

## Le système $Ba_2Fe_2O_5$ - $BaZnO_2$ . I. Mise en évidence de trois nouvelles phases

PATRICK NEU, MICHEL ZANNE, ET CHARLES GLEITZER

*Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Associé au CNRS N° 158, Service de Chimie Minérale, Université de Nancy I, C.O. 140-54037 Nancy Cedex, France*

Received January 2, 1980; in final form May 14, 1980

Afin d'obtenir des phases très déficitaires en oxygène, le fer est progressivement substitué par le zinc dans  $Ba_2Fe_2O_5$  à 900-1000°C. Pour  $x = Zn/Fe + Zn$  compris entre 0,05 et 0,40, l'ordre à longue distance entre tétraèdres et octaèdres de la brownmillerite est détruit et la maille est du type perovskite avec jusqu'à 23% de lacunes d'oxygène. Pour  $x = 0,5$  apparaît une nouvelle surstructure avec le composé orthorhombique  $Ba_4Fe_2Zn_2O_9$ . Pour  $0,7 < x < 0,9$  se forme une phase cubique dérivée de  $BaZnO_2$ .

In order to obtain phases with a high deficiency of oxygen, iron is progressively substituted by zinc in  $Ba_2Fe_2O_5$  at 900-1000°C. For  $0.05 < x < 0.40$  ( $x = Zn/Fe + Zn$ ), the long-range order between tetrahedra and octahedra of the brownmillerite is destroyed and the cell is perovskite type with up to 23% oxygen vacancies. For  $x = 0.5$  there is a new superlattice and an orthorhombic compound  $Ba_4Fe_2Zn_2O_9$ . For  $0.7 < x < 0.9$  a new cubic phase is formed which is related to  $BaZnO_2$ .

### Introduction

Les oxydes des métaux de transition à lacunes d'oxygène présentent un double intérêt:

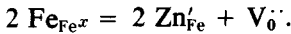
- du point de vue structural, se pose le problème de l'arrangement de ces défauts;
- du point de vue des propriétés physiques, la conductivité est à priori complexe avec à la fois une composante ionique et une composante électronique.

Dans la série des oxydes à structure perovskite de formule générique  $ABO_3$ , où  $A$  est nécessairement un gros cation, plusieurs phases  $ABO_{3-x}$  ont été signalées. Lorsque l'écart à la stoechiométrie devient trop important, les interactions entre défauts ponctuels conduisent à des réarrange-

ments locaux qui dépendent du caractère du cation  $B$ . L'ordre anionique peut être à courte distance comme l'a montré Grenier par spectrométrie Mössbauer dans le système  $CaTiO_3$ - $Ca_2Fe_2O_5$  (1). Si l'ordre est à grande distance, il se forme des phases de formules  $Ca_nM_nO_{3n-1}$  (1) avec un arrangement périodique de files d'octaèdres et de tétraèdres parallèles à l'axe  $c$  de la maille orthorhombique.

Le taux maximum de tétraèdres caractérisé jusqu'alors est de 0,5 et correspond à  $n = 2$  dont le type le mieux connu est  $Ca_2Fe_2O_5$  (2). Il nous est apparu intéressant d'examiner l'existence de phases ordonnées où le taux de tétraèdres serait supérieur à 0,5; c'est pourquoi nous avons entrepris l'étude du système  $Ba$

$\text{FeO}_{2,5}$ - $\text{BaZnO}_2$  qui permet la substitution:



### Synthèse et diagramme de phases

La synthèse est faite à partir de produits "pour analyse":  $\text{BaO}_2$  (UCB),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Merck), et  $\text{ZnO}$  (Prolabo). Ils sont intimement mélangés par broyage dans un mortier en agate puis calcinés à l'air pendant 24 hr à  $400^\circ\text{C}$ ; la température est ensuite élevée par paliers jusqu'à  $900^\circ\text{C}$  afin d'éviter toute perte accidentelle de zinc par volatilisation. Les produits de ce premier traitement sont en général noirs et contiennent du fer tétravalent, comme dans  $\text{BaFeO}_{3-x}$  (8). Leur recuit à  $900^\circ\text{C}$  dans l'hélium en présence de  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  (imposant une pression d'oxygène égale à celle du système wüstite-magnétite qui, à cette température, est de l'ordre de  $10^{-15}$  bar) conduit à des composés bruns, donc pratiquement exempts de fer tétravalent ou divalent, de formule  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2,5-x/2}$  dont la teneur en zinc est vérifiée par absorption atomique.

L'étude aux rayons X des produits caractérisés par  $0 < x < 0,95$  permet de délimiter quatre domaines monophasés (Fig. 1):

—pour  $x < 0,05$ , la phase de type  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ,

—pour  $0,05 < x < 0,40$ , une phase de structure cubique type perovskite désignée par  $\alpha$ ,

—pour  $x = 0,5$ , un nouveau composé stoechiométrique,  $\beta$ , de formule  $\text{Ba}_4\text{Fe}_2\text{Zn}_2\text{O}_9$ ,

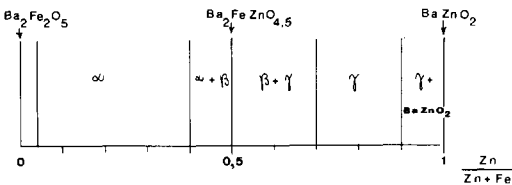


FIG. 1. Diagramme de phases du système  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - $\text{BaZnO}_2$ .

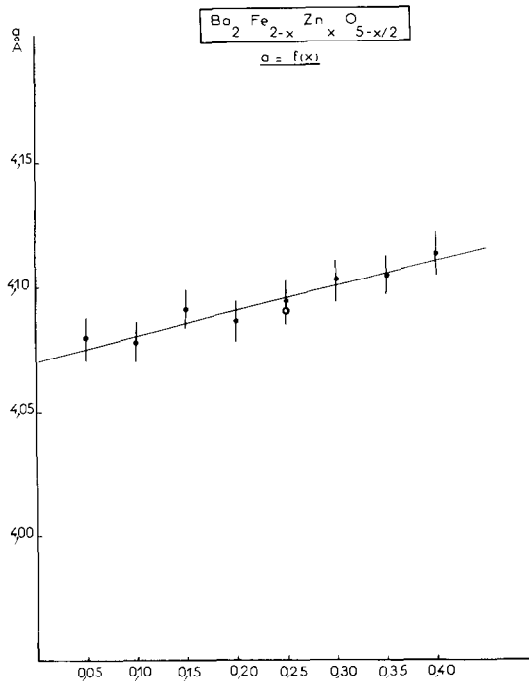


FIG. 2. Variation du paramètre de la phase perovskite  $\alpha$  en fonction du taux de zinc.  $\circ$ , Résultat obtenu sur un composé préparé au Department of Metallurgy and Materials Science, Imperial College, Londres (B. C. H. Steele).

—pour  $0,70 < x < 0,90$ , une phase  $\gamma$  de couleur claire très facilement hydrolysable à l'air.

Le domaine biphasé entre  $\alpha$  et  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  n'est pas décelable. Cela peut aussi dépendre de la préparation puisque à haute température  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  se transforme peut-être en perovskite lacunaire comme c'est le cas pour  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  à  $700^\circ\text{C}$  (6).

### Etude structurale

#### La phase $\alpha$

Les clichés de rayons X de cette phase s'indexent dans une maille cubique de type perovskite. Le paramètre cristallin augmente linéairement avec  $x$ , comme le montre la figure 2, en relation avec la dilatation du sous-réseau cationique qui ré-

sulte de la substitution de  $Fe^{3+}$  ( $r = 0,645$  Å) par  $Zn^{2+}$  ( $r = 0,745$  Å). Une étude par microdiffraction électronique montre que la maille est bien cubique pour toutes les valeurs de  $x$  comprises entre 0,05 et 0,40. Il s'agit donc de perovskites très fortement lacunaires puisque leur formule limite est:  $BaFe_{0,60}Zn_{0,40}O_{2,30}\square_{0,70}$ . Cependant, le(s) spectre(s) Mössbauer dans le domaine magnétiquement ordonné présente(nt) de nettes analogies avec celui de  $Ba_2Fe_2O_5$  (3). L'ordre à courte distance n'a donc pas totalement disparu et il doit subsister des sites tétraédriques. Le spectre infrarouge montre aussi une large bande vers  $600\text{ cm}^{-1}$

qui est caractéristique des vibrations du groupement  $FeO_4$ .

#### Le composé $Ba_4Fe_2Zn_2O_9$

Le microdiffraction électronique révèle l'existence de deux miroirs perpendiculaires comme le montrent les clichés a, b, c de la figure 3 et les schémas a, b, c et d correspondants. La symétrie est donc au minimum orthorhombique. L'hypothèse la plus simple serait d'attribuer les indices 001 et 010 aux taches de distances interréticulaires 6,00 et 3,60 Å; cependant, par rotation autour de l'axe c, nous caractérisons des distances réticulaires supérieures à 3,60

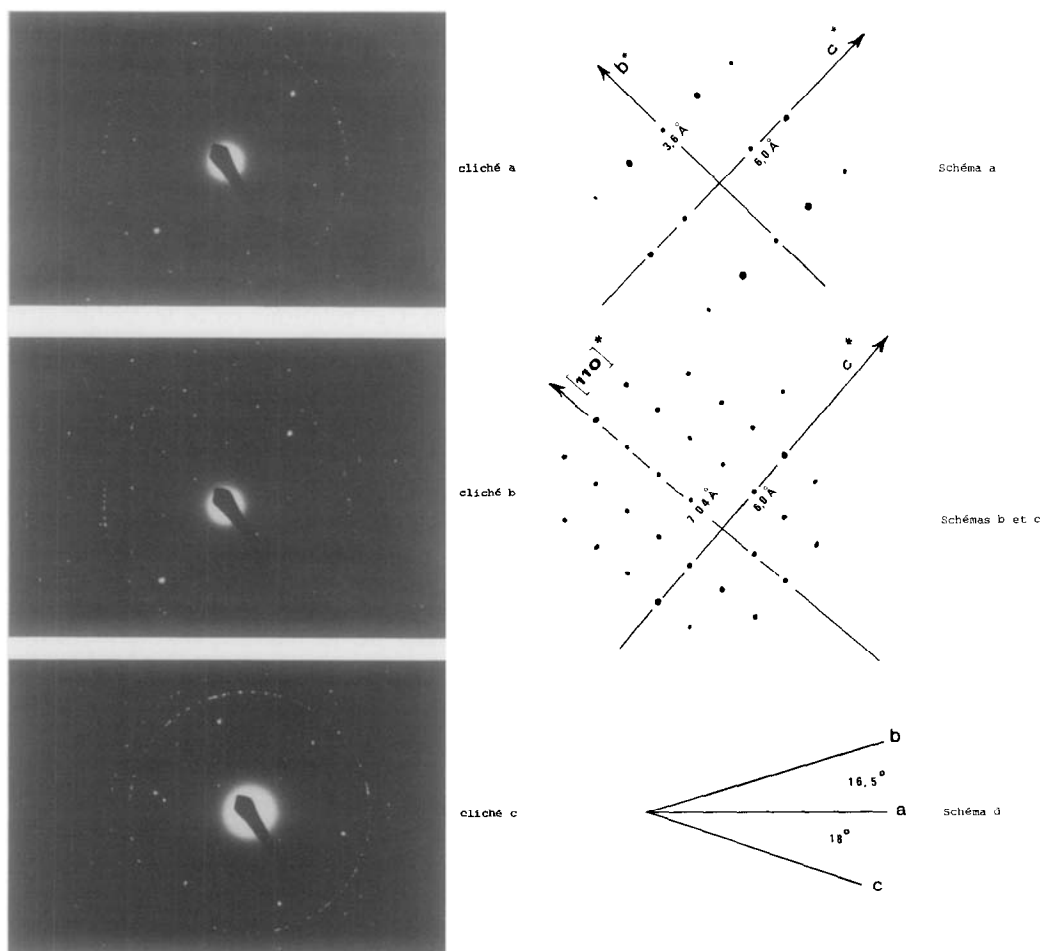


FIG. 3. Microdiffraction sur  $Ba_4Fe_2Zn_2O_9$ .

Å (schéma b, Fig. 3). Ce résultat implique que la face perpendiculaire à  $c$  soit centrée: le mode de réseau est donc  $C$ , la réflexion 010 devenant 020. Si on attribue les indices 110 à la tache de distance réticulaire 7,04 Å apparue perpendiculairement à  $c$ , les paramètres sont:  $c \approx 6,00$  Å,  $b \approx 7,20$  Å,  $a \approx 26,6$  Å. Ceux-ci permettent l'indexation de tous les clichés de microdiffraction et conduisent à un bon accord entre les angles calculés et mesurés entre les clichés comme le montre le tableau I. L'affinement des paramètres cristallins, à partir des données du diagramme de poudre, conduit à:  $c = 5,97$  Å,  $b = 7,18$  Å,  $a = 26,55$  Å et à l'indexation du tableau II.

La densité mesurée par picnometrie dans la décaline est de 5,35 et correspond à quatre motifs  $Ba_4Fe_2Zn_2O_9$  par maille ( $d_{\text{calc}} = 5,46$ ). En comparant les paramètres de cette phase à ceux de  $Ba_2Fe_2O_5$  ( $B_2F$ ) et à celui d'une perovskite hypothétique P de formule  $Ba_2FeZnO_{4,50}$ , paramètre évalué

TABLEAU I

Axes de zone			
Cliché référence	Autres clichés	calc	mes
001	013	5°10	4°50-6°50
	011	14°90	14° -16°
	053	24°	23°
	021	28°10	28°
	073	31°90	31°
	031	38°60	40°
031	301	49°90	50°50
	813	44°50	44°50
	211	33°	32°
	275	25°80	26°50
	453	21°10	22°50
	121	15°40	16°50
	273	9°90	10°
011	411	40°90	41°50
	311	33°	33°50
	211	23°40	25°
	433	16°10	18°
	111	12°20	14°
	233	8°20	8°50

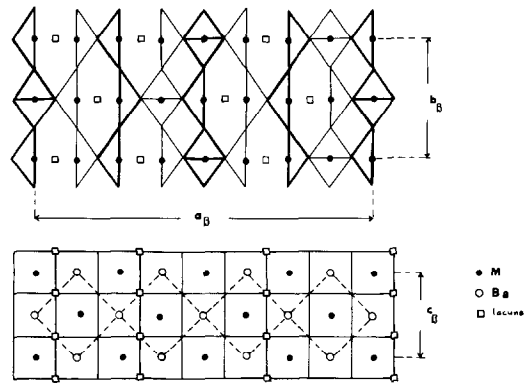


FIG. 4. Hypothèse structurale concernant  $Ba_4Fe_2Zn_2O_9$ . Haut: projection sur le plan (011). Bas: projection sur le plan (101).

par extrapolation à  $x = 0,5$  de la courbe de la figure 2, on remarque que:

$$c_\beta \approx c_{B_2F} \approx a_p 2^{1/2}, \quad b_\beta \approx \frac{1}{2} b_{B_2F}, \\ a_\beta = 4a_p 2^{1/2} = 4c_\beta.$$

On constate cependant une augmentation de l'ordre de 10% pour  $c_\beta$  par rapport à la valeur calculée à partir de la perovskite, alors que  $b_\beta$  a au contraire diminué de 10% environ. Ces relations entre les paramètres suggèrent la distribution atomique suivante dans la maille de  $Ba_4Fe_2Zn_2O_9$ :

—suivant l'axe  $b$ , une succession de trois plans cationiques octaédriques ou tétraédriques;

—suivant l'axe  $c$ , la juxtaposition de quatre mailles perovskites échangeant des sommets;

—l'axe  $a$  serait confondu avec la diagonale de la maille perovskite comme dans le cas de  $Ba_2Fe_2O_5$ . L'élimination ordonnée de certaines rangées d'oxygène parallèlement à  $c$  expliquerait le quadruplement de la maille le long de  $a$ . Un arrangement possible est schématisé sur la figure 4.<sup>1</sup> Dans cette structure le taux d'octaèdres est faible (0,33) conformément aux caractéristiques du spectre Mössbauer (3).

<sup>1</sup> Nous remercions le rapporteur qui a suggéré une amélioration de cette figure.

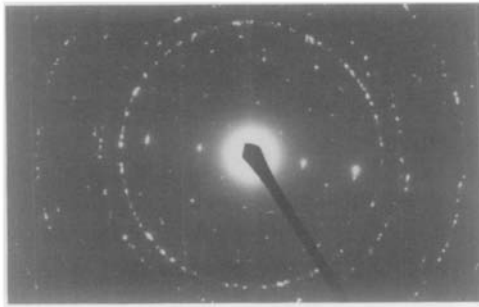
TABLEAU II  
 DIAGRAMME DE POUDRE DE Ba<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>O<sub>9</sub> *Cmmm* ( $a = 5,97 \text{ \AA}$ ;  $b = 7,18 \text{ \AA}$   $c = 26,55 \text{ \AA}$ )

<i>hkl</i>	$d_{\text{calc}}$	$d_{\text{mes}}$	$I_{\text{mes}}$	<i>hkl</i>	$d_{\text{calc}}$	$d_{\text{mes}}$	$I_{\text{mes}}$		
510	4,27	4,25	18	223	1,726}	1,727	10		
311	4,07	4,08	6	440	1,733}				
601	3,555	3,560	6	241	1,705}	1,700	8		
511	3,473}	3,470	16	1130	1,700}				
220	3,466}			800	3,319	3,329	5	732	1,675}
420	3,158	420	3,158	3,167	4	1600	1,659}		
021	3,076	3,060	5	1511	1,652}	1,657	10		
002	2,985	2,977	95	1312	1,641}				
202	2,912}	2,907	100	1131	1,635}	1,638	8		
801	2,901}								
421	2,791	2,802	28	1402	1,601}	1,600	4		
112	2,742	2,743	5	1601	1,599}				
312	2,631	2,626	6	242	1,528}	1,524	9		
911	2,482}	2,477	4	133	1,528}				
602	2,475}			512	2,446}	2,440	19	1710	1,526}
820	2,437}	130	2,384	2,377	10	004	1,492}	1,490	3
130	2,384	330	2,310}	2,303	4	1512	1,489}		
022	2,295}	2,257	4	1040	1,487}	1,480	3		
222	2,262}								
821	2,256}	802	2,219}	2,218	2,5	1203	1,480}	1,480	3
131	2,214}	1132	1,477}						
1200	2,213}	131	2,214}	2,218	2,5	404	1,456}	1,453	9
331	2,154	1023	1,456}						
1111	2,136}	2,142	5	642	1,453}	1,437	3		
1020	2,135}	2,123	11	1602	1,450}				
531	2,049	2,053	4,5	314	1,442}	1,437	3		
622	2,038	2,037	24	150	1,434}				
1021	2,010}	1,999	6	801	1,432}	1,412	7		
003	1,990}								
203	1,968}	1,962	2,5	514	1,409}	1,387	5		
1310	1,964}								
1400	1,896}	1,892	6	550	1,386}	1,387	5		
822	1,887}								
313	1,874	1,875	7	1531	1,384}				
1112	1,816}	1,813	7						
603	1,815}								
1401	1,808}								
1202	1,777}	1,771	4						
931	1,775}								

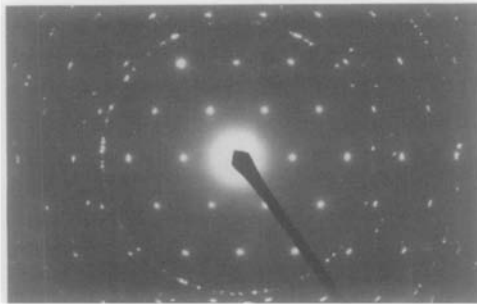
*La phase  $\gamma$*

La microdiffraction électronique révèle la présence simultanée d'un axe d'ordre 4 et d'un axe d'ordre 6 comme le montrent

les clichés a et b de la figure 5 et les schémas correspondants. La maille possède donc une symétrie cubique. De plus, par rotation autour de la rangée dont la distance réticulaire la plus courte est de



cliché a



cliché b

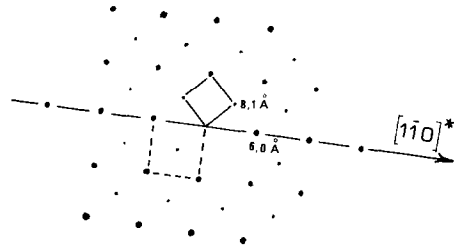


Schéma a

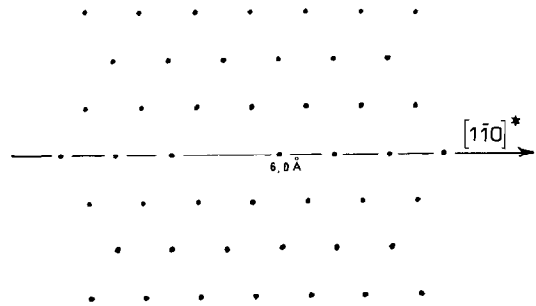


Schéma b

FIGS. 5 ET 6. Microdiffraction sur  $\text{BaFe}_{0,20}\text{Zn}_{0,80}\text{O}_{2,10}$ .

8,05 Å, nous caractérisons deux miroirs perpendiculaires comme le montrent les clichés a, b, c de la figure 6 et les schémas correspondants. Le fait que le cliché miroir a soit centré indique un mode de réseau réciproque I compte tenu de la symétrie cubique mise en évidence. L'attribution des indices 200 à la tache de distance inter-réticulaire 8,05 Å conduit à :  $a = 16,10$  Å. Cette valeur du paramètre permet l'indexation de tous les diagrammes de microdiffraction et conduit à un bon accord entre les angles mesurés et calculés entre les clichés comme le montre le tableau III. L'affinement du paramètre à partir des données du diagramme de poudre aboutit à :  $a = 16,43$  Å, et à l'indexation du tableau IV.

La densité déterminée par picnométrie dans la décaline est de 5,59 pour la compo-

TABLEAU III

Axes de zone			
Clichés référence	Autres clichés	calc	mes
01 $\bar{1}$	$\bar{2}1\bar{1}$	54°7	55°
	$\bar{5}3\bar{3}$	49°7	48°50
	$\bar{3}2\bar{2}$	46°7	46°
	$\bar{1}1\bar{1}$	35°3	35°
	$\bar{4}5\bar{5}$	29°50	29°50
	$\bar{2}3\bar{3}$	25°2	26°
	$\bar{1}2\bar{2}$	19°50	20°50
	$\bar{2}5\bar{5}$	15°80	16°50
	$\bar{1}3\bar{3}$	13°30	14°
	$\bar{1}4\bar{4}$	10°	11°50
01 $\bar{1}$	01 $\bar{2}$	18°4	21°
	03 $\bar{5}$	14°	13°
	02 $\bar{3}$	11°	11°
	05 $\bar{7}$	9°50	11°

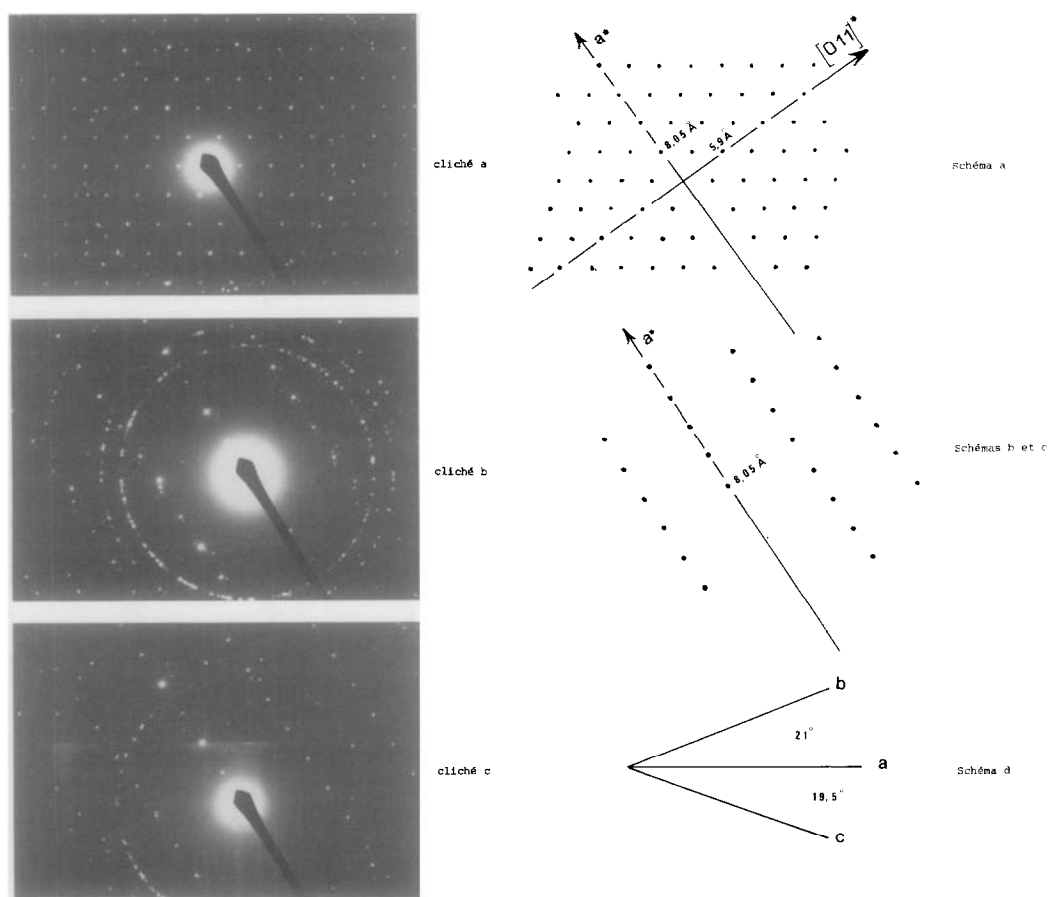


FIG. 6

sition  $\text{BaFe}_{0,30}\text{Zn}_{0,70}\text{O}_{2,15}$  ce qui correspond à 64 motifs par maille ( $d_{\text{calc}} = 5,62$ ). Il s'agirait donc d'une maille double de la cristobalite cubique, identique à celle trouvée par Hoppe pour  $\text{CsScO}_2$  (4). La substitution de  $\text{Zn}^{2+}$  par  $\text{Fe}^{3+}$  dans  $\text{BaZnO}_2$  de type quartz  $\alpha$  basse température (5) conduirait ainsi à une variété cubique de  $\text{BaZnO}_2$  contenant de l'oxygène en excès par rapport au réseau anionique initial. Pour traduire cette filiation il est plus correct de formuler la phase  $\gamma$ :  $\text{BaZn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2+y/2}$ . Le spectre infrarouge confirme l'existence de fer dans une coordination supérieure à 4 puisqu'il présente

une bande relativement intense vers  $300 \text{ cm}^{-1}$ .

### Discussion

Le premier point intéressant est qu'il suffit de 5% de zinc pour détruire l'ordre à longue distance existant entre tétraèdres et octaèdres dans la brownmillerite.

Ce résultat peut se comprendre en considérant que l'alternance d'octaèdres et de tétraèdres est localement détruite par les lacunes d'oxygène supplémentaires qui ont tendance à se regrouper pour former de nouveaux tétraèdres. D'autre part, la sub-

TABLEAU IV  
DIAGRAMME DE POUDRE DE  $BaFe_{0,2}Zn_{0,8}O_{2,1}$

<i>hkl</i>	<i>d</i> <sub>calc</sub>	<i>d</i> <sub>mes</sub>	<i>I</i> <sub>mes</sub>	<i>hkl</i>	<i>d</i> <sub>calc</sub>	<i>d</i> <sub>mes</sub>	<i>I</i> <sub>mes</sub>
111	9,43	—	—	733	1,596	—	—
200	8,21	—	—	951	1,588	1,586	10
220	5,81	—	—	666-1022	1,581	1,580	6
311	4,95	—	—	953	1,532	—	—
222	4,74	—	—	864-1040	1,526	1,524	8
400	4,10	4,10	11	1042	1,500	—	—
331	3,769	3,759	20	775 }	1,481	—	—
420	3,674	—	—	1111 }	—	—	—
422	3,354	3,354	18	800	1,452	1,452	11
511-333	3,162	3,162	53	955-971 }	1,435	—	—
440	2,904	2,904	100	1131 }	—	—	—
531	2,777	—	—	1004 }	1,430	1,428	12
600-442	2,738	2,741	16	822 }	—	—	—
620	2,599	2,599	27	860-1060	1,409	—	—
533	2,506	—	—	1133-973	1,393	—	—
622	2,477	2,480	19	1062	1,389	1,387	6
444	2,371	2,377	14	1200 }	1,369	1,366	4
711-551	2,301	2,300	8	884 }	—	—	—
640	2,278	—	—	1151 }	1,355	1,354	6
642	2,196	2,197	6	777 }	—	—	—
731-553	2,139	2,137	11	1220	1,351	—	—
800	2,054	2,054	11	1064 }	1,333	1,331	7
733	2,007	2,003	13	1222 }	—	—	—
820-664	1,992	—	—	—	—	—	—
660-822	1,936	1,935	36	—	—	—	—
555-751	1,897	1,896	8	—	—	—	—
662	1,885	1,885	4	—	—	—	—
840	1,837	1,834	8	—	—	—	—
753-911	1,803	—	—	—	—	—	—
842	1,793	1,792	6	—	—	—	—
664	1,751	—	—	—	—	—	—
931	1,722	—	—	—	—	—	—
844	1,677	1,676	16	—	—	—	—
771-755 }	1,651	1,650	10	—	—	—	—
933 }	—	—	—	—	—	—	—
860-1000	1,643	—	—	—	—	—	—
862-1020	1,611	—	—	—	—	—	—

stitution  $Fe^3-Zn^2$  provoque un accroissement de volume favorable à la géométrie de la perovskite puisque le facteur de tolérance est trop élevé pour la composition  $BaFeO_{2,5}$ . Un calcul précis n'est cependant pas possible car il est difficile de tenir compte des lacunes d'oxygène; on peut néanmoins noter que l'accroissement de leur concentration favorise la formation d'une perovskite  $ABO_{3-x}$  en relaxant les

cations  $B$  plus que les cations  $A$  car ils sont plus chargés (en moyenne) et situés à plus courte distance.

Un nouvel ordre entre octaèdres et tétraèdres apparaît pour 50% de zinc. En appliquant le raisonnement de Grenier (1) au cas où le taux de tétraèdres est supérieur à 0,5 on pourrait envisager l'existence d'une série de formule générale  $A_nM_nO_{2n+1}$  où il y aurait alors le long de l'axe  $c$ :  $n -$



1 plans tétraédriques pour 1 plan octaédrique. Le composé de type brownmillerite correspond à  $n = 2$ . Dans cette hypothèse,  $n = 4$  conduirait à  $A_4M_4O_9$ , formule équivalente à  $4 \times (\text{BaFe}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_{2,25})$ . Cependant, les paramètres calculés dans ce cas ne correspondent pas à ceux observés (sauf en ce qui concerne  $a$ ). La discordance est encore plus grande dans le cas de la phase  $\gamma$ .

Si on remarque que les structures de type  $\text{AMO}_2$  ne se déduisent pas d'une manière simple de celle de la perovskite (bien que Gorter (7) ait fait remarquer que les structures perovskite,  $\text{KFeO}_2$  et grenat sont les trois plus simples formées d'un sous-réseau  $\text{BO}$  dont les trous sont remplis de gros cations  $A$  de telle sorte qu'on ait des blocs contenant l'oxygène coordonné à deux cations  $B$ ) comme pour  $A_2M_2O_5$ , on conçoit qu'on ne puisse pas étendre le raisonnement de Grenier au cas où le taux de tétraèdres est supérieur à 0,5. C'est certainement une conséquence de la grande diversité d'arrangements que l'on peut envisager pour les tétraèdres.

Nous avons donc mis en évidence ici une perovskite très déficitaire en oxygène et

deux phases de structures originales. Une étude par microscopie haute résolution ainsi que des essais de cristallisation sont actuellement en cours dans le but de préciser l'agencement atomique.

D'autre part, la phase  $\alpha$ , très lacunaire en oxygène, peut a priori présenter une conductivité ionique intéressante. Les propriétés physiques des phases du système  $\text{BaFeO}_{2,5}\text{-BaZnO}_2$  feront l'objet d'une prochaine publication (3).

### Bibliographie

1. J. C. GRENIER, Thèse, Bordeaux, 1976; J. C. GRENIER, F. MENIL, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **13**, 329 (1978).
2. E. F. BERTAUT, P. BLUM, ET A. SAGNIERES, *C. R. Acad. Sci.* **244**, 2944 (1957).
3. P. NEU ET M. ZANNE, à paraître; P. NEU, Thèse de Spécialité, Nancy, 1979.
4. R. HOPPE, *Angew. Chem.* **76**, 691 (1964).
5. U. SPITZBERGEN, *Acta Crystallogr.* **13**, 197 (1960).
6. M. SHIN, M. YONEMURA, ET H. IKAWA, *Mater. Res. Bull.* **13**, 1017 (1978).
7. E. W. GORTER, *Proc. 17th Int. Congr. Pure Appl. Chem.*, 303 (1959).
8. M. ZANNE, C. GLEITZER, ET J. AUBRY, *Bull. Soc. Chim. F.*, 2451 (1971).