

Sur Quelques Nouvelles Séries de Composés Oxygénés du Vanadium et des Lanthanides de Structure Perovskite

PATRICK DOUGIER ET ANDRE CASALOT

Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C.N.R.S., 351, cours de la Libération, 33-Talence

Received April 29, 1970

L'évolution des propriétés structurales et électroniques des séries de type perovskite $\text{La}_{1-x}\square_x\text{VO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ a été étudiée. Les auteurs expliquent le passage progressif de propriétés de type semi-conducteur à des propriétés métalliques par l'évolution des liaisons chimiques en fonction de la composition.

Pendant une longue période les perovskites ABX_3 n'ont été étudiées que pour leurs propriétés ferroélectriques. Dans un ouvrage récent J. B. Goodenough et J. M. Longo, dressant une revue exhaustive de leurs propriétés cristallographiques et magnétiques, ont signalé que les propriétés électriques peuvent en fait évoluer de l'isolant parfait tel que BaTiO_3 à celles d'un métal (LaTiO_3 par exemple) (1).

Dans le cadre d'une étude générale visant à déterminer l'influence respective de la nature, de la taille et de la charge des ions occupant chacun des

sites *A*, *B* et *X* sur le mécanisme de conduction, nous avons entrepris l'étude des propriétés physiques des perovskites de formule AVO_3 . Dans cette expression *A* représente globalement l'ensemble des ions ou lacunes de coordinence 12 (Fig. 1).

Nous limiterons en fait le travail à l'étude des perovskites lacunaires $\text{Ln}_{1-x}\text{VO}_3$ et à celle des séries $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Gd}$; $\text{M} = \text{Sr, Ba}$).

Les vanadates de terres rares sont isostructuraux de GdFeO_3 . Toutefois, si la distorsion orthorhombique s'avère importante pour GdVO_3 ($a = 5.345 \text{ \AA}$, $b = 5.623 \text{ \AA}$ et $c = 7.638 \text{ \AA}$), le spectre de diffraction *X* de LaVO_3 semble pouvoir s'indexer, en première approximation, dans le système quadratique ($a = 5.549 \text{ \AA}$, $c = 7.828 \text{ \AA}$).

B. Reuter et M. Wollnik ont indiqué que ces vanadates étaient semi-conducteurs avec une énergie d'activation, déterminée à partir de mesures de conductivité, comprise entre 0.1 et 0.2 eV (2). Ces résultats, obtenus à partir d'échantillons polycristallins, diffèrent sensiblement de ceux d'autres auteurs qui utilisent des monocristaux de LaVO_3 (3). D'après ces derniers, il existerait à 270°K une transition qui correspondrait au passage d'un mécanisme de semi-conduction extrinsèque à un mécanisme de semi-conduction intrinsèque, les énergies d'activation étant de 0.02 et 0.16 eV.

I. Etude des Perovskites $\text{La}_{1-x}\text{VO}_3$

Le système $\text{La}_{2/3+y}\square_{1/3-y}\text{VO}_3$ a été étudié par Kestigian, Dickinson et Ward (4). Ces auteurs ont montré l'existence d'une solution solide de structure

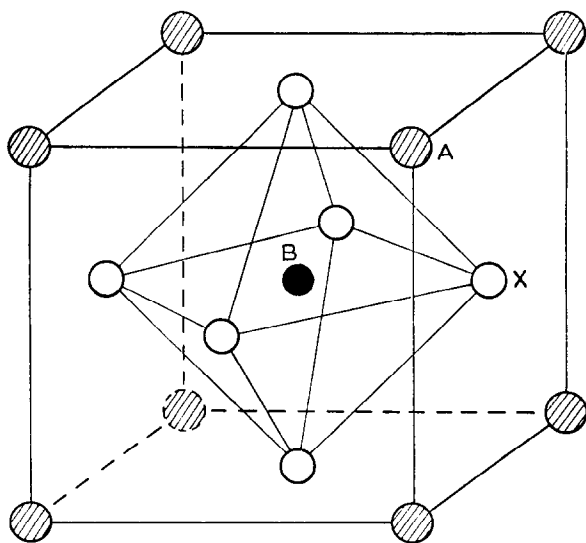


FIG. 1. Structure perovskite ABX_3 .

quadratique pour $0.33 \geq y \geq 0.23$. Le paramètre a de la maille diminue régulièrement avec x , jusqu'à la valeur limite $a = 5.499 \text{ \AA}$ qui correspond à la formule $\text{La}_{0.9}\text{VO}_3$ ($x = 1/3 - y$).

Nous avons repris l'étude de ce système. Une déformation orthorhombique analogue à celle de GdVO_3 apparaît nettement. A la limite inférieure du domaine ($x \simeq 0.23$) les paramètres cristallins :

$$a = 5.496 \pm 0.005 \text{ \AA},$$

$$b = 5.536 \pm 0.005 \text{ \AA},$$

$$c = 7.768 \pm 0.006 \text{ \AA},$$

ont été affinés à partir de spectres dans lesquels le germanium tient lieu d'étalon interne.

La conductivité électrique de $\text{La}_{0.9}\text{VO}_3$ a été mesurée de 77 à 800°K. La courbe expérimentale est représentée à la Fig. 2. Semi-conducteur à basse température, $\text{La}_{0.9}\text{VO}_3$ possède une énergie d'activation $\Delta E = 0.053 \pm 0.005 \text{ eV}$. Au-delà de 125°K cette énergie d'activation diminue régulièrement avec la température et tend vers zéro pour $T \simeq 220^\circ\text{K}$. Au-dessus de cette valeur la conductivité de $\text{La}_{0.9}\text{VO}_3$ est donc de type métallique.

La formule électronique développée de cette phase s'écrit : $\text{La}_{0.9}\square_{0.1}\text{V}_{0.7}^{3+}\text{V}_{0.3}^{4+}\text{O}_3$, puisque les lacunes cationiques entraînent une augmentation de la charge formelle du vanadium.

Il est bien connu que, si le couplage covalent entre les fonctions d'onde des électrons d du vanadium et les orbitales p_σ et p_π des atomes d'oxygène voisins est suffisant, les orbitales cationiques

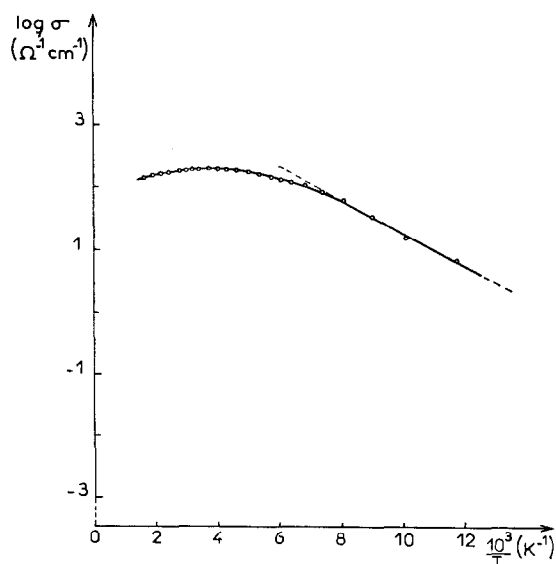


FIG. 2. Variation avec l'inverse de la température du logarithme de la conductivité de $\text{La}_{0.9}\text{VO}_3$.

localisées de la théorie du champ cristallin se transforment en bandes antiliantes σ^* et π^* partiellement occupées.

L'existence de 0.1 lacune cationique par groupement $\text{La}_{0.9}\text{VO}_3$ en site A va donc avoir un double effet :

D'une part, puisque les ions La^{3+} sont statistiquement absents dans 10% des sites, il se produit un affaiblissement moyen de la compétition entre les liaisons La-O de type σ et V-O de type π . Il en résulte une augmentation du paramètre de couplage covalent λ_π .

D'autre part, l'accroissement de la charge formelle du vanadium entraîne un accroissement du champ cristallin et une diminution de l'énergie d'échange intra-atomique Δ_e (pour V^{4+} la configuration $t_{2g}^1 e_g^0$ implique $\Delta_e = 0$). Il en résulte une augmentation de la probabilité de formation de bandes σ^* et π^* , ainsi que leur élargissement.

La présence de lacunes en site A entraîne pour cette raison également un accroissement du recouvrement des orbitales t_{2g} du vanadium et p_π^* de l'oxygène, autrement dit de λ_π . L'élargissement de la bande σ^* a pour conséquence une délocalisation des électrons de symétrie e_g et par suite un accroissement de λ_σ . La légère contraction du volume de la maille œuvre d'ailleurs dans le même sens. Il n'est donc pas étonnant de constater une diminution de l'énergie d'activation ΔE lorsque s'accroît le taux en lacunes.

Une telle évolution vers un modèle d'électrons collectifs est tout à fait compatible avec le modèle général proposé par Goodenough (5).

II. Etude des Séries $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$)

B. Reuter et M. Wollnick ont étudié la variation de la résistivité avec la composition à 20°C pour les phases $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ (2). Nous avons repris cette étude fragmentaire et l'avons étendue au cas du baryum.

1. Le Système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$

Les auteurs précédents ont signalé la formation d'une perovskite cubique de composition SrVO_3 (ou CaVO_3 dont l'existence a déjà été mise en doute par Bouloux (6)). Nous n'avons retrouvé cette phase ni en reprenant leurs propres conditions expérimentales, ni en travaillant à des pressions atteignant 5 kbars.

Dans les diverses conditions expérimentales envisagées le spectre de diffraction du composé

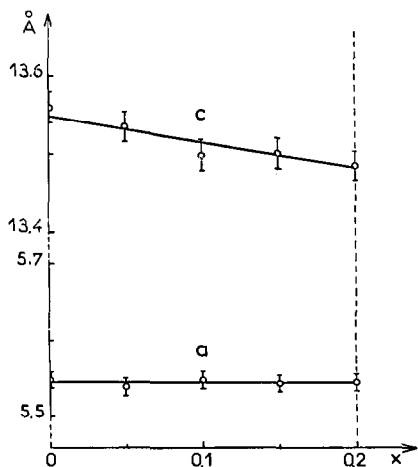


FIG. 3. Variation avec la composition des paramètres de la maille hexagonale de la phase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$.

obtenu pour la composition SrVO_3 possède des raies analogues aux raies parasites observées par Kestigian, Dickinson et Ward dans le système $\text{LaVO}_3\text{-SrVO}_{2.5}$ (4).

La solution solide de type perovskite est limitée au domaine $0 \leq x \leq 0.40$. La diminution des paramètres de la maille quadratique avec x s'accompagne d'une légère distorsion rhomboédrique compatible avec l'augmentation du facteur de tolérance. Nous avons représenté à la Fig. 3 l'évolution en fonction de x des paramètres de la maille multiple hexagonale. La Fig. 4 permet de se rendre compte de la façon dont les mailles multiples quadratique (et sa distorsion orthorhombique) et hexagonale se déduisent de la maille de la perovskite cubique idéale de paramètre a_c . Les relations entre les divers systèmes d'axes sont rassemblées au Tableau I.

Nous avons effectué une étude magnétique et électrique en fonction de la température pour diverses valeurs du taux de substitution x en strontium.

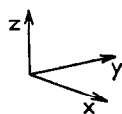
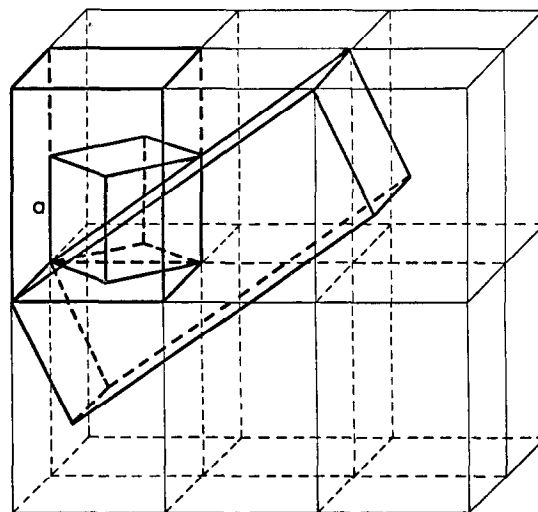


FIG. 4. Relations entre les mailles cubique, quadratique et hexagonale dans la structure perovskite.

La susceptibilité magnétique semble, pour toutes les compositions étudiées, de type Curie-Weiss (Fig. 5). Théoriquement la constante de Curie molaire doit dépendre de x selon la relation:

$$C_{\text{mol}} = (1-x)C_{\text{V}^{3+}} + xC_{\text{V}^{4+}} \quad (1)$$

Dans l'hypothèse d'un blocage total des moments orbitaux:

$$C_{\text{mol}} = (1-x) \cdot 1.0 + x \cdot 0.375 = 1 - 0.625x \quad (2)$$

Le moment magnétique effectif $P_m \approx \sqrt{8C_{\text{mol}}}$ devrait donc diminuer avec x . L'examen de la Fig. 6 montre qu'au contraire il subit un accroissement coopératif dès que x diffère de zéro pour devenir rapidement constant.

TABLEAU I

Système	Axes cristallographiques	Nomenclature dans le système cubique	Relations entre les paramètres
Quadratique	[100]	[1 $\bar{1}$ 0]	$\left. \begin{aligned} a_q &= a_c\sqrt{2} \\ c_q &= 2a_c \end{aligned} \right\}$
	[010]	[110]	
	[001]	[001]	
Hexagonal	[100]	[1 $\bar{1}$ 0]	$\left. \begin{aligned} a_h &= a_c\sqrt{2} \\ c_h &= 2a_c\sqrt{3} \end{aligned} \right\}$
	[010]	[10 $\bar{1}$]	
	[001]	[111]	

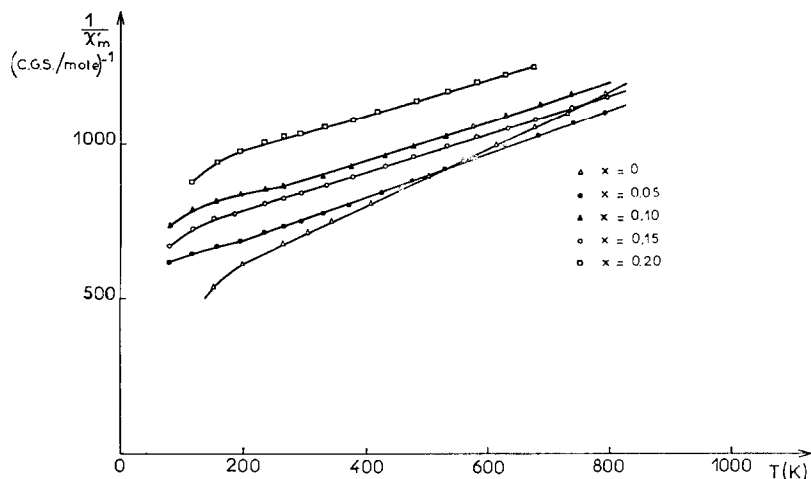


FIG. 5. Variation avec la température de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique de la phase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$.

La conductivité électrique varie de façon très sensible avec la concentration en strontium: pour de faibles teneurs elle augmente exponentiellement avec la température, mais pour des teneurs plus élevées $d\sigma/dT$ devient négatif (Fig. 7). L'énergie d'activation ΔE décroît très rapidement avec x pour tendre vers zéro pour $x \simeq 0.20$ (Fig. 8). La comparaison des Figs. 6 et 8 montre que P_m et ΔE varient en sens inverse l'un de l'autre lorsque x augmente.

L'ensemble de ces propriétés physiques caractérise une évolution progressive semi-conducteur \rightleftharpoons métal en fonction de la composition, évolution qui n'est pas sans rappeler celle mise en évidence par Casalot et Hagemuller pour la phase $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ (7).

Comme dans le cas de $\text{La}_{0.9}\text{VO}_3$, l'introduction d'ions V^{4+} dans le sous-réseau des ions V^{3+} et celle

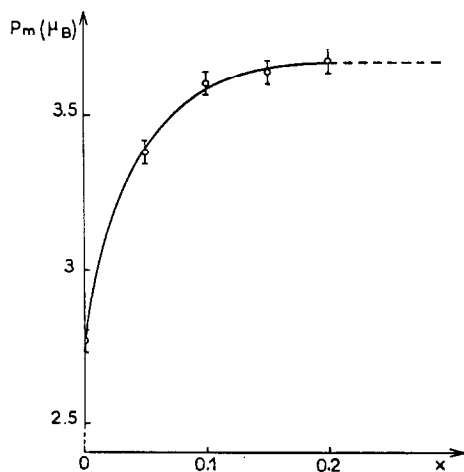


FIG. 6. Variation avec x du moment magnétique effectif P_m de la phase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$.

d'ions Sr^{2+} moins acides que les ions La^{3+} en site A vont entraîner une augmentation des intégrales de transfert cation-anion b_σ et b_π , donc des paramètres de couplage covalent λ_σ et λ_π (5). L'accroissement de charge formelle du vanadium diminue parallèlement l'intégrale de transfert critique b_c . Il en résulte que $b_\sigma > b_\pi > b_c$, de sorte que la conductivité métallique qui apparaît pour $x \simeq 0.20$ s'explique par la présence d'électrons collectifs. La diminution du volume de la maille joue dans le même sens.

La brutale évolution de P_m avec x nous incite à

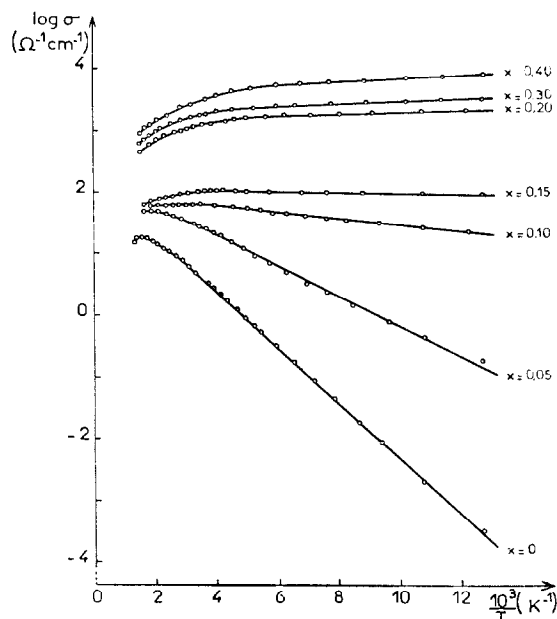


FIG. 7. Variation avec l'inverse de la température du logarithme de la conductivité de la phase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$.

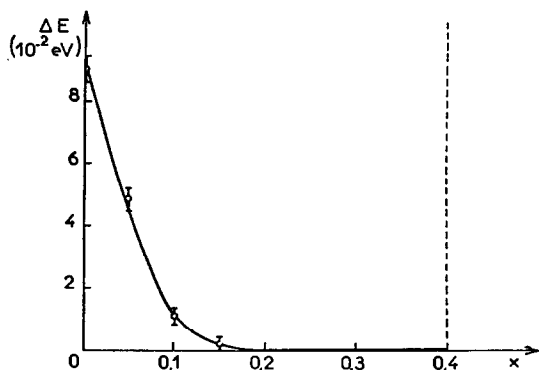


FIG. 8. Variation avec x de l'énergie d'activation de la phase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$.

penser que la transition semi-conducteur \rightleftharpoons métal est coopérative.

2. Le Système $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$

Le spectre de diffraction X de BaVO_3 est analogue à celui de SrVO_3 . Cette analogie exclut l'existence pour cette composition d'une structure perovskite.

Comme nous pouvions nous y attendre, compte tenu de l'encombrement stérique de l'ion Ba^{2+} , la solution solide $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$ ne possède une structure perovskite que dans un étroit domaine de composition ($0 \leq x \leq 0.20$). La distorsion rhomboédrique semble beaucoup moins accentuée que dans la série homologe du strontium, puisque les paramètres varient relativement peu (Fig. 9).

Pour toutes les phases $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$ de type perovskite la conductivité électrique varie exponenti-

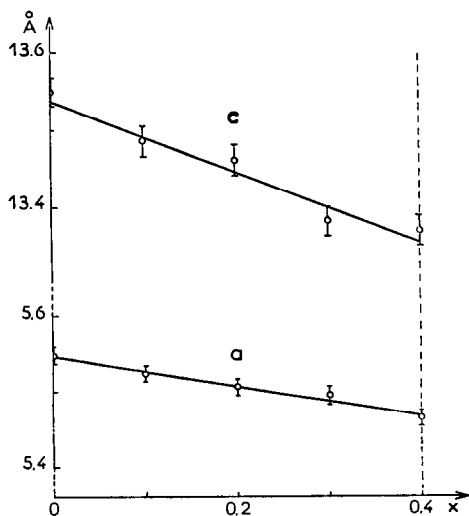


FIG. 9. Variation avec la composition des paramètres de la maille hexagonale de la phase $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$.

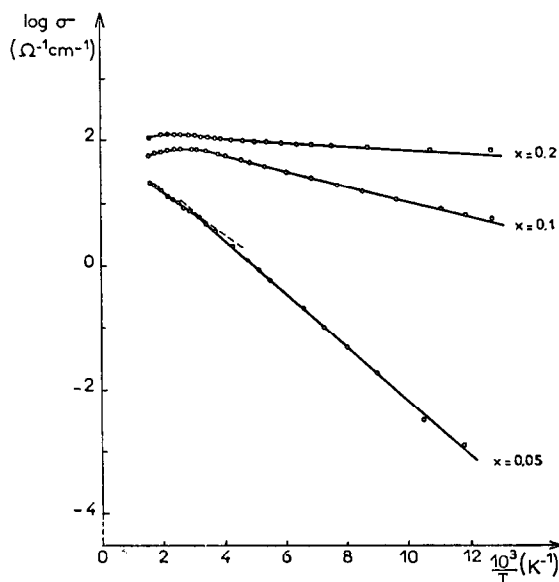


FIG. 10. Variation avec l'inverse de la température du logarithme de la conductivité de la phase $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$.

ellement avec la température (Fig. 10). L'énergie d'activation ΔE diminue beaucoup plus lentement que dans le cas du strontium: elle vaut respectivement 0.083, 0.026, 0.008 eV pour $x = 0.05, 0.10, 0.20$. Ce résultat paraît assez surprenant, puisque la seule variable qui distingue cette série de la précédente repose sur la différence d'acidité des ions Sr^{2+} et Ba^{2+} . Ces derniers étant les plus basiques, il en résulte en effet un accroissement du paramètre de couplage covalent λ_r . Cet effet semble toutefois compensé par une évolution moins rapide des distances vanadium-oxygène par suite de l'encombrement stérique de l'ion Ba^{2+} .

3. Etude de la Série $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$

La grande analogie entre LaVO_3 et GdVO_3 laissait espérer un comportement très voisin pour les solutions solides $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$). L'étude du système $\text{GdVO}_3\text{-SrVO}_3$ montre qu'en fait cette série se comporte de manière sensiblement différente de la précédente.

Lorsque le taux de substitution x en strontium augmente, apparaissent successivement une solution solide de type perovskite à distorsion orthorhombique O, un domaine biphasé O + C, et un domaine monophasé C très étroit, dans lequel la structure perovskite comporte la symétrie cubique idéale ($a_c = 3.842 \pm 0.003 \text{ \AA}$). Au-delà de C persiste le spectre qui caractérise la composition SrVO_3 .

L'existence d'une lacune de miscibilité entre les phases orthorhombique et cubique constitue un

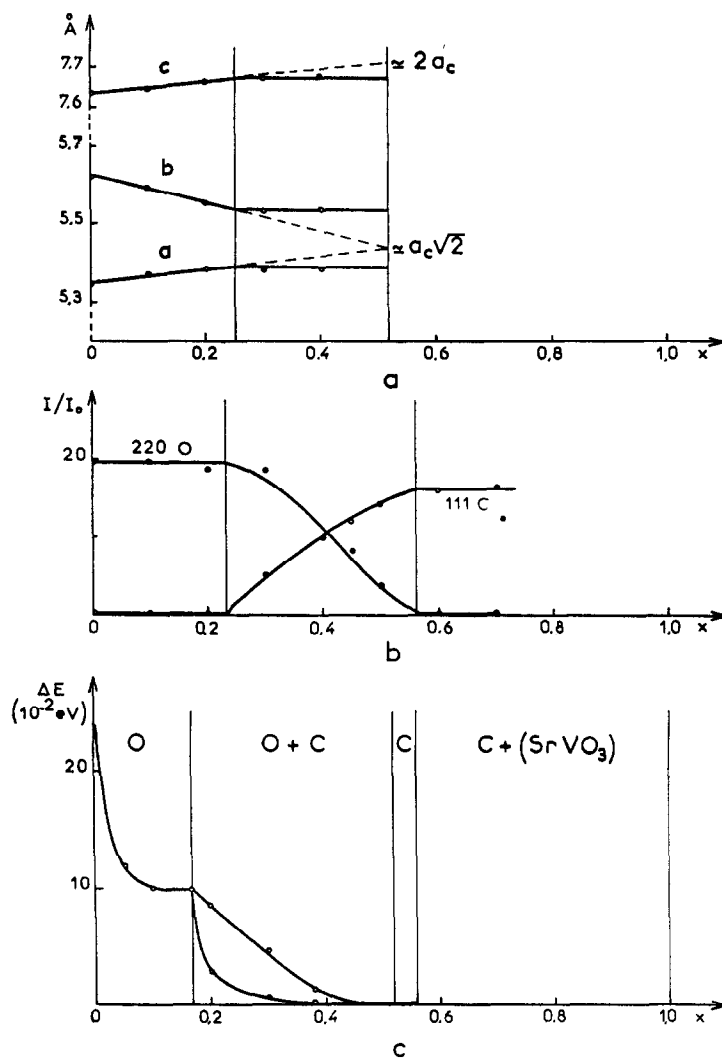


FIG. 11. Evolution au sein de la solution solide $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ (a) des paramètres de la phase orthorhombique; (b) de l'intensité relative des raies de diffraction (220) de la phase orthorhombique et (111) de la phase cubique; (c) de l'énergie d'activation.

argument très sérieux en faveur de l'hypothèse de S. Geller et V. B. Bala concernant l'absence de transition directe orthorhombique \rightleftharpoons cubique dans les perovskites (9).

Les limites des divers domaines d'existence sont assez difficiles à préciser, aussi avons-nous utilisé plusieurs techniques de détermination.

L'évolution des paramètres de la phase orthorhombique est représentée à la Fig. 11a. Elle implique un redressement de la maille, celui-ci résulte de la substitution d'ions Gd^{3+} par des ions Sr^{2+} de rayon ionique plus élevé, substitution qui entraîne un accroissement du facteur de Goldschmidt égal à 0.78 pour GdVO_3 ($\rho_{\text{Gd}^{3+}} = 0.97 \text{ \AA}$,

$\rho_{\text{Sr}^{2+}} = 1.12 \text{ \AA}$ selon Ahrens (8). La détermination de la limite d'existence de la solution solide O par cette méthode est peu précise. L'utilisation des intensités des raies de diffraction X des deux phases ne donne guère de meilleurs résultats; les raies les plus fortes sont difficiles à distinguer sur le spectre biphasé (Fig. 11b).

Pour lever l'ambiguïté relative à la limite du domaine de O nous avons utilisé une méthode originale, déjà employée avec succès par l'un de nous dans la mise en évidence du domaine d'existence de la variété orthorhombique de Cu_2S (10); elle repose sur la présence d'accidents dans les courbes de conductivité lors des changements de phases.

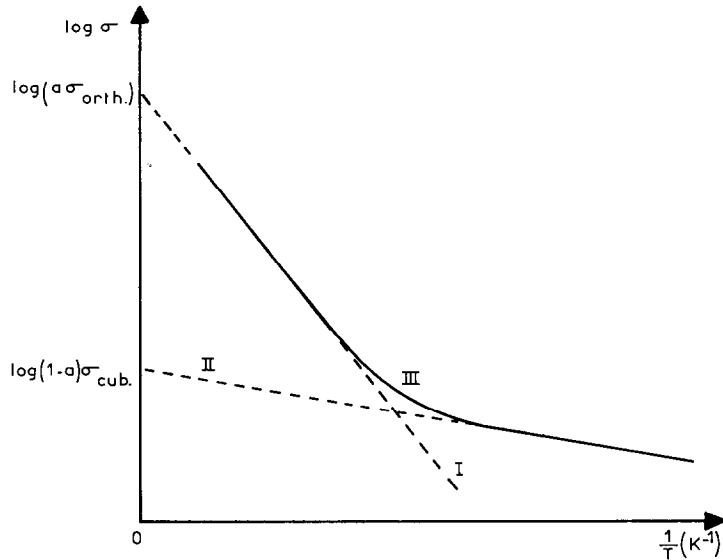


FIG. 12. Conductivité théorique résultant de la superposition de deux mécanismes.

GdVO_3 est semi-conducteur avec une énergie d'activation de l'ordre de 0.2 eV. Elle se détermine grâce à une relation du type

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT). \quad (3)$$

Cette énergie d'activation est sensiblement double de celle de LaVO_3 ($\Delta E \simeq 0.09$ eV). Ce résultat ne saurait toutefois surprendre. Il résulte en effet de l'acidité plus grande de l'ion Gd^{3+} qui renforce la liaison σ (Gd-O) et diminue donc b_n par effet de compétition. La substitution de Gd^{3+} par Sr^{2+} et celle de V^{3+} par V^{4+} vont entraîner une diminution de ΔE pour les mêmes raisons que précédemment. Dans le cas où persisterait la structure perovskite, il est logique de s'attendre à une énergie d'activation très faible, voire nulle, pour des concentrations élevées en strontium. La phase cubique ayant elle aussi la structure perovskite, nous pouvons donc prévoir qu'elle sera très faiblement semi-conductrice et peut-être même métallique. Les énergies d'activation de la phase orthorhombique ΔE_{orth} et de la phase cubique ΔE_{cub} doivent donc différer assez fortement.

Dans le domaine biphasé la conductivité mesurée sera la somme des conductivités des deux phases limites, propriété sensiblement comparable à l'influence des impuretés dans un semi-conducteur. Elle s'exprimera sous la forme

$$\sigma = a\sigma_{\text{orth}} \exp(-\Delta E_{\text{orth}}/kT) + (1-a)\sigma_{\text{cub}} \exp(-\Delta E_{\text{cub}}/kT) \quad (4)$$

avec

$$\Delta E_{\text{cub}} \ll \Delta E_{\text{orth}}. \quad (5)$$

Pour un domaine biphasé la représentation de $\text{Log } \sigma$ en fonction de l'inverse de la température absolue a sensiblement l'allure de la courbe III de la Fig. 12. Cette courbe coïncide pratiquement à basse température avec la droite II dont l'équation correspond au second terme du deuxième membre de la relation (4) et à haute température à la droite I, dont l'équation en est le premier terme. La précision de cette méthode de détermination des limites de

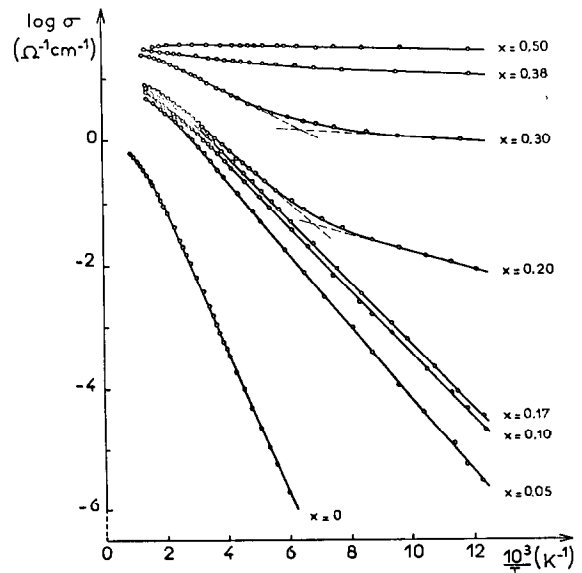


FIG. 13. Variation avec l'inverse de la température du logarithme de la conductivité au sein de la solution solide $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$.

TABLEAU II

Méthode	Phase orthorhombique	Phase cubique
Paramètres	$0 \leq x \leq 0.25$	$x \approx 0.53$
Intensités	$0 \leq x \leq 0.23$	$x \approx 0.56$
Conductivité	$0 \leq x \leq 0.17$?
Domaine réel	$0 \leq x \leq 0.17$	$0.52 \leq x \leq 0.56$

phases ne fait aucun doute, dans la mesure où les propriétés électriques d'un semi-conducteur sont très sensibles aux écarts de composition chimique.

La Fig. 13 rassemble les diverses courbes de conductivité obtenues pour le système $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$. Les énergies d'activation correspondantes sont reportées à la Fig. 11c. La limite supérieure du domaine d'existence de la phase orthorhombique apparaît ainsi nettement ($x = 0.17$), puisqu'au-delà la courbe traduit l'existence d'un mélange de deux phases comportant deux énergies d'activation sensiblement différentes. La phase C est probablement métallique.

Nous avons rassemblé au Tableau II les valeurs limites pour chaque domaine d'existence, telles que les donnent les trois méthodes envisagées.

Remarque. Nous avons noté que l'évolution des paramètres a et b de la maille orthorhombique conduit par extrapolation à la valeur $a_c\sqrt{2}$, et celle du paramètre c à la valeur $2a_c$, a_c étant le paramètre de la phase cubique.

Conclusions

L'étude de quelques séries d'oxydes doubles de vanadium et de terres rares de structure perovskite

nous a permis de mettre en évidence une évolution de propriétés d'électrons localisés vers des propriétés d'électrons collectifs au fur et à mesure que les ions V^{4+} se substituent aux ions V^{3+} au sein du site B. Cette évolution est favorisée par la substitution des ions Ln^{3+} par des ions M^{2+} plus gros et plus basiques ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$).

Cette étude qui donne une nouvelle idée de l'importance des sites dans le mécanisme de conduction sera complétée ultérieurement par l'étude de perovskites de type $\text{LnV}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (B = élément de transition trivalent) et $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_{3-y}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$). Nous pouvons en effet espérer l'apparition d'intéressantes propriétés magnétiques dans le cas de séries telles que $\text{LnV}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ et de propriétés supraconductrices dans le cas de perovskites lacunaires en anions.

Bibliographie

1. J. B. GOODENOUGH ET J. M. LONGO, "Cristallographic and Magnetic Properties of Perovskites Related Compounds," Landolt-Bornstein Tabellen, sous presse.
2. B. REUTER ET M. WOLLNIK, *Naturwiss.* **17**, 569 (1963).
3. D. B. ROGERS, A. FERRETTI, D. H. RIDGLEY, R. J. ARNOTT, ET J. B. GOODENOUGH, *J. Appl. Phys.* **37**, 1431 (1966).
4. M. KESTIGIAN, J. G. DICKINSON ET R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 5598 (1957).
5. J. B. GOODENOUGH, *J. Appl. Phys.* **37**, 1415 (1966).
6. J. C. BOULOUX, Thèse de 3^e cycle, Université de Bordeaux, 1968.
7. A. CASALOT ET P. HAGENMULLER, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 1341 (1969).
8. L. H. AHRENS, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2**, 155 (1952).
9. S. GELLER ET V. B. BALA, *Acta Crystallogr.* **9**, 1019 (1956).
10. A. DUMON, A. CASALOT, E. POQUET, ET S. GROMB, *C.R. Acad. Sci. Ser. B*, 835 (1969).