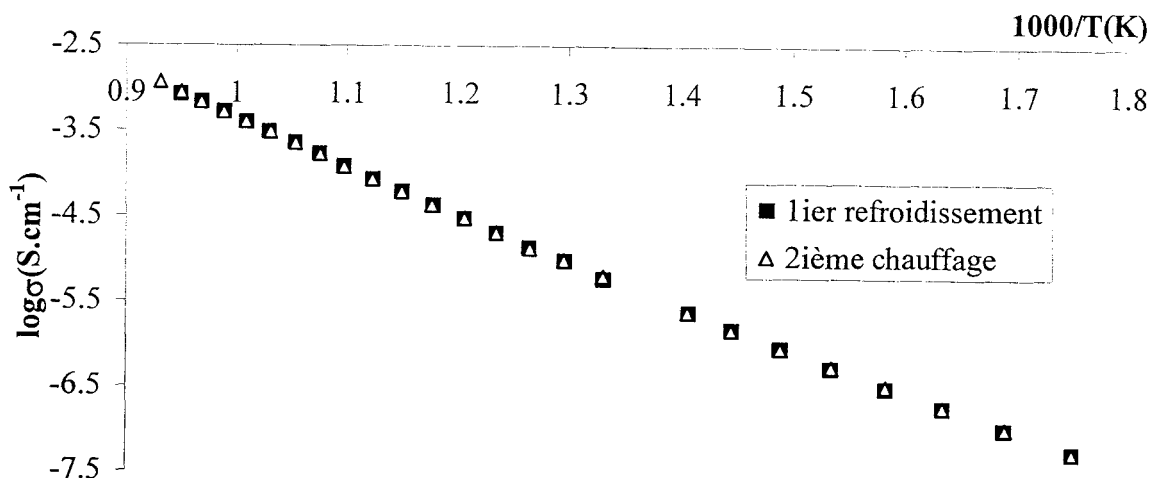


Figure IV.13.a. : Evolution de la conductivité de  $Pb_5Bi_{18}P_4O_{42}$  en fonction de la température ; diagramme d'Arrhénius



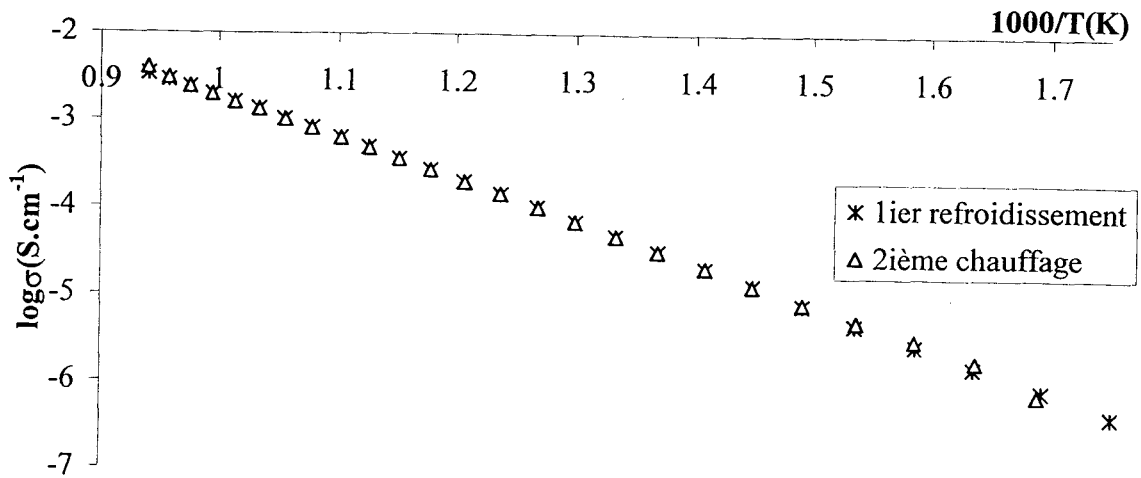


Figure IV.13.b. : Evolution de la conductivité de  $Pb_5Bi_{18}As_4O_{42}$  en fonction de la température ; diagramme d'Arrhénius

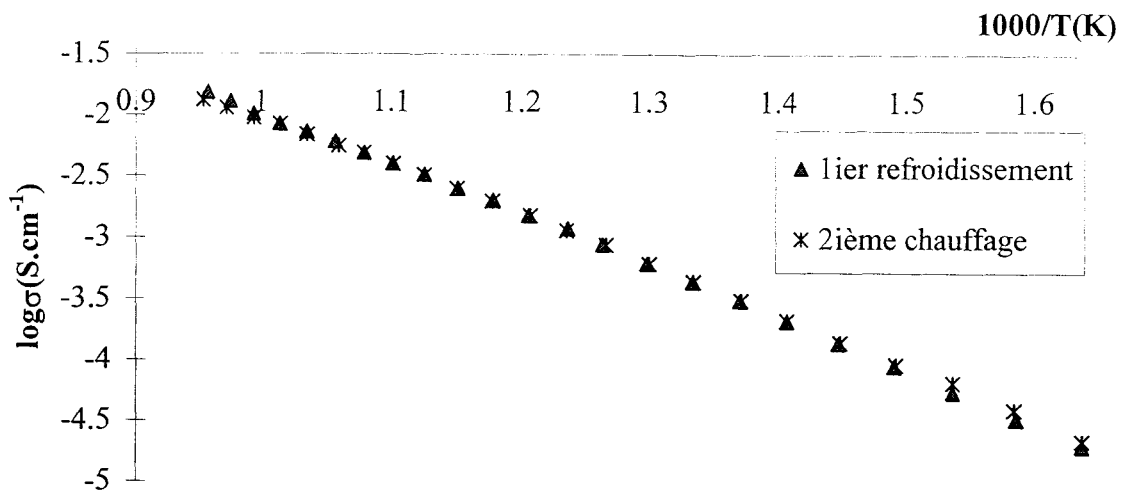


Figure IV.13.c. : Evolution de la conductivité de  $Pb_5Bi_{18}V_4O_{42}$  en fonction de la température ; diagramme d'Arrhénius

## IV.2. $Pb_{10}Bi_{33,33}P_{10}O_{85}$

### IV.2.1. Synthèse et caractérisation de la composition « $PbBi_3PO_8$ »

Au chapitre II, afin d'identifier les différentes phases présentes lors de l'étude du système pseudo-binaire  $PbO-BiPO_4$ , les composés définis précédemment répertoriés dans le diagramme ternaire  $PbO-Bi_2O_3-P_2O_5$  ont été synthétisés. Nous avons donc tenté de reproduire les résultats de Jie *et al.* [22]. Ils proposent la synthèse d'un composé défini de formule  $PbBi_3PO_8$  à partir de  $PbO$ ,  $Bi_2O_3$ , et  $NH_4H_2PO_4$  dans les proportions stœchiométriques requises à  $300^\circ C$  pendant un jour, puis à  $800^\circ C$  pendant 50 jours. Le cliché du produit ainsi obtenu présente les raies caractéristiques de «  $PbBi_3PO_8$  », mais aussi celles de  $PbBiPO_5$ , figure IV.14.

La composition «  $PbBi_3PO_8$  » est un mélange de deux composés définis,  $PbBiPO_5$  et un inconnu X dont la maille serait celle déterminée par Jie *et al.* [22] pour «  $PbBi_3PO_8$  », soit une maille quadratique de paramètres :  $a=11,7560(5)\text{\AA}$  et  $c=15,604(1)\text{\AA}$ .

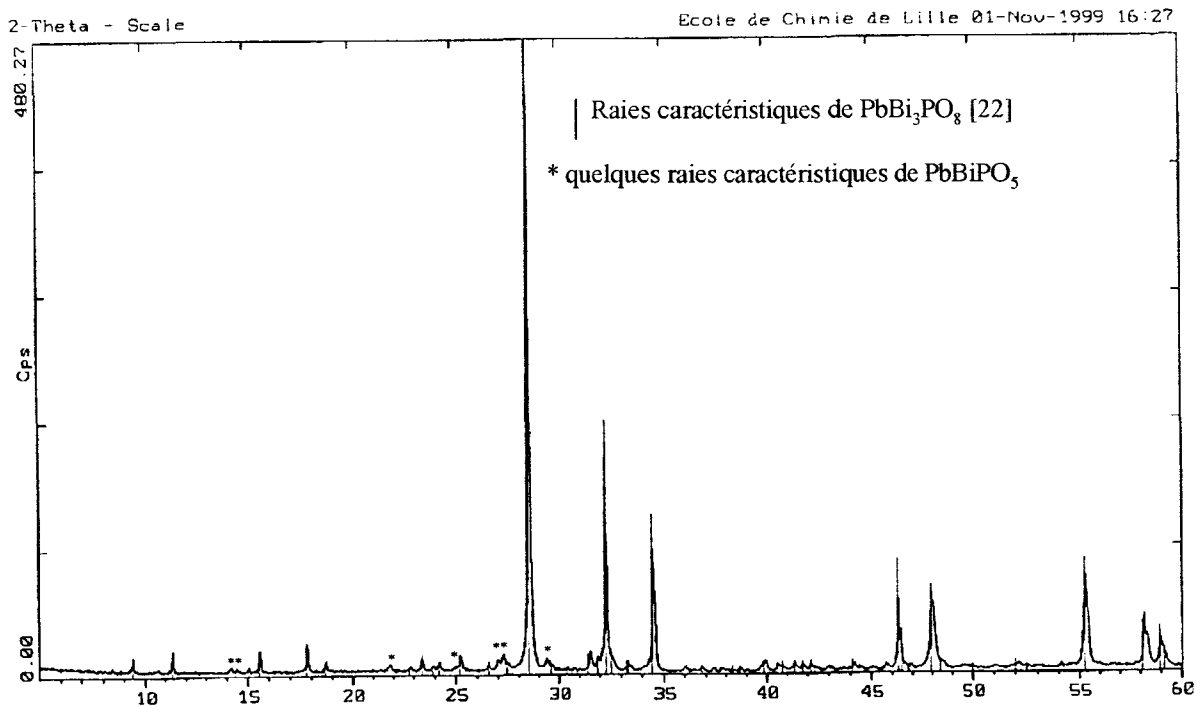


Figure IV.14. : Diffractogramme X de la composition «  $PbBi_3PO_8$  »

## IV.2.2. Recherche de la composition de la phase quadratique I

### \* Méthode

Afin de déterminer la formule exacte du composé inconnu X, différentes compositions situées sur la ligne PbBiPO<sub>5</sub>-« PbBi<sub>3</sub>PO<sub>8</sub> » ont été synthétisées. Dans tous les cas, la diffraction des rayons X montre qu'il s'agit de mélanges biphasés de PbBiPO<sub>5</sub> et X dans des proportions variables. Plus on se rapproche de la composition exacte de X, et plus le taux de PbBiPO<sub>5</sub> est faible. Des mélanges de masses constantes m<sub>1</sub> de NH<sub>4</sub>Br, choisi comme étalon, et m<sub>2</sub> d'échantillon de composition donnée sont réalisés. L'exploitation des clichés de diffraction X sur film s'effectue à l'aide d'un microdensitomètre qui donne les intensités des différentes raies ; les diffractogrammes sont alors étudiés par la méthode décrite par Conflant [139]. La disparition progressive de PbBiPO<sub>5</sub> dans le mélange, c'est à dire la diminution de l'intensité des raies de PbBiPO<sub>5</sub> par rapport à l'intensité d'une raie étalon, est suivie en fonction de la composition du mélange. Le tracé de la droite intensité(PbBiPO<sub>5</sub>)/intensité(NH<sub>4</sub>Br)=f(composition) conduit par extrapolation à la détermination de la composition exacte de X. Elle correspond alors au rapport I(PbBiPO<sub>5</sub>)/I(NH<sub>4</sub>Br)=0.

### \* Résultats

On suit l'évolution de l'intensité des raies d'indices 2 0  $\bar{1}$  et 0 1 1 de PbBiPO<sub>5</sub> rapportée à celle de la raie 2 2 0 de NH<sub>4</sub>Br en fonction de la composition du mélange. La courbe I(PbBiPO<sub>5</sub>)/I(NH<sub>4</sub>Br)=f(composition) est reportée figure IV.15.

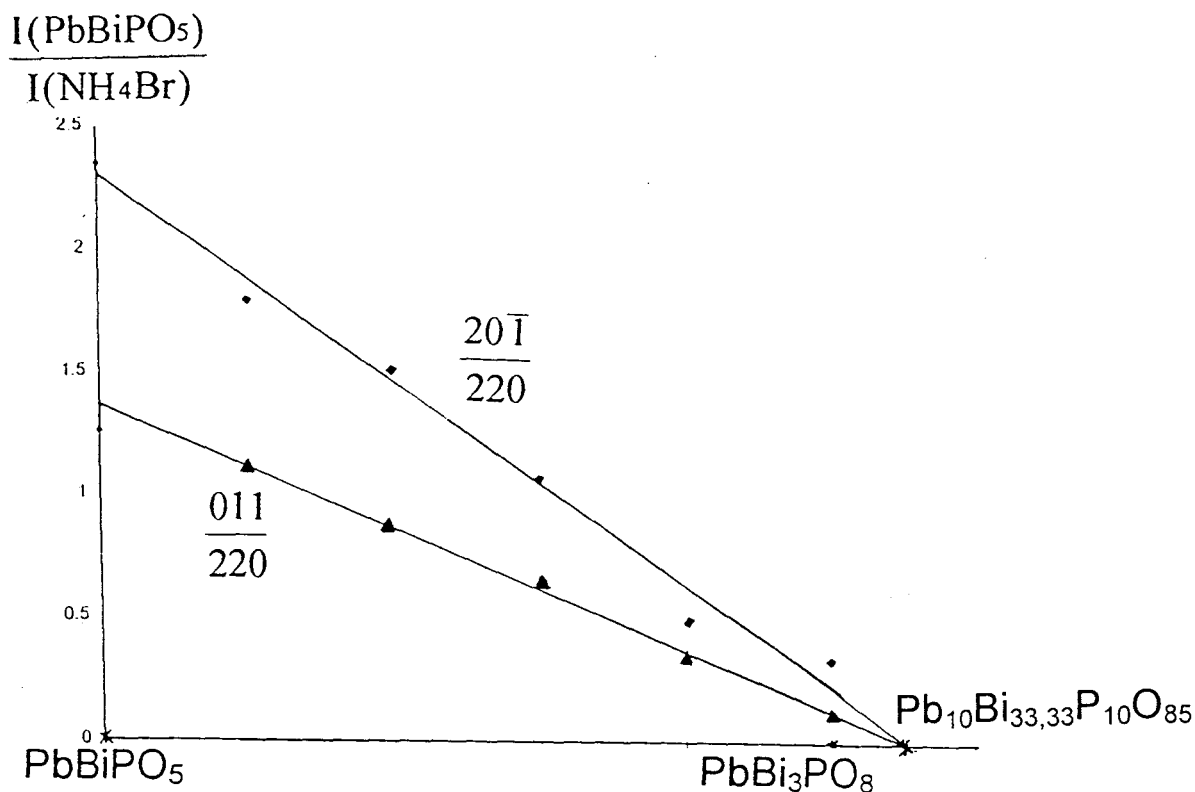


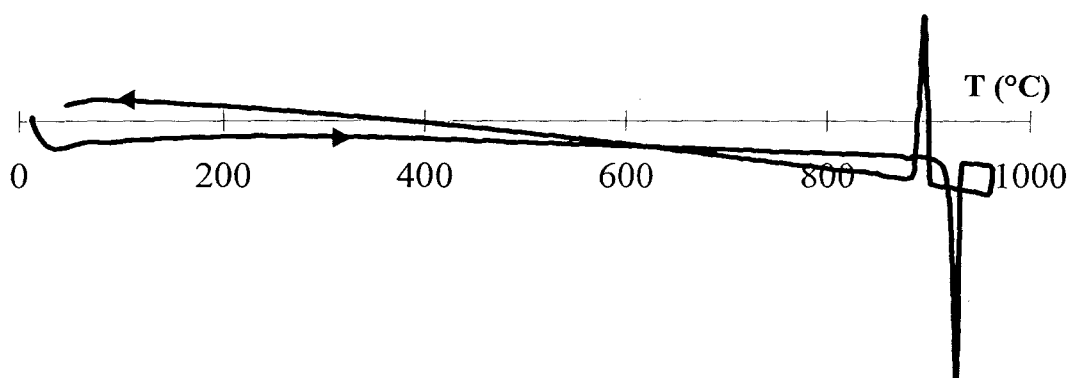
Figure IV.15. : Courbe  $I(PbBiPO_5)/I(NH_4Br)=f(\text{composition})$

L'extrapolation de la droite à  $I(PbBiPO_5)/I(NH_4Br)=0$  indique ainsi la composition probable de la phase inconnue X :  $Pb_{10}Bi_{33,33}P_{10}O_{85}$  (ou  $PbBi_{3,33}PO_{8,5}$ ).

#### IV.2.3. Evolution en fonction de la température de $Pb_{10}Bi_{33,33}P_{10}O_{85}$

Le composé défini  $Pb_{10}Bi_{33,33}P_{10}O_{85}$  est synthétisé dans des proportions stoechiométriques selon la méthode exposée au chapitre II partie II.1. La poudre ainsi obtenue est de couleur blanche.

### IV.2.3.1. Analyse thermique différentielle

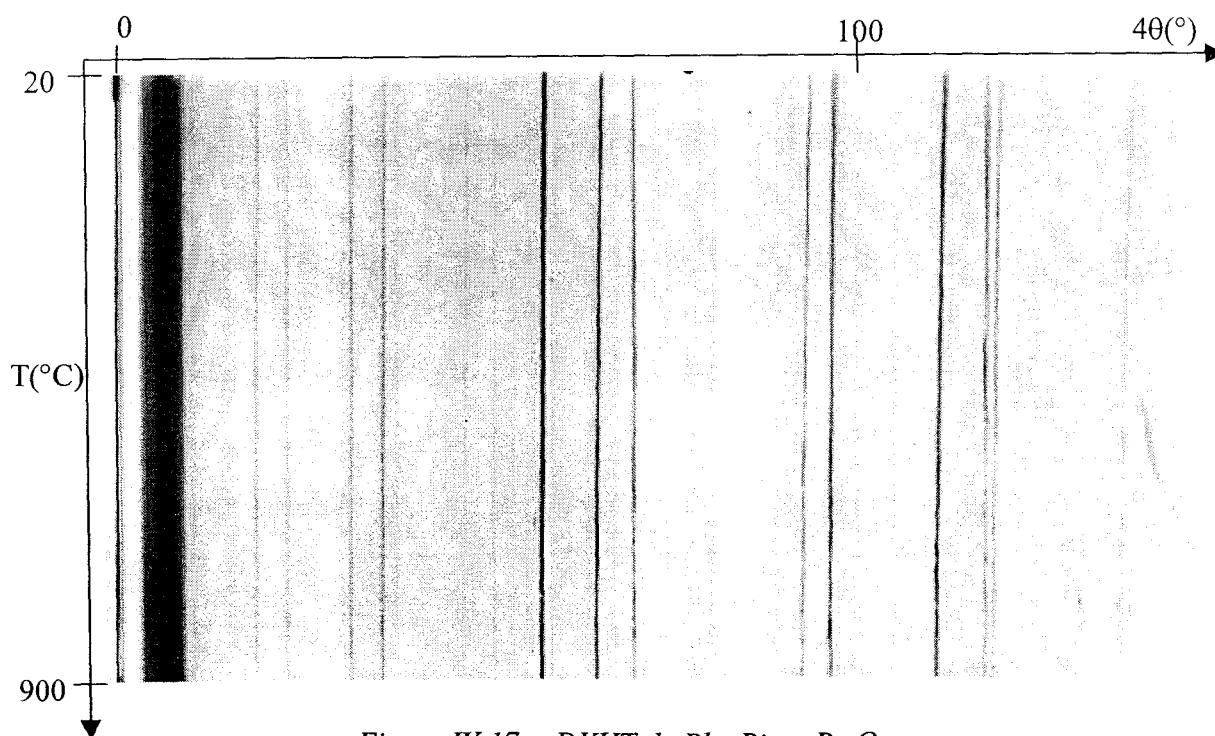


*Figure IV.16. : ATD de  $Pb_{10}Bi_{33,33}P_{10}O_{85}$*

L'ATD présente un pic endothermique à 925°C lors du chauffage et un pic exothermique au refroidissement à 903°C (figure IV.16.). Ces deux phénomènes correspondent respectivement à la fusion et la solidification du composé.

### IV.2.3.2. Thermodiffractogramme X

Un cliché de diffraction des rayons X en fonction de la température a été réalisé de 20 à 900°C en 48h (figure IV.17.). Aucune transformation ne se produit.



*Figure IV.17. : DXHT de  $Pb_{10}Bi_{33,33}P_{10}O_{85}$*

## **IV.2.4. Caractérisation à température ambiante**

### **IV.2.4.1. Détermination des paramètres de maille sur monocristal**

#### **IV.2.4.1.1. Synthèse de monocristaux**

L'échantillon pulvérulent est porté à 950°C pendant 2h dans une nacelle d'or soudée. On refroidit alors lentement de 950 à 800°C en 100h. Le four est alors coupé. Les cristaux ainsi obtenus sont incolores.

#### **IV.2.4.1.2. Collecte des intensités**

Le monocristal a été soumis à un rayonnement de type synchrotron de longueur d'onde  $\lambda=0,1602\text{\AA}$ , à Brookhaven, USA. Les données ont été collectées grâce à un détecteur MAR-CCD sur la ligne 5BMD. L'analyse des données [138] conduit à la détermination d'une maille monoclinique centrée de paramètres :

$$a=11,341(2)\text{\AA}, b=16,604(3)\text{\AA}, c=11,414(2)\text{\AA}, \beta=93,69(3)^\circ$$

En regardant les intensités diffractées, on note que les réflexions très intenses correspondent à des indices multiples de 3 ; ceci montre l'existence d'une surstructure 3x3x3.

La structure du nouveau composé Pb<sub>10</sub>Bi<sub>33,33</sub>P<sub>10</sub>O<sub>85</sub> n'a pour l'instant pas été résolue.

#### **IV.2.4.2. Affinement des paramètres de maille sur poudre**

Un diagramme de poudre a été enregistré sur le diffractomètre Siemens D5000 de 5 à 55° en 2 $\theta$ , par pas de 0,02° avec un temps d'intégration de 15s. Les valeurs des angles de

Bragg ont été affinées grâce au logiciel Profile Fitting. Après affinement par la méthode des moindres carrés, on obtient les paramètres de maille suivant :

$$a=11,366(4)\text{Å}, b=16,615(4)\text{Å}, c=11,404(3)\text{Å} \text{ et } \beta=93,75(2)^\circ$$

Le tableau IV.8. présente le diagramme de diffraction des rayons X de Pb<sub>10</sub>Bi<sub>33,33</sub>P<sub>10</sub>O<sub>85</sub> indexé dans la maille monoclinique centrée.

Jie *et al.* [22] proposaient comme paramètres de maille  $a=11,7560(5)\text{Å}$  et  $c=15,604(1)\text{Å}$ . Cette maille ne permet pas d'indexer correctement les spectres de poudre que nous avons obtenu, notamment les raies de faibles intensités qui correspondent à la surstructure.

Les réflexions les plus intenses correspondent à des indices :  $3\cdot h$  ;  $3\cdot k$  ;  $3\cdot l$ . Ceci confirme la surstructure  $3\times 3\times 3$  décrite au paragraphe précédent.

#### IV.2.4.3. Surstructure de type δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pb<sub>10</sub>Bi<sub>33,33</sub>P<sub>10</sub>O<sub>85</sub> présente donc, comme Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>P<sub>4</sub>O<sub>42</sub> (paragraphe IV.1.3.5.), une surstructure  $3\times 3\times 3$  de δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [36-37].

Les paramètres de maille découlent de ceux de la phase fluorine δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par la transformation suivante :

$$\vec{a} \approx 3/2\vec{a}_f - 3/2\vec{c}_f$$

$$\vec{b} \approx 3\vec{b}_f$$

$$\vec{c} \approx 3/2\vec{a}_f + 3/2\vec{c}_f$$

Tableau IV.8. : Diffractogramme X de  $Pb_{10}Bi_{33,33}P_{10}O_{85}$

h	k	l	D obs. (Å)	d calc. (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)	h	k	L	d obs. (Å)	d calc. (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)
0	1	1	9,409	9,388	1	1	4	3	2,688	2,689	<1
1	1	0	9,349	9,367	2	2	3	3	2,680	2,680	<1
1	0	-1	8,288	8,309	<1	4	1	1	2,671	2,675	<1
1	0	1	7,773	7,783	2	1	6	-1	2,626	2,627	<1
1	2	-1	5,868	5,875	<1	1	6	1	2,609	2,609	<1
0	0	2	5,708	5,690	<1	3	0	3	2,597	2,594	19
1	2	1	5,679	5,680	3	0	5	3	2,498	2,500	<1
1	3	0	4,975	4,977	5	0	6	2	2,489	2,490	<1
1	1	2	4,743	4,750	1	4	0	2	2,473	2,474	<1
0	2	2	4,701	4,694	<1	1	3	4	2,438	2,440	<1
0	4	0	4,153	4,154	<1	2	2	4	2,374	2,375	<1
2	0	2	3,891	3,891	<1	0	4	4	2,347	2,347	<1
2	3	-1	3,796	3,796	2	0	7	1	} 2,324	2,324	} <1
1	4	-1	3,714	3,715	<1	1	7	0		3,323	
2	3	1	3,691	3,690	<1	3	4	-3	2,305	2,304	<1
1	4	1	3,665	3,665	<1	2	6	2	2,258	2,256	2
2	2	2	3,525	3,524	3	2	5	3	2,252	2,252	<1
1	2	-3	3,361	3,357	<1	1	6	-3	2,210	2,211	<1
2	4	0	3,353	3,351	<1	3	1	4	2,187	2,186	<1
1	2	3	3,247	3,248	<1	1	6	3	2,178	2,178	1
2	1	-3	3,199	3,192	<1	2	7	-1	} 2,160	2,160	} <1
0	3	3	3,127	3,130	100	4	3	-3		2,160	
2	1	3	3,011	3,011	<1	1	7	2	2,141	2,141	1
2	4	-2	2,938	2,937	<1	2	4	4	2,128	2,129	<1
2	4	2	2,840	2,840	1	1	5	4	2,103	2,104	<1
4	0	0	2,834	2,835	<1	2	1	5	2,049	2,049	1
2	5	-1	2,803	2,802	2	4	2	-4	2,015	2,015	<1
0	6	0	2,769	2,769	39	1	8	1	2,008	2,007	<1
4	1	-1	2,755	2,756	1	0	6	4	1,984	1,984	<1
1	4	-3	2,749	2,750	1	3	6	-3	1,958	1,958	12



Il est possible de relier les mailles des nouveaux composés définis Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>P<sub>4</sub>O<sub>42</sub> (1) et Pb<sub>10</sub>Bi<sub>33,33</sub>P<sub>10</sub>O<sub>85</sub> (2) :

$$a_2 \approx a_1$$

$$b_2 \approx c_1$$

$$c_2 \approx b_1$$

Ces deux analogies présagent des relations structurales qui existent entre Pb<sub>10</sub>Bi<sub>33,33</sub>P<sub>10</sub>O<sub>85</sub> et Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>P<sub>4</sub>O<sub>42</sub>, δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### **IV.2.5. Synthèse et caractérisation des composés isotypes Pb<sub>10</sub>Bi<sub>33,33</sub>X<sub>10</sub>O<sub>85</sub> avec X=V et As**

##### **IV.2.5.1. Synthèses**

Les synthèses ont été effectuées selon les protocoles décrits parties III.1.1.2 et III.1.1.3. à partir de mélanges stœchiométriques. Des clichés de diffraction X sur poudre ont permis par comparaison avec celui du phosphate de constater l'isomorphie de tous ces nouveaux composés.

##### **IV.2.5.2. Caractérisation structurale à température ambiante**

Un diagramme de poudre a été enregistré sur le diffractomètre Siemens D5000 de 5 à 55° en 2θ, par pas de 0,02° avec un temps d'intégration de 15s, pour les phases vanadate et arséniate. Les valeurs des angles de Bragg ont été affinées grâce au logiciel Profile Fitting. La maille de Pb<sub>10</sub>Bi<sub>33,33</sub>P<sub>10</sub>O<sub>85</sub> est utilisée afin d'indexer les diagrammes de poudre (tableau IV.9.).

Tableau IV.9.a. : Diffractogramme X de  $Pb_{10}Bi_{33,33}As_{10}O_{85}$

h	k	l	D obs. (Å)	d calc. (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)	h	k	L	d obs. (Å)	d calc. (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)
0	1	1	}9,530	9,521	}2	0	6	0	2,786	2,786	34
1	1	0		9,514		1	4	-3	}2,772	2,773	}1
1	0	-1	8,343	8,349	<1	3	4	-1		2,772	
1	0	1	8,020	8,032	2	2	3	3	2,746	2,746	<1
1	2	-1	5,914	5,907	1	1	4	3	}2,735	2,737	} <1
1	2	1	5,796	5,792	2	0	2	4		2,736	
1	3	0	5,025	5,021	3	3	4	1	2,735	15	
1	1	2	4,877	4,879	<1	3	0	3	2,677	2,677	<1
0	2	2	}4,752	4,761	} <1	1	6	1	2,633	2,632	<1
2	2	0		7,757		0	6	2	}2,511	2,511	} <1
2	3	-1	3,826	3,824	<1	2	6	0		2,510	
2	2	-2	3,732	3,735	<1	1	3	4	2,490	2,490	<1
1	4	1	3,706	3,708	<1	0	4	4	2,382	2,380	<1
2	2	2	}3,620	3,620	}1	0	7	1	}2,339	2,339	} <1
1	0	3		3,621		1	7	0		2,339	
1	2	-3	}3,389	3,388	} <1	2	6	2	2,289	2,289	<1
3	2	-1		3,385		<1	1	6	-3	2,227	2,227
1	2	3	3,325	3,322	<1	1	6	3	2,208	2,208	<1
3	2	1	3,316	3,320	<1	5	2	-1	2,206	2,205	<1
0	3	3	3,174	3,174	100	5	2	1	2,175	2,175	<1
2	4	-2	2,950	2,954	<1	2	7	1	}2,162	2,163	} <1
2	4	2	2,898	2,896	<1	1	5	-4		2,162	
1	5	-2	}2,822	2,822	}2	4	5	1	2,138	2,138	<1
2	5	-1		2,821		<1	4	3	3	2,105	2,105
1	5	2	}2,797	2,796	}1	1	8	1	2,023	2,022	<1
2	5	1		2,796		<1	5	4	-1	2,006	2,006
						3	6	-3	1,970	1,969	12

Tableau IV.9.b. : Diffractogramme X de  $Pb_{10}Bi_{33,33}V_{10}O_{85}$

H	k	l	D obs. (Å)	d calc. (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)	h	k	L	d obs. (Å)	d calc. (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)
0	1	1	9,596	9,527	<1	2	0	-4	2,633	2,633	<1
1	1	0	9,505	9,505	3	0	5	3	2,527	2,528	<1
1	0	-1	8,342	8,350	<1	0	6	2	}2,511	2,510	}<1
1	0	1	8,029	8,031	4	2	2	-4		2,511	
1	2	-1	5,901	5,906	1	2	6	0	2,507	2,509	<1
1	2	1	5,786	5,790	3	1	3	4	2,491	2,492	<1
1	3	0	5,016	5,018	5	4	3	1	2,486	2,486	<1
1	1	2	4,876	4,881	1	4	2	2	2,437	2,436	<1
0	2	2	4,777	4,763	<1	0	4	4	2,381	2,382	<1
2	2	0	4,744	4,753	<1	3	1	-4	2,338	2,338	1
2	3	-1	3,823	3,822	2	2	6	-2	2,319	2,317	<1
1	4	-1	}3,735	3,736	}<1	2	5	3	2,295	2,295	<1
2	2	-2		3,735		2,290	2,291	<1			
1	4	1	3,703	3,706	<1	2	6	2	2,289	2,288	<1
3	0	-1	3,701	3,699	<1	3	4	3	}2,254	2,254	}<1
2	2	2	3,619	3,619	2	3	1	4		2,254	
1	2	-3	3,389	3,390	<1	1	6	-3	}2,226	2,227	}<1
1	2	3	3,324	3,324	<1	2	4	-4		2,227	
3	1	-2	3,203	3,207	<1	1	6	3	2,208	2,208	<1
0	3	3	3,173	3,176	100	1	7	-2	2,174	2,174	<1
2	4	-2	2,955	2,953	<1	2	7	1	2,161	2,162	<1
2	4	2	2,896	2,895	<1	1	5	4	2,139	2,140	<1
2	5	-1	2,821	2,820	2	2	1	5	2,108	2,107	<1
1	1	-4	2,800	2,798	<1	4	3	3	2,104	2,104	<1
0	6	0	2,785	2,785	51	5	3	-2	2,027	2,027	<1
1	4	-3	2,773	2,774	1	3	0	-5	2,023	2,022	<1
2	3	3	2,747	2,746	1	4	0	4	2,007	2,008	<1
1	4	3	2,736	2,737	<1	3	6	-3	1,970	1,969	19
3	0	3	2,678	2,677	15						

Après affinement par la méthode des moindres carrés, les paramètres de maille sont ainsi obtenus et sont regroupés dans le tableau IV.10. :

*Tableau IV.10. : Paramètres de maille des composés de formule Pb<sub>10</sub>Bi<sub>33,33</sub>X<sub>10</sub>O<sub>85</sub>*

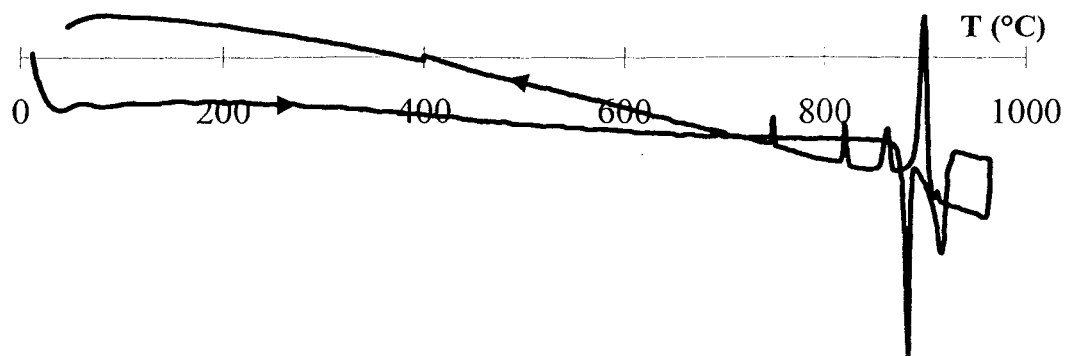
*(X=P, As, et V)*

Composé	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta$ (°)	V(Å <sup>3</sup> )	Rayons ioniques (Å)
Pb <sub>10</sub> Bi <sub>33,33</sub> P <sub>10</sub> O <sub>85</sub>	11,366(4)	16,615(4)	11,404(3)	93,75(2)	2149	r(P <sup>5+</sup> )=0,17
Pb <sub>10</sub> Bi <sub>33,33</sub> As <sub>10</sub> O <sub>85</sub>	11,580(3)	16,718(3)	11,591(3)	92,22(2)	2242	r(As <sup>5+</sup> )=0,335
Pb <sub>10</sub> Bi <sub>33,33</sub> V <sub>10</sub> O <sub>85</sub>	11,567(4)	16,709(5)	11,605(3)	92,23(2)	2241	r(V <sup>5+</sup> )=0,355

#### IV.2.5.3. Evolution en fonction de la température

\* Pb<sub>10</sub>Bi<sub>33,33</sub>V<sub>10</sub>O<sub>85</sub> :

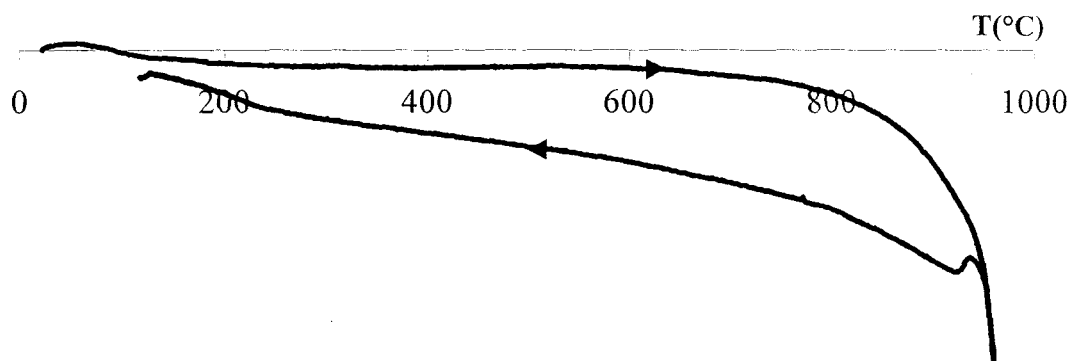
L'analyse thermique différentielle montre que la fusion du composé à 875°C est non congruente (figure IV.18.). Les pics exothermiques lors du refroidissement correspondent à la solidification et à la décomposition du composé. Après l'analyse, le mélange est composé entre autre de Pb<sub>10</sub>Bi<sub>33,33</sub>V<sub>10</sub>O<sub>85</sub> et de Pb<sub>5</sub>Bi<sub>18</sub>V<sub>4</sub>O<sub>42</sub>.



*Figure IV.18. : ATD de  $Pb_{10}Bi_{33,33}V_{10}O_{85}$*

\*  $Pb_{10}Bi_{33,33}As_{10}O_{85}$  :

L'ATD a été réalisée de 20 à 960°C (figure IV.19.). Vraisemblablement, la fusion a lieu vers 960°C. Le pic exothermique apparaissant lors du refroidissement est attribué à la solidification du produit.



*Figure IV.19. : ATD de  $Pb_{10}Bi_{33,33}As_{10}O_{85}$*

#### IV.2.6. Mesures de conductivité

Des mesures de conductivité ont été effectuées sur les trois composés isotypes (figure IV.20.). Les courbes correspondantes à la descente et à la montée se superposent et présentent un comportement de type Arrhénius.

$Pb_{10}Bi_{33,33}P_{10}O_{85}$  a une conductivité de  $4 \cdot 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$  à  $800^\circ C$ . L'énergie d'activation est de  $1,29 eV$ .

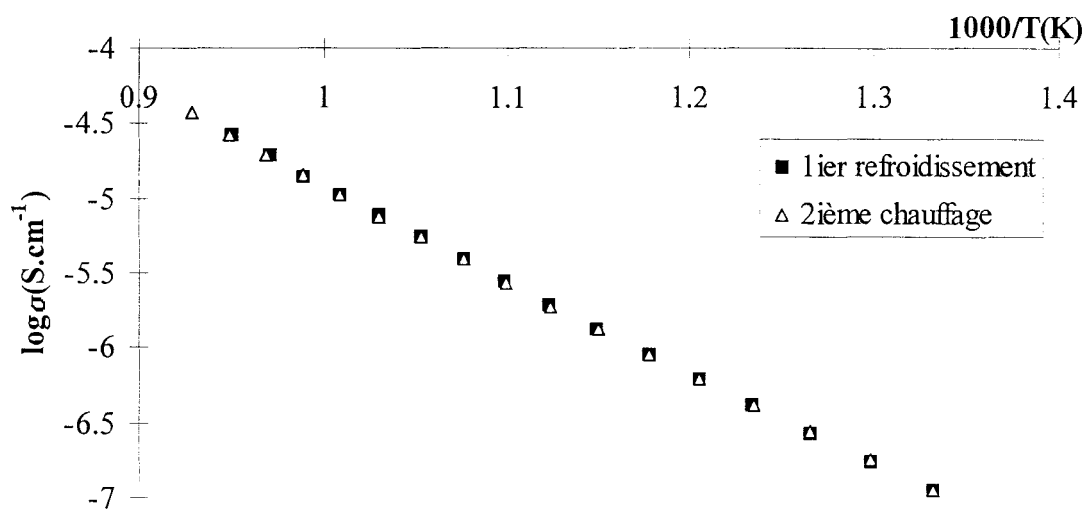


Figure IV.20.a. : Evolution de la conductivité de  $Pb_{10}Bi_{33,33}P_{10}O_{85}$  en fonction de la température ; diagramme d'Arrhénius

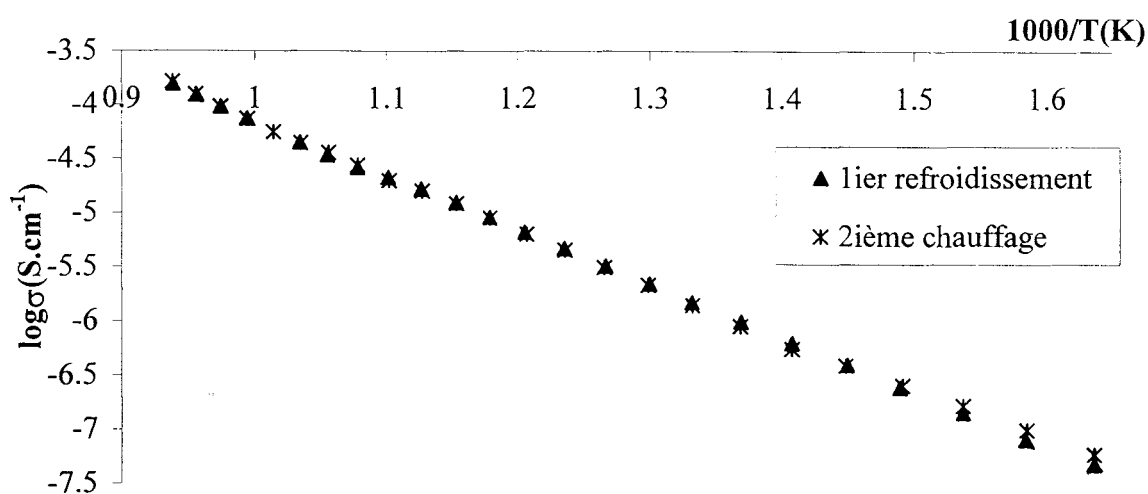


Figure IV.20.b. : Evolution de la conductivité de  $Pb_{10}Bi_{33,33}As_{10}O_{85}$  en fonction de la température ; diagramme d'Arrhénius

La conductivité de  $Pb_{10}Bi_{33,33}As_{10}O_{85}$  est de  $1,6 \cdot 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$  à  $800^\circ C$ . L'énergie d'activation a pour valeur :  $1,11 eV$

La conductivité de  $Pb_{10}Bi_{33,33}V_{10}O_{85}$  est de  $1,6 \cdot 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$  à  $800^\circ C$ . L'énergie d'activation est de  $1,09 eV$ .

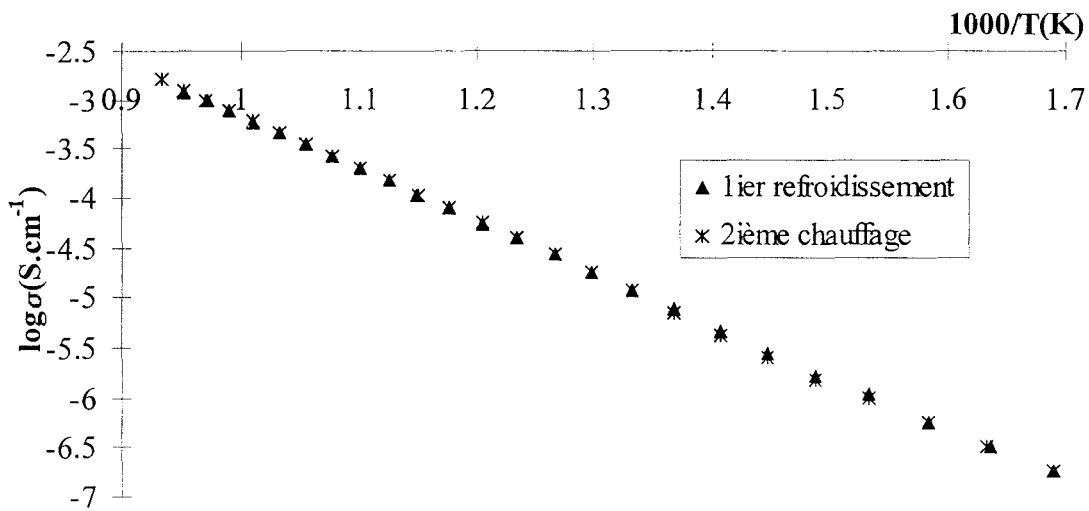


Figure IV.20.c. : Evolution de la conductivité de  $Pb_{10}Bi_{33,33}V_{10}O_{85}$  en fonction de la température ; diagramme d'Arrhénius

Le vanadate présente, comme dans le cas des composés de formule  $PbBi_6X_4O_{20}$  et  $Pb_5Bi_{18}X_4O_{42}$ , la meilleure conductivité.

### IV.3. Conclusion

Trois nouveaux composés définis isomorphes de formule  $Pb_5Bi_{18}X_4O_{42}$  ( $X=P, V$ , et  $As$ ) ont été mis en évidence. Une surstructure de  $\delta-Bi_2O_3$  est caractérisée. La structure du phosphate a été résolue dans une maille monoclinique centrée. Les atomes de bismuth, plomb et phosphore occupent sensiblement les mêmes positions que les atomes de bismuth dans  $\delta-Bi_2O_3$ . Les groupements phosphates sont désordonnés.

Une phase pure,  $Pb_{10}Bi_{33,33}P_{10}O_{85}$ , a été observée. Il s'agit en fait de la phase signalée par Jie *et al.* [22] pour la composition  $PbBi_3PO_8$ .  $Pb_{10}Bi_{33,33}V_{10}O_{85}$  et  $Pb_{10}Bi_{33,33}As_{10}O_{85}$  ont été synthétisée et sont isotypes du phosphate correspondant. La structure de ces composés n'a pu être résolue ; cependant, une surstructure de  $\delta-Bi_2O_3$  a été mise en évidence.

Les nouveaux phosphates de bismuth et de plomb sont reportés dans le diagramme  $PbO-Bi_2O_3-P_2O_5$  (figure IV.21).

Des mesures de conductivités ont été effectuées sur l'ensemble des nouveaux composés. Les vanadates présentent, comme au chapitre III, une meilleure conductivité que leurs homologues phosphates et arséniate. De plus, les composés les plus riches en bismuth de formule  $Pb_5Bi_{18}X_4O_{42}$  conduisent mieux.

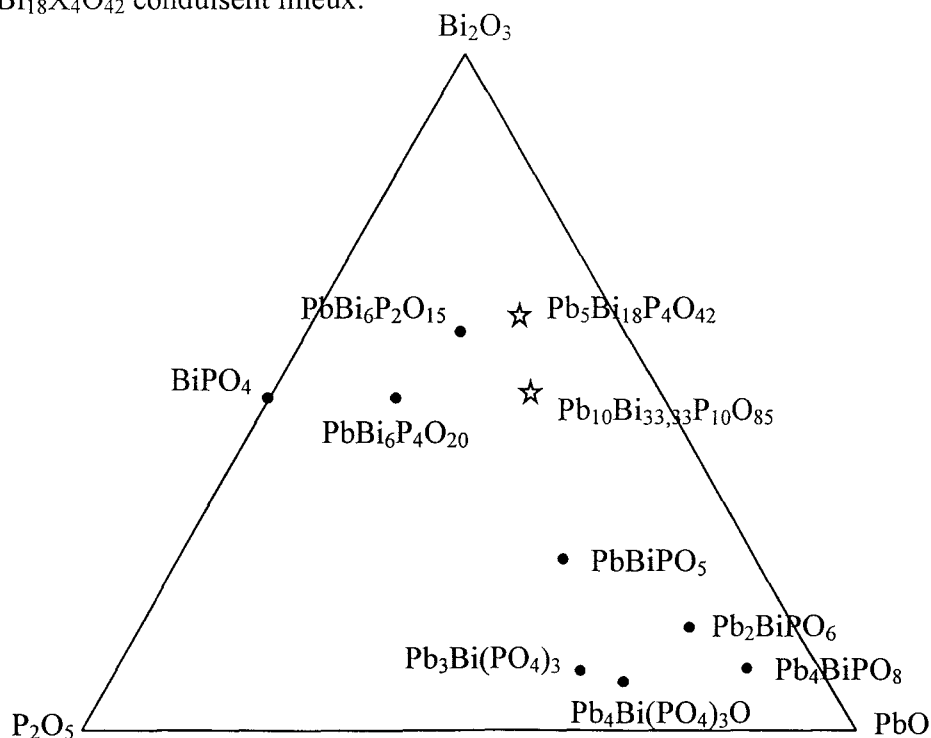


Figure IV.21. : Nouveaux composés ☆ reportés dans le système  $PbO-Bi_2O_3-P_2O_5$



## **CONCLUSION GENERALE**

Plusieurs nouveaux oxyphosphates de plomb et de bismuth, ont été synthétisés lors de l'étude du système  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ . La substitution totale du phosphore par le vanadium et l'arsenic au sein de ceux-ci a permis d'aboutir à des homologues isomorphes. Des études structurales et physicochimiques ont été réalisées sur ces nouvelles phases.

Deux nouveaux composés,  $\text{Pb}_4\text{BiPO}_8$  et  $\text{PbBiPO}_5$ , ont été mis en évidence dans le système binaire  $\text{PbO-BiPO}_4$ . La structure de  $\text{Pb}_4\text{BiPO}_8$  a été résolue dans le système triclinique (groupe d'espace  $P\bar{1}$ ) ; les paramètres de maille sont :  $a=6,229(2)\text{Å}$ ,  $b=7,433(3)\text{Å}$ ,  $c=10,494(2)\text{Å}$ ,  $\alpha=100,12(2)^\circ$ ,  $\beta=103,88(2)^\circ$ ,  $\gamma=90,14(2)^\circ$ . Ce composé présente de nombreuses analogies structurales avec la forme quadratique de  $\text{PbO}$  et avec le sulfate de plomb  $\text{Pb}_5\text{SO}_8$ . Une étude du même cristal a été réalisée sous un rayonnement synchrotron de courte longueur d'onde ( $\lambda=0,1602\text{Å}$ ) dans le cadre d'un programme mené par le groupe DuPont visant à étudier l'effet d'un tel rayonnement sur les corrections d'absorption. Nous avons donc pu nous affranchir de ces corrections. Les résultats, qui corroborent l'étude structurale précédente, avec une précision améliorée, s'avèrent excellents.

Le composé  $\text{PbBiPO}_5$  existe sous deux formes. A  $725^\circ\text{C}$ , la maille triclinique basse température ( $a=6,875(2)\text{Å}$ ,  $b=7,120(2)\text{Å}$ ,  $c=5,625(2)\text{Å}$ ,  $\alpha=109,96(1)^\circ$ ,  $\beta=97,05(1)^\circ$ ,  $\gamma=109,78(1)^\circ$ ) se transforme en une maille monoclinique C ( $a=13,428(7)\text{Å}$ ,  $b=5,619(3)\text{Å}$ ,  $c=6,984(5)\text{Å}$ ,  $\beta=115,41(3)^\circ$  à  $746^\circ\text{C}$ ).

Ces deux composés sont isotypes des vanadates isoformulaires.

La transposition de la synthèse de l'oxyphosphate  $\text{PbBi}_6\text{P}_4\text{O}_{20}$ , dont l'existence avait été signalée, au vanadate et à l'arséniate isoformulaires, nous a permis de synthétiser les homologues  $\text{PbBi}_6\text{V}_4\text{O}_{20}$  et  $\text{PbBi}_6\text{As}_4\text{O}_{20}$ . Ces trois composés se sont révélés isotypes à la phase haute température  $\text{Bi}_{6,67}\text{P}_4\text{O}_{20}$ . La structure de  $\text{PbBi}_6\text{P}_4\text{O}_{20}$  a été affinée sur poudre par la méthode de Rietveld à partir des données structurales de la phase isostructurale  $\text{Bi}_{6,67}\text{P}_4\text{O}_{20}$ .

La recherche de composés, vanadate et arséniate, isoformulaires et isotypes de  $\text{Bi}_{6,67}\text{P}_4\text{O}_{20}$ , existant à haute température s'est avérée être infructueuse. Il semblerait que les phases  $\text{Bi}_4\text{X}_2\text{O}_{11}$ , qui apparaissent lors des synthèses des compositions vanadate et arséniate, soient très stables et inhibent la formation de phases isostructurales à  $\text{Bi}_{6,67}\text{P}_4\text{O}_{20}$ . La présence de plomb aurait un effet déterminant sur la stabilisation de telles phases.

Dans la partie plus riche en bismuth du système ternaire  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ , outre  $\text{PbBi}_6\text{P}_4\text{O}_{20}$  et  $\text{PbBi}_6\text{P}_2\text{O}_{15}$ , un composé original  $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{P}_4\text{O}_{42}$  a été mis en évidence. Il cristallise dans une maille monoclinique de paramètres :  $a=11,947(3)\text{Å}$ ,  $b=11,594(3)\text{Å}$ ,  $c=15,719(3)\text{Å}$  et  $\beta=90,28(1)^\circ$  ; le groupe d'espace est  $I2/m$ . Bien que le cristal soit maclé par pseudo-mériédrie, la structure a été résolue à partir de données collectées au synchrotron. Ce composé présente une surstructure de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ; les atomes de bismuth, plomb et phosphore occupent sensiblement les mêmes positions que les atomes de bismuth dans  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Les groupements phosphates sont très désordonnés.

Le second composé identifié dans cette partie du ternaire, correspond à la phase signalée de formule  $\text{PbBi}_3\text{PO}_8$  :  $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{33,33}\text{P}_{10}\text{O}_{85}$ . La maille est monoclinique centrée ( $a=11,366(4)\text{Å}$ ,  $b=16,615(4)\text{Å}$ ,  $c=11,404(3)\text{Å}$ ,  $\beta=93,75(2)^\circ$ ). L'étude a montré qu'il s'agit d'une surstructure de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  du même type que celle de  $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{P}_4\text{O}_{42}$  ; mais, la détermination de la structure n'a pu jusqu'alors être menée à terme.

Nous avons pu préparer les composés  $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{V}_4\text{O}_{42}$ ,  $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{As}_4\text{O}_{42}$ , ainsi que  $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{33,33}\text{V}_{10}\text{O}_{85}$  et  $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{33,33}\text{As}_{10}\text{O}_{85}$  qui se révèlent isotypes des oxyphosphates correspondants.

La position des doublets non liants dans les structures étudiées dépend fortement des polyèdres de coordination des atomes de bismuth et de plomb. Lorsque l'environnement oxygéné est très symétrique la paire libre peut difficilement être localisée ou présente une distance à l'atome très courte. L'effet de ce doublet non liant sur les atomes d'oxygène

voisins se traduit par une augmentation des longueurs des liaisons les séparant de l'atome de bismuth ou de plomb ; la paire libre repousse les atomes d'oxygène.

La conductivité de tous ces composés a été étudiée. Les phases vanadates présentent dans tous les cas une meilleure conductivité que leurs homologues phosphates ou arséniates. Ce phénomène peut être expliqué par un environnement moins symétrique des atomes de vanadium favorisant un meilleur déplacement des oxygènes à l'intérieur de la structure. Il faut aussi noter, ainsi qu'il est observé pour l'ensemble des phases dérivées de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , que la conductivité s'améliore lorsque le taux de bismuth augmente traduisant une incidence bénéfique de la structure fluorine et de la polarisabilité de l'ion  $\text{Bi}^{3+}$  vis à vis de la mobilité anionique.

Il sera intéressant de compléter cette étude par :

- \* Une étude approfondie des composés  $\text{BiAsO}_4$  et  $\text{Bi}_4\text{As}_2\text{O}_{11}$ .
- \* Un affinement des environnements oxygénés des atomes de phosphore dans la structure de  $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{P}_4\text{O}_{42}$  à partir de données neutroniques.
- \* Un affinement des structures des vanadates et des arséniates afin de pouvoir expliciter leurs propriétés de conductivités.
- \* La résolution de la structure des composés de formule  $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{33,33}\text{X}_{10}\text{O}_{85}$  (X=P, V, As).



## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] T. MITSUYU, K. WASA and S. HAYAKAWA, *J. Applied Phys.*, **47**(7), 2901 (1976).
- ✕ [2] P. DEMONCHY, J. C. BOIVIN and D. THOMAS, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **290**, Série C, 279 (1980).
- ✕ [3] F. HONNART, J. C. BOIVIN, D. THOMAS and K. J. De VRIES, *Solid State Ionics*, **9/10**, 921 (1983).
- ✕ [4] M. F. DEBREUILLE-GRESSE, *Thèse de doctorat*, Lille (1986).
- ✕ [5] R. N. VANNIER, G. MAIRESSE, F. ABRAHAM and G. NOWOGROCKI, *Solid State Ionics*, **70/71**, 248 (1994).
- [6] R. N. VANNIER, G. MAIRESSE, F. ABRAHAM and G. NOWOGROCKI, *J. Solid State Chem.*, **103**, 441 (1993).
- [7] O. THERY, R. N. VANNIER, C. DION and F. ABRAHAM, *Solid State Ionics*, **90**, 105 (1996).
- ✕ [8] F. ABRAHAM, J. C. BOIVIN, G. MAIRESSE and G. NOWOGROCKI, *Solid State Ionics*, **40/41**, 934 (1990).
- ✕ [9] B. EL OUADI, L. ELAMMARI and J. RAVEZ, *Ferroelectrics*, **56**, 17 (1984).
- [10] A. M. GLASS, S. G. ABRAHAMS, A. A. BALLMAN and G. LOIACONO, *Ferroelectrics*, **47**, 579 (1978).
- [11] M. DIOURI, M. DRACHE, D. THOMAS, *Rev. Chim. Minéral.*, **23**, 746 (1986).
- ✕ [12] E. F. DUDNIK, *Ferroelectrics*, **21**, 595 (1978).
- [13] V. V. GENE, E. F. DUDNIK and E. V. SINYAKOV, *Sov. Phys. Solid State*, **16**(11), 2299 (1975).
- [14] L. H. BRIXNER, R. B. FLIPPEN and W. JEITSCHKO, *Mater. Res. Bull.*, **10**, 1327 (1975).
- [15] H. KASATANI, T. UMEKI, H. TERAUCHI and Y. ISHIBASHI, *J. Phys. Soc. Of Japan*, **60**(4), 1169 (1991).
- [16] A. MIZRAHI, *Thèse de doctorat*, Lille (1996).
- [17] A. DURIF, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 2815, (1957).
- [18] G. Von ENGEL, *Z. anorg. allg. Chem.*, **387**, 22-30 (1972).

- [19] E. P. MOORE, H. Y. CHEN, L. H. BRIXNER and C. M. FORIS, *Mat. Res. Bull.*, **17**, 653 (1982).
- [20] A. MIZRAHI, J. P. WIGNACOURT, and H. STEINFINK, *J. Solid State Chem.*, **133**, 516 (1997).
- [21] A. MIZRAHI, J. P. WIGNACOURT, M. DRACHE and P. CONFLANT, *J. Mater. Chem.*, **5**(6), 901 (1995). ✕
- [22] Y. C. JIE and W. EYSEL, *Powder Diffraction*, **10**(2), 76 (1995).
- [23] M. KETATNI, O. MENTRE, F. ABRAHAM, F. KZAIBER and B. MERNARI, *J. Solid State Chem.*, **139**, 274 (1998).
- [24] L. H. BRIXNER and C. M. Foris, *Mat. Res. Bull.*, **9**, 273 (1974). ✕
- [25] W. P. LING and L. D. YU, *Acta Physica Sinica*, **34**(2), 234 (1985). ✕
- [26] R. N. VANNIER, *Thèse de doctorat*, Lille (1992). ✕
- [27] A. WATANABE, Y. KITAMI, S. TAKENOUCI, J. C. BOIVIN and N. SAMMES, *J. Solid State Chem.*, **144**, 195 (1999).
- [28] H. A. HARWIG, *Z. anorg. allg. Chem.*, **444**, 151 (1978).
- [29] H. A. HARWIG and J. W. WEENK, *Z. anorg. allg. Chem.*, **444**, 167 (1978).
- [30] N. M. SAMMES, G. A. TOMPSETT, H. NAFE and F. ALDINGER, *J. of the European Ceramic Soc.*, **19**, 1801 (1999).
- [31] L. G. SILLEN, *Z. Krist.*, **103**, 274 (1941).
- [32] G. MALMROS, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 384 (1970).
- [33] L. G. SILLEN, *Ark. Kemi Mineral. Geol.*, **12 A**, 1 (1937).
- [34] G. Von GATTOW and D. SCHUTZE, *Z. anorg. allg. Chem.*, **328**, 44 (1964).
- [35] N. KHACHANI, M. DEVALETTE and P. HAGENMULLER, *Z. anorg. allg. Chem.*, **533**, 93 (1986).
- [36] P. D. BATTLE, C. R. A. CATLOW, J. DRENNAN and A. D. MURRAY, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **16**, L561 (1983).
- [37] L. E. DEPERO and L. SANGALETTI, *J. Solid State Chem.*, **122**, 439 (1996).
- [38] H. A. HARWIG and A. G. GERARDS, *J. Solid State Chem.*, **26**, 265 (1978).
- [39] A. M. AZAD, S. LAROSE, S. A. AKBAR, *J. Mater. Sci.*, **29**, 4135 (1994).

- [40] J. LECIEJEWICZ, *Acta Cryst.*, **14**, 1304 (1961).
- [41] J. LECIEJEWICZ, *Acta Cryst.*, **14**, 66 (1961).
- [42] M. I. KAY, *Acta Cryst.*, **14**, 80 (1961).
- [43] P. BOHER and P. GARNIER, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **298**, Série II, 6, 203 (1984).
- [44] A. HEDOUX, D. LE BELLAC, Y. GUINET, J.M. KIAT, I. NOIRET and P. GARNIER, *J. Phys. : Condens. Matter.*, **7**, 8547 (1995).
- [45] D. M. ADAMS, A. G. CHRISTY and J. HAINES, *Phys. Rev. B*, **46**(18), 11358 (1992).
- [46] W. L. HILL, G. T. FAUST and S. B. HENDRICKS, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 794 (1943).
- [47] B. D. SHARMA, *Inorg. Chem.*, **26**, 454 (1987).
- [48] D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta Cryst.*, **17**, 677 (1964).
- [49] D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta Cryst.*, **17**, 679 (1964).
- [50] D. STACHEL, I. SVODOBA and H. FUESS, *Acta Cryst.*, **C51**, 1049 (1995).
- [51] J. F. ARGYLE and F. A. HUMMEL, *J. Am. Ceramic Soc.*, **43**, 452 (1960).
- [52] R. Von HODENBERG, *Berichte der deutschen Keramischen Gesell.*, **49**(8), 243 (1972).
- [53] L. H. BRIXNER and C. M. FORIS, *J. Solid State Chem.*, **7**, 149 (1973).
- [54] L. H. BRIXNER, P. E. BIERSTEDT, W.F. JAEP and J. R. BARKLEY, *Mat. Res. Bull.*, **8**, 497 (1973).
- [55] M. HATA, F. MARUMO and S. IWAI, *Acta Cryst.*, **B36**, 2128 (1980).
- [56] G. ENGEL, *J. Solid State Chem.*, **6**, 286 (1973).
- [57] G. ENGEL, *J. Solid State Chem.*, **6**, 293 (1973).
- [58] L. H. BRIXNER, P. E. BIERSTEDT and C. M. FORIS, *Mat. Res. Bull.*, **7**, 883 (1972).
- [59] L. H. BRIXNER, P. E. BIERSTEDT and C. M. FORIS, *J. Solid State Chem.*, **6**, 430 (1973).
- [60] C. C. DESAI and M. S. V. RAMANA, *J. Mater. Sci. Letters*, **7**, 56 (1988).
- [61] D. F. MULLICA, H. O. PERKINS, D. A. GROSSIE, L. A. BOATNER and B. C. SALES, *J. Solid State Chem.*, **62**, 371 (1986).
- [62] A. BRUCKNER and H. WORZALA, *Z. anorg. allg. Chem.*, **584**, 173 (1990).
- [63] M. T. AVERBUCH-POUCHOT and A. DURIF, *Acta Cryst.*, **C43**, 631 (1987).
- [64] K.-H. Von JOST, *Acta Cryst.*, **17**, 1539 (1964).



- [65] U. SCHULKE, *Z. anorg. allg. Chem.*, **360**, 231 (1968).
- [66] U. SCHULKE, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7**, 71 (1968).
- [67] L. BELLADEN, *Gass. Chim. Ital.*, **52**(11), 160 (1922).
- [68] L. G. SILLEN and B. AURIVILLIUS, *Nature*, **155**(3932), 305 (1945).
- [69] I. M. BELYAEV and N. P. SMOLYANINOV, *Zh. Neorgan. Khim.*, **7**, 1126 (1962).
- [70] J. C. BOIVIN and G. TRIDOT, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **278**, Série C, 865 (1974).
- [71] R. M. BIEFELD and S. S. WHITE, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(3), 182 (1981).
- [72] G. A. BORDOVSKII and A. B. ZHARKOI, *Sov. Phys. Solid State*, **25**(8), 1443 (1983).
- [73] O. A. VIHREVA, I. N. DUBROVINA, A. M. YANKIN and V. F. BALAKIREV, *Zh. Neorg. Khim.*, **38**, 1215 (1993).
- [74] N. M. SAMMES, G. TOMPSETT and A. M. CARTNER, *J. Mater. Sci.*, **30**, 4299 (1995).
- [75] A. BRAILEANU, M. ZAHARESCU, D. CRISAN and E. SEGAL, *J. Thermal Ana.*, **49**, 1197 (1997).
- [76] A. D. MURRAY, C. R. A. CATLOW, F. BEECH and J. DRENNAN, *J. Solid State Chem.*, **62**, 290 (1986).
- [77] G. A. BORDOVSKII and A. B. ZARKOI, *Phys. Stat. Sol.*, **87**, K7 (1985).
- [78] M. G. FEE, N. M. SAMMES, G. TOMPSETT, T. STOTO and A. M. CARTNER, *Solid State Ionics*, **95**, 183 (1997).
- [79] M. SANTAROSA, L. RIGHI, M. GEMMI, A. SPEGHINI, A. MIGLIORI, G. CALESTANI and M. BETTINELLI, *J. Solid State Chem.*, **144**, 255 (1999).
- [80] V. V. VOLKOV, L. A. ZHEREB, Y. F. KARGIN, V. M. SKORIKOV and I. V. TANANAIEV, *Russian J. Inorg. Chem.*, **28**(4), 568 (1983).
- [81] L. H. BRIXNER and C. M. FORIS, *Mat. Res. Bull.*, **8**, 1311 (1973).
- [82] J. P. WIGNACOURT, M. DRACHE, P. CONFLANT and J. C. BOIVIN, *J. Chim. Phys.*, **88**, 1933 (1991).
- [83] A. WATANABE, *Solid State Ionics*, **96**, 75 (1997).
- [84] R. MASSE and A. DURIF, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **300**, Série II, 849 (1985).

- [85] B. ROMERO, S. BRUQUE, M. A. G. ARANDA and J. E. IGLESIAS, *Inorg. Chem.*, **33**, 1869 (1994).
- [86] N.N. CHUDINOVA, A. V. LAVROV and I. V. TANANAIEV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Neorg. Materialy*, **11**, 1971 (1972).
- [87] K. PALKINA and K. H. JOST, *Acta Cryst.*, **B31**, 2281 (1975).
- [88] M. DEVALETTE, G. MEUNIER, J. P. MANAUD and P. HAGENMULLER, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **296**, Série II, 189 (1983).
- [89] A. WATANABE, H. KODAMA and S. TAKENOUCI, *J. Solid State Chem.*, **85**, 76 (1990).
- [90] J. P. WIGNACOURT, M. DRACHE, P. CONFLANT and J. C. BOIVIN, *J. Chim. Phys.*, **88**, 1939 (1991). x
- [91] J. P. WIGNACOURT, M. DRACHE and P. CONFLANT, *J. Solid State Chem.*, **105**, (1993). x
- [92] V. F. KATKOV, I. V. PRUZHKO and A. K. KUSHNEREVA, *Inorg. Mater. (English Trans.)*, **33**(5), 481 (1997).
- [93] D. SCHULTZE and R. VECKER, *Thermochimica Acta*, **93**, 509 (1985).
- [94] D. SCHULTZE, *J. Thermal Analysis*, **33**, 895 (1988).
- [95] K. KURBANOV, E. S. DOSMAGAMBETOV, R. UECKER, D. SCHULTZE and A. A. KAMINSKII, *Phys. Stat. Sol.*, **98**, K79 (1986).
- [96] L. A. TEZIKOVA, N. N. CHUDINOVA, P. M. FEDOROV and A. V. LAVROV, *Inorg. Mater. (English Trans.)*, **10**, 1764 (1974).
- [97] N. HILMER, N. N. CHUDINOVA and K. H. JOST, *Inorg. Mater. (English Trans.)*, **14**, 1178 (1978).
- [98] P. M. De WOLFF, *J. Appl. Cryst.*, **1**, 108 (1968).
- [99] G. S. SMITH and R. L. SNYDER, *J. Appl. Cryst.*, **12**, 60 (1979).
- [100] M. DELHAYE, Spectrométrie Raman, *Techniques de l'ingénieur*, P2864.
- [101] E. STEGER and K. HERZOG, *Z. anorg. allg. Chem.*, **331**, 169 (1964).
- [102] G. M. SHELDRIK, « SHELXTL Plus Crystallographic System », Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison, WI, (1989).

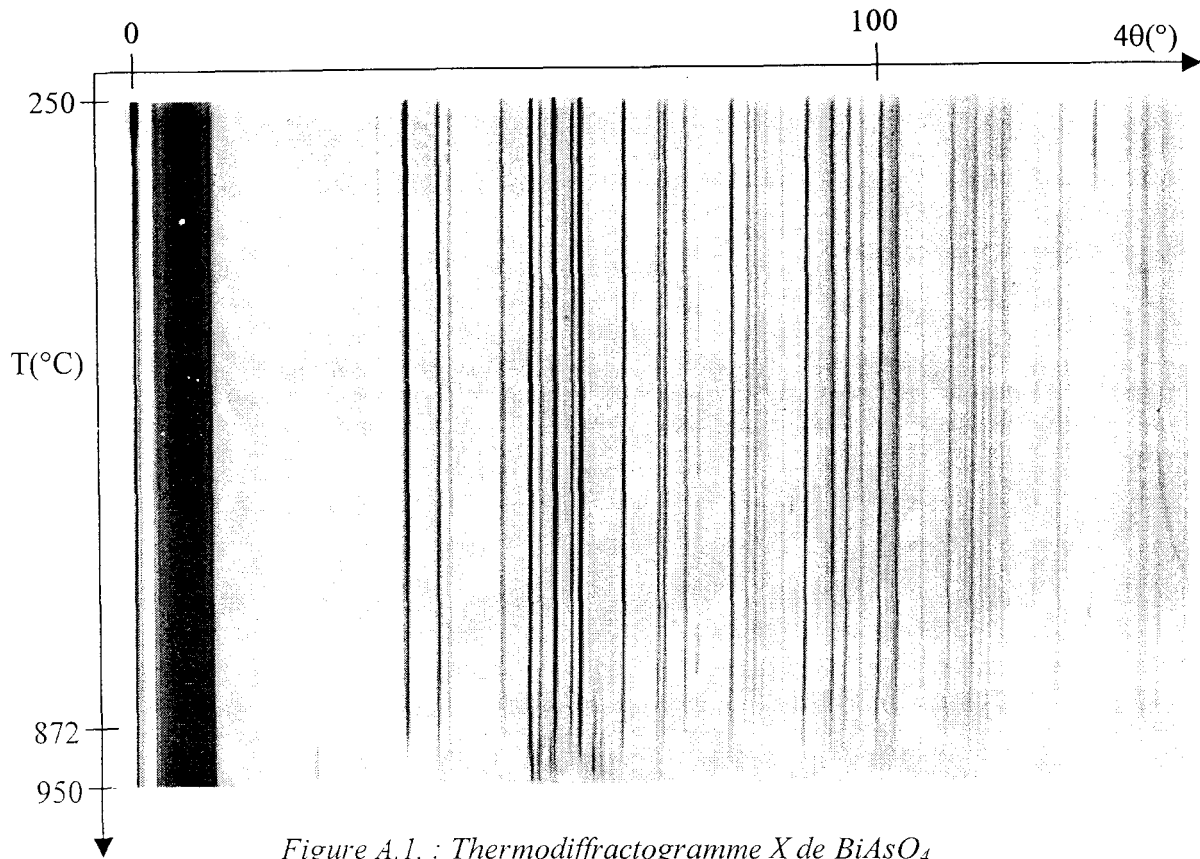
- [103] G. M. SHELDRICK, « SHELXS-86 », Institut für Anorganische Chemie, Göttingen (1985).
- [104] G. M. SHELDRICK, « SHELXL-93 », Institut für Anorganische Chemie, Göttingen (1993).
- [105] D. BROWN and ALTERMATT, *Acta Cryst.*, **B41**, 244 (1985).
- [106] A. VERBAERE, R. MARCHAND and M. TOURNOUX, *J. Solid State Chem.*, **23**, 383 (1978).
- [107] R. D. SHANNON, *J. Appl. Phys.*, **73**(1), 348 (1993).
- [108] E. MORIN, G. WALLEZ, S. JAULMES, J. C. COUTURIER and M. QUARTON, *J. Solid State Chem.*, **137**, 283 (1998).
- [109] P. P. EWALD, *Ann. Phys.*, **64**, 253 (1921).
- [110] L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, New York (1939).
- [111] A. L. ALLRED and E. G. ROCHOW, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 264 (1958).
- [112] N. JAKUBOWICZ, O. PEREZ, D. GREBILLE and H. LELIGNY, *J. Solid State Chem.*, **139**, 194 (1998).
- [113] *International Tables For X-Ray Crystallography*, published for the IUCr by Kynoch Press, **III**, 157 (1962).
- [114] J. H. HUBBELL and S. M. SELTZER, *NIST X-Ray Mass Attenuation Coefficients*, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/cover.html> (1996).
- [115] T. NEGAS, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 716 (1968).
- [116] H. BODE and E. VOSS, *Electrochim. Acta*, **1**, 318 (1959).
- [117] D. B. NIHTIANOVA and V. I. IVANOV, *Z. Kristallogr.*, **212**, 191 (1997).
- [118] K. SAHL, *Z. Kristallogr.*, **141**, 145 (1975).
- [119] B. F. MENTZEN, J. C. VIALA, A. SARTRE and J. BOUIX, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **293**, Série II, 1053 (1981).
- [120] Y. WATANABE and Y. OTSUBO, *Nipp. Kagakulaishi*, **8**, 1603 (1973).
- [121] I. M. STEELE and J. J. PLUTH, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 528 (1998).
- [122] H. M. RIETVELD, *Acta Cryst.*, **20**, 508 (1966).

- [123] H. M. RIETVELD, *Acta Cryst.*, **21**, A228 (1966).
- [124] H. M. RIETVELD, *Acta Cryst.*, **22**, 151 (1967).
- [125] H. M. RIETVELD, *Acta Cryst.*, **23**, 65 (1969).
- [126] J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, M. T. FERNANDEZ-DIAZ and J. L. MARTINEZ, *J. of Physics : Condensed Matter.*, **3**, 3215 (1991).
- [127] Y. A. BLINOVSKOV and A. A. FOTIEV, *Russ. J. of Inorganic Chem.*, **32**(1), 145 (1987).
- [128] M. TOUBOUL and C. VACHON, *Thermochimica Acta*, **133**, 61 (1988).
- [129] National Bur. Stand. (U.S.), Monogr., **25**(3), 14 (1964).
- [130] K. B. R. VARMA, G. N. SUBBANNA, T. N. GURUROW and C. N. R. RAO, *J. Mater. Res.*, **5**(11), 2718 (1990).
- [131] A. W. SLEIGHT, H. Y. CHEN, A. FERRETTI and D. E. COX, *Mater. Res. Bull.*, **14**, 1571 (1979).
- [132] F. ABRAHAM, M. F. DEBREUILLE-GRESSE, G. MAIRESSE and G. NOWOGROCKI, *Solid State Ionics*, **28/30**, 529 (1988).
- [133] D. BEDLIVY and K. MEREITER, *Acta Cryst.*, **B38**, 1559 (1982).
- [134] R. C. L. MOONEY, *Acta Cryst.*, **1**, 163 (1948).
- [135] S. KASHIDA and K. NAKAMURA, *Philosophical Magazine Letters*, **73**(5), 279 (1996).
- [136] W. ZHOU, *J. Solid State Chem.*, **87**, 44 (1990).
- [137] W. ZHOU, *J. Solid State Chem.*, **76**, 290 (1988).
- [138] Z. OTWINOWSKI and W. MINOR, *Methods Enzymol.*, **276**, 307 (1997).
- [139] P. CONFLANT, *Thèse*, Lille (1975). ✕

## ANNEXE

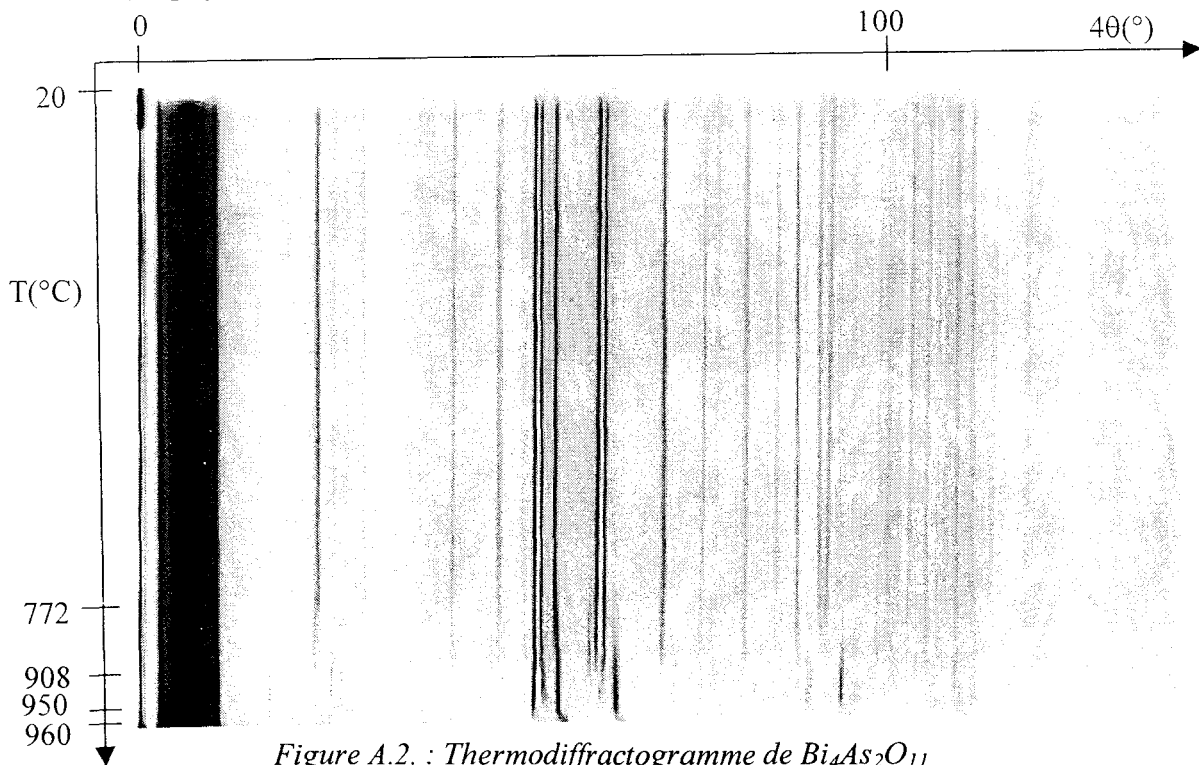
Comportements thermiques de  $\text{BiAsO}_4$  et  $\text{Bi}_4\text{As}_2\text{O}_{11}$

$\text{BiAsO}_4$  subit une transformation à  $872^\circ\text{C}$ .



*Figure A.1. : Thermodiffractogramme X de  $\text{BiAsO}_4$*

$\text{Bi}_4\text{As}_2\text{O}_{11}$  subit trois transformations à  $772$ ,  $908$  et  $950^\circ\text{C}$ .



*Figure A.2. : Thermodiffractogramme de  $\text{Bi}_4\text{As}_2\text{O}_{11}$*