

Sur le Système $\text{BaFeO}_{3-x}\text{-Bi}_2\text{O}_3$

M. ZANNE, C. GLEITZER ET J. AUBRY

Laboratoire de Chimie du Solide, Associé au CNRS No. 158, Service de Chimie Minérale A, Université de Nancy 1, Case Officielle No. 140, 54037 Nancy Cedex, France

Received April 26, 1974; revised July 12, 1974

L'étude est limitée au domaine $0 < \text{Bi}/\text{Ba} < 0.7$. La pression d'oxygène est au maximum de 200 bars. Le diagramme de phases est établi par l'analyse chimique et les rayons X. Une phase perovskite est mise en évidence de composition $(\text{Ba}_{1-y}\text{Bi}_y)_A (\text{Fe}_{1-y}\text{Bi}_y)_B \text{O}_{3-x}$. L'évolution des propriétés électriques et magnétiques est surtout influencée par le degré d'oxydation moyen des composés obtenus. La constante diélectrique est élevée mais avec un angle de perte important.

Investigations, in this system, are limited to the region $0 < \text{Bi}/\text{Ba} < 0.7$. The oxygen pressure is applied up to 200 bar. The phase diagram results from chemical analysis and X rays diffraction. A perovskite phase is formed with a composition $(\text{Ba}_{1-y}\text{Bi}_y)_A (\text{Fe}_{1-y}\text{Bi}_y)_B \text{O}_{3-x}$. The change of electrical and magnetic properties depends chiefly on the average oxidation number. The dielectric constant is rather high, but with an important angle loss.

I. Introduction

Dans un précédent article, nous avons caractérisé des composés $\text{Sr}_y\text{M}_{1-y}\text{FeO}_{3-x}$ ($\text{M} = \text{Ca}$ ou Ba) possédant une constante diélectrique élevée mais avec un angle de perte important (1). Dans le but de diminuer la conductivité tout en conservant une forte constante diélectrique, il est apparu intéressant de substituer le fer. BaBiO_3 et BiFeO_3 présentant des propriétés ferro électriques (2, 3), nous avons entrepris l'étude du système ternaire BaFeO_{3-x} , BaBiO_{3-y} , BiFeO_3 (4). Sur la ligne $\text{BaFeO}_{3-x}\text{-BiFeO}_3$ on note l'apparition d'une phase de type perovskite à côté du composé BaFe_2O_4 pour des rapports $\text{Bi}/\text{Ba} < 0.4$. Cette phase doit donc correspondre à un composé pour lequel le rapport $(\text{Ba} + \text{Bi})/\text{Fe}$ est supérieur à 1. Nous avons alors entrepris une étude partielle du système BaFeO_{3-x} , Bi_2O_3 .

II. Préparation des Échantillons

Un mélange d'oxydes réactifs $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{BaO}_2$ est chauffé 20 hr à 800°C à

l'air; après broyage, il subit un recuit de 48 hr à 900°C . Les composés obtenus sont ensuite oxydés à 850°C sous une pression d'oxygène de 200 bars. Les compositions chimiques désirées sont obtenues par décomposition des composés précédents à 850°C sous des pressions d'oxygène variables.

Le degré d'oxydation moyen est déterminé par la méthode de Lecuire (5) consistant en une attaque perchlorique du composé et un dosage complexométrique de l'oxygène dégagé.

III. Diagramme de Phases

L'étude radiocristallographique des différents composés obtenus en fonction du rapport Bi/Ba d'une part, et de la teneur en oxygène actif d'autre part, a permis de construire le diagramme de phase de la Fig. 1. On remarque que pour des rapports $\text{Bi}/\text{Ba} < 0.6$ il apparaît un large domaine monophasé de type perovskite cubique. Pour des rapports supérieurs et dans le cas des composés les plus oxydés, il apparaît à côté de la phase perovskite une phase de type BaBiO_{3-y} . Ce

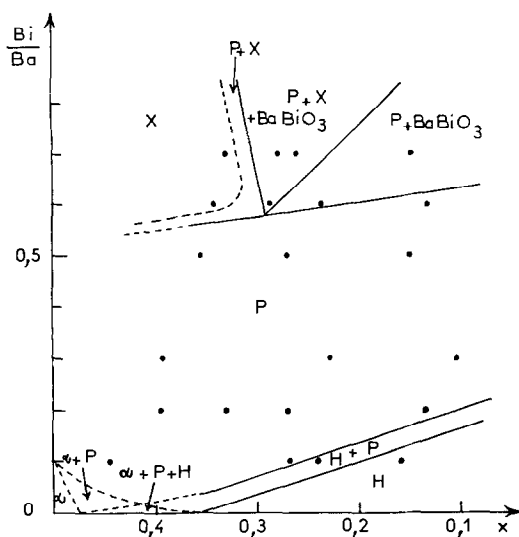


FIG. 1. Diagramme de phases du système $\text{BaFeO}_{3-x}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ en fonction de l'écart à la stoechiométrie et du rapport Bi/Ba . α : phase de type $\text{BaFeO}_{2.50+y}$ (Brownmillerite); H : variété hexagonale 6H type BaFeO_{3-x} ; P : perovskite cubique; X : Composé non identifié.

diagramme ressemble à celui mis en évidence dans le cas du système $\text{Sr}_y\text{Ba}_{1-y}\text{FeO}_{3-x}$ (1). Cependant, ici le domaine d'existence de la variété type BaFeO_{3-x} hexagonal 6H est beaucoup plus limité.

Une interprétation, même qualitative, du diagramme et des propriétés des différents composés, nécessite la connaissance de la répartition du bismuth entre les différents sites. Il existe 3 possibilités pour la phase perovskite:

- (a) formation de lacunes de fer, le bismuth se plaçant exclusivement sur les sites A ;
- (b) formation de lacunes de baryum, le bismuth se plaçant alors sur les sites du fer (sites B);
- (c) répartition statistique du bismuth sur les deux sites possibles.

Il est impossible de trancher par des mesures couplées de paramètres et de densité entre les possibilités (a) et (b) car les formules développées, bien que différentes, correspondent à la même masse formulaire. Notons cependant que l'hypothèse (a) est peu probable, les sites B d'une perovskite étant rarement lacunaires. Par contre, la troisième

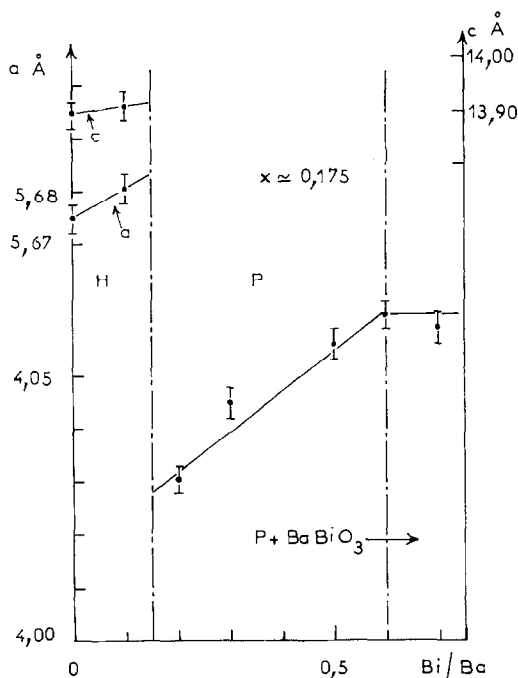
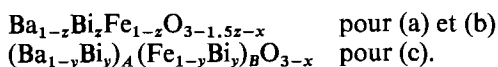


FIG. 2. Variation des paramètres des phases H et P en fonction du rapport Bi/Ba pour une valeur de x de l'ordre de 0.175.

solution conduit à une masse formulaire différente et peut ainsi être distinguée des deux premières. La masse formulaire est calculée par les deux formules suivantes établies en ramenant tout l'oxygène actif au fer.



La variation des paramètres, pour des degrés d'oxydation proches, en fonction du rapport Bi/Ba est celle de la Fig. 2. Elle confirme la limite supérieure du domaine monophasé de type perovskite. La discontinuité de la variation de volume à la transition $H \rightarrow P$ correspond à l'augmentation de compacité prévisible lors du passage de l'empilement mixte cubique-hexagonal $ABCACB$, tel qu'il est réalisé dans BaFeO_{3-x} , à un empilement purement cubique ABC .

La variation de densité théorique pour les deux hypothèses précédentes est donnée sur la Fig. 3 (a et c). La densité mesurée (courbe d) est en accord avec la solution c,

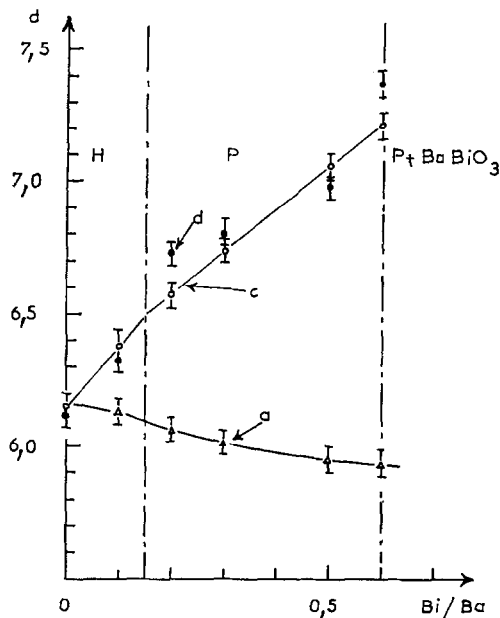


FIG. 3. Comparaison de la variation de la densité mesurée (● courbe *a*) et de la densité calculée en supposant; le bismuth soit sur les sites du fer, soit sur les sites du baryum (Δ courbe *b*); une répartition statistique du bismuth sur les deux sites possibles (\circ courbe *c*).

c'est-à-dire une équipartition du bismuth sur les sites *A* et *B*.

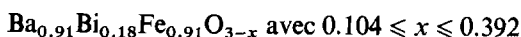
Le diagramme de phase peut alors s'interpréter à l'aide d'arguments géométriques, bien qu'il ne soit pas possible de faire un calcul exact du facteur de tolérance de Goldschmidt, la répartition Fe^{III} , Fe^{IV} , Bi^{III} , Bi^{V} n'étant pas connue avec certitude. Cependant, on peut penser que l'allure de variation des courbes isofacteur de tolérance est la même que dans le cas du système $\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y\text{FeO}_{3-x}$ (1). En effet, les rayons ioniques sont respectivement 1.02 Å et 0.74 Å pour Bi^{III} et Bi^{V} en coordinence VI et 1.27 Å pour Bi^{III} en coordinence XII (valeur calculée par extrapolation d'après les valeurs de Shannon et Prewitt (6)). Dans le système précédent, la perovskite SrFeO_3 subissait une double altération en devenant $\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y\text{FeO}_{3-x}$: substitution Sr-Ba et passage $\text{Fe}^{\text{IV}}-\text{Fe}^{\text{III}}$ (celui-ci lié à x); les relations de taille $\text{Ba} > \text{Sr}$ et $\text{Fe}^{\text{III}} > \text{Fe}^{\text{IV}}$ assureraient à la maille une relative homothétie et la conservation du caractère cubique (1). Ces

considérations s'appliquent ici aussi dans $\text{BaFeO}_{3-x} \rightarrow (\text{Ba}_{1-y}\text{Bi}_y)_A(\text{Fe}_{1-y}\text{Bi}_y)_B\text{O}_{3-x}$

- sur les sites *A*: $\text{Bi}^{\text{III}} < \text{Ba}$
- sur les sites *B*: Bi^{III} et $\text{Bi}^{\text{V}} > \text{Fe}^{\text{III}}$,

d'où une évolution favorable du facteur de tolérance qui, trop grand dans BaFeO_{3-x} , tend ici vers 1. Il n'est donc pas surprenant que le domaine d'existence de la variété hexagonale *H* (type 6*H*) soit beaucoup plus restreint que dans le cas (1).

Une étude de la variation de la densité et des paramètres en fonction du degré d'oxydation sur une série de formule



permet de conclure à une non stoechiométrie par lacunes d'oxygène. La variation théorique de densité est en effet de 3.5% au lieu de 2% mesurée. L'accord n'est pas parfait mais l'existence de cations interstitiels se traduirait par une variation négative de densité.

IV. Propriétés

1. Propriétés Électriques

La conductivité est thermiquement activée. Le Tableau I donne la variation de σ et de E en fonction de y et de x . On remarque que les propriétés électriques varient d'une manière continue. L'introduction de bismuth dans le réseau de BaFeO_{3-x} provoque bien une diminution sensible de la conductivité (c'était le point de départ de cette étude) et corrélativement une augmentation de l'énergie d'activation. On constate d'autre part que pour une même teneur totale en bismuth la conductivité diminue et l'énergie d'activation augmente avec l'écart à la stoechiométrie.

On peut remarquer que bien que la taille moyenne des ions *A* diminue du fait de l'introduction de Bi^{3+} , la conductivité n'évolue pas vers un état à électrons collectifs comme c'est le cas dans le système $\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y\text{FeO}_{3-x}$ (1). Ceci confirme l'introduction d'ions Bi^{3+} et Bi^{5+} sur les sites *B*, ce qui diminue le recouvrement des orbitales p_π de l'oxygène et t_{2g} du fer. D'autre part, la substitution du fer par le bismuth diminue statistiquement le nombre d'interactions indirectes Fe-O-Fe possibles limitant ainsi la conductivité (à moins d'une

TABLEAU I

Formule	E (eV)	σ ($\Omega \text{ cm}^{-1}$)	ϵ'	Phase
$\text{Ba}_{0.953}\text{Bi}_{0.094}\text{Fe}_{0.953}\text{O}_{2.762}$	0.4	2×10^{-4}	4700	$H + P$
$\text{Ba}_{0.953}\text{Bi}_{0.094}\text{Fe}_{0.953}\text{O}_{2.723}$	0.54	3.3×10^{-5}	1850	P
$\text{Ba}_{0.953}\text{Bi}_{0.094}\text{Fe}_{0.953}\text{O}_{2.571}$	0.78	6×10^{-10}	14.5	P
$\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.708}$	0.47	6.9×10^{-5}	550	P
„ $\text{O}_{2.648}$	0.94	3×10^{-11}	17.5	P

intervention, peu vraisemblable, des orbitales du bismuth).

2. Propriétés Diélectriques

Une étude des constantes diélectriques complexes $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$ montre que

(a) la composante ϵ' est élevée pour les composés les plus oxydés (Tableau I). Les valeurs trouvées ici restent cependant inférieures à celles mises en évidence dans les composés $\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y\text{FeO}_{3-x}$ (1).

(b) Comme dans le cas précédent (1), la composante ϵ'' est élevée d'où un angle de perte important excepté pour les composés les moins oxydés.

(c) On constate une diminution très rapide de la partie réelle de ϵ_r avec le degré d'oxydation moyen de l'échantillon. L'existence de fortes constantes diélectriques semble donc liée à la présence de Fe^{4+} dans le réseau cristallin en relation sans doute avec la petite taille et la forte charge de cet ion. Bi^{3+} est de taille beaucoup plus grande que Fe^{4+} , mais il comporte un doublet libre, dit paire inerte, qui pourrait s'orienter dans le champ électrique; ce n'est pas le cas ici parce que ce doublet doit s'associer, chaque fois que c'est possible, avec une lacune d'oxygène, et le dipole ainsi constitué ne peut s'aligner dans le champ électrique à la température ambiante à laquelle sont faites les mesures. Par contre Bi^{5+} pourrait donner lieu à une polarisation atomique, comme Ti^{4+} et Fe^{4+} , mais il est sensiblement plus gros que Fe^{4+} .

3. Propriétés Magnétiques

Tous les composés étudiés sont paramagnétiques et suivent la loi de Curie Weiss dans le domaine de température 94–300°K.

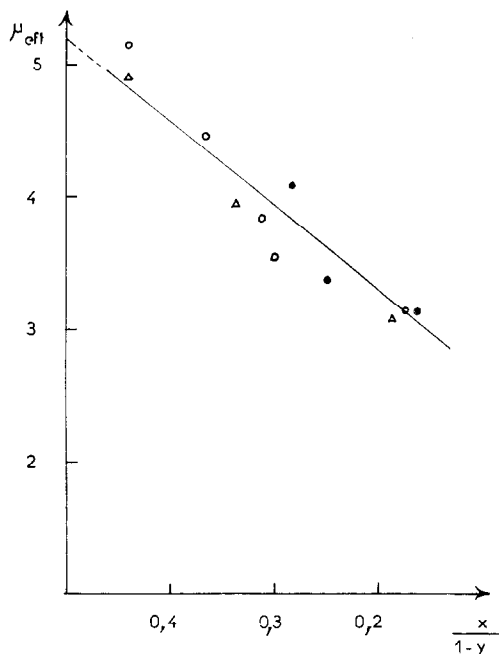


FIG. 4. Variation du moment magnétique effectif ramené à 1 atome gramme de fer (en fonction de l'écart à la stoechiométrie pour différentes valeurs du rapport Bi/Ba). ● Bi/Ba = 0.1; ○ Bi/Ba = 0.2; △ Bi/Ba = 0.5.

La Fig. 4 représente la variation de μ_{eff} en fonction du degré d'oxydation moyen pour différentes valeurs de y . On remarque que, d'une manière générale, le moment augmente lorsque le degré d'oxydation diminue. Dans cette série de composés Fe^{4+} serait donc dans un état de spin faible comme dans BaFeO_{3-x} hexagonal type 6 H (7–9) alors que Fe^{3+} serait dans un état de spin élevé avec un moment de $5.2 \mu_B$.

Dans la présente étude il n'a pas été possible de mettre en évidence de température de transition antiferromagnétique. Ceci est sans

doute lié à l'introduction de bismuth sur les sites B pour deux raisons :

(a) Le nombre moyen d'atomes de fer diminue, ce qui doit diminuer les interactions entre ceux-ci en créant des ruptures entre les chaînes Fe-O-Fe-O.

(b) Les paramètres augmentent, ce qui diminue le recouvrement des orbitales p_{π} de l'oxygène et t_{2g} du fer conduisant à une diminution des interactions indirectes à 180° responsables de l'ordre magnétique.

V. Conclusion

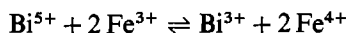
L'étude partielle du système BaFeO_{3-x} , Bi_2O_3 a permis de mettre en évidence un large domaine monophasé de type perovskite dont l'existence est liée essentiellement au facteur dimensionnel. Les mesures de densités sont en faveur d'une répartition statistique des ions bismuth entre les deux sites A et B. Les composés obtenus se formulent alors $(\text{Ba}_{1-y}\text{Bi}_y)_A(\text{Fe}_{1-y}\text{Bi}_y)_B\text{O}_{3-x}$: on peut alors décomposer cette formule en une somme $y \text{BiFeO}_3 + (1-y) \text{BaBiO}_3$.

Les différents composés préparés ont donc leur projection dans le plan BaBiO_3 - BaFeO_3 - BiFeO_3 sur la droite joignant le point figuratif de BaFeO_3 au milieu du segment allant de BaBiO_3 à BiFeO_3 . Les propriétés électriques confirment la présence de bismuth sur les sites B car on ne constate pas d'évolution vers un état à électrons collectifs, ce qui aurait dû être le cas si le bismuth s'était placé préférentiellement sur les sites A.

Pour les composés les plus oxydés des constantes diélectriques élevées sont caractérisées en relation avec l'existence de Fe^{4+}

dans le réseau, mais la partie imaginaire reste notable, ce qui ne permet pas d'envisager une utilisation comme capacité.

Il faut noter qu'un point n'a pu être éclairci : la répartition pour chaque degré d'oxydation entre Bi^{3+} et Bi^{5+} d'une part, et Fe^{3+} et Fe^{4+} d'autre part. On peut envisager comme Fayard dans $\text{Li}_x\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-2x}\text{O}$ (3) un équilibre entre les différentes espèces



avec une constante d'équilibre malheureusement inconnue pour le moment. Des considérations de taille des ions peuvent difficilement résoudre cette question par comparaison avec le paramètre de la maille en fonction de sa composition car un ion tel que Fe^{4+} ou Bi^{5+} est certainement décentré par rapport à sa position idéale dans l'octaèdre BO_6 (comme c'est le cas par exemple dans BaTiO_3).

Références

1. M. ZANNE ET C. GLEITZER, *J. Solid State Chem.* **6**, 163 (1973); C. GLEITZER, X. GERBAUX, M. PRADHAN, R. THOMAS, J. AUBRY, ET A. HADNI, *J. Chim. Phys.* **276** (1973).
2. Y. N. VENEVTSEV ET L. Y. KARPOV, *Mat. Res. Bull.* **6**, 1085 (1971).
3. M. FAYARD, *Compt. Rend.* **254**, 302 (1962).
4. M. ZANNE, C. GLEITZER, ET J. AUBRY, A paraître.
5. J. M. LECUIRE, A paraître.
6. C. PREWITT ET R. D. SHANNON, *Trans. Amer. Cryst. Assoc. USA* **51**, (1969).
7. M. ZANNE, C. GLEITZER, ET J. AUBRY, *Bull. Soc. Chim. Franc.* **2451** (1971).
8. S. MORI, *J. Amer. Ceram. Soc.* **49**, 600 (1966).
9. J. B. MACCHESNEY, J. F. POTTER, R. C. SHERWOOD, ET H. J. WILLIAMS, *J. Chem. Phys.* **43**, 3317 (1965).