

Le système $\text{BaFeO}_{2,50}\text{-BaZnO}_2$.

II. Conductivité mixte et autres propriétés physiques

P. NEU, M. ZANNE, ET C. GLEITZER

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Associé au CNRS N° 158, Service de Chimie Minérale, Université de Nancy I, Case Officielle 140, 54037 Nancy Cedex, France

ET G. DUDLEY

Department of Metallurgy and Material Science, Imperial College, London, England

Received June 30, 1980

La phase α de type perovskite $\text{BaFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2,5-x/2}$ ($0,05 < x < 0,40$) présente un ferrimagnétisme faible pour $x < 0,25$, avec T_c de l'ordre de 470°C , puis paramagnétique (au-dessus de 77 K) pour $x > 0,25$, ce qui traduit la destruction progressive de l'ordre antiferromagnétique observé dans $\text{BaFeO}_{2,5}$. Les phases β ($\text{Ba}_4\text{Fe}_2\text{Zn}_2\text{O}_8$) et γ ($\text{BaZn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2+y/2}$) sont en accord avec une forte perturbation du site octaédrique de la perovskite. La conductivité est assez élevée, de caractère mixte, avec une répartition ionique-électronique qui dépend des conditions de synthèse, et de la température compte tenu des énergies d'activation différentes. Le coefficient de diffusion de l'oxygène qui s'en déduit est élevé, mais le nombre de porteurs est restreint par la formation de paires de lacunes d'oxygène tendant vers la coordinence 4 du fer.

The α phase, perovskite type, $\text{BaFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2,5-x/2}$ ($0.05 < x < 0.40$), shows weak ferrimagnetism for $x < 0.25$, with T_c around 470°C , and paramagnetism (above 77 K) for $x > 0.25$, which means progressive destruction of the antiferromagnetic order observed in $\text{BaFeO}_{2,5}$. The β ($\text{Ba}_4\text{Fe}_2\text{Zn}_2\text{O}_8$) and γ ($\text{BaZn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2+y/2}$) phases present properties in agreement with a strong perturbation of the perovskite octahedral site. The electrical conductivity is rather high, of mixed character, with a differing ionic-electronic distribution, depending on the synthesis conditions and on the temperature, due to different activation energies. The oxygen diffusion coefficient which can be deduced is high, but the carrier number is limited through formation of vacancy pairs tending to give 4 coordination for iron.

Lors de l'étude radiocristallographique du système $\text{BaFeO}_{2,50}\text{-BaZnO}_2$ (I) nous avons caractérisé une phase perovskite largement déficitaire en oxygène de formule $\text{BaFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2,5-x/2}\square_{0,5+x/2}$ ($0,05 < x < 0,40$). De plus, deux phases nouvelles appelées β et γ ont été isolées. Le problème qui se posait ici était double:

—quelle était l'influence de la substitution

du fer par un cation diamagnétique sur les propriétés magnétiques de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, compte tenu des réarrangements atomiques observés;

—la variété perovskite étant fortement lacunaire et susceptible de présenter des traces de Fe^{4+} pouvait présenter une conductivité mixte avec une forte contribution ionique.

Nous avons donc étudié les propriétés magnétiques et électriques des différentes phases.

TABLEAU I

x	0,05	0,10	0,15
T _c (°C)	473	457	441

1. Propriétés magnétiques

1.1. Etude des phases de structure perovskite

Une étude de la variation de l'aimantation en fonction du champ, effectuée à la température ambiante sur des phases à teneur en zinc variable, montre que pour $x < 0,15$ il existe une composante ferrimagnétique faible. Cette composante augmente légèrement avec la teneur en zinc, passant de 4 uem/atg pour $x = 0,05$ à 6,6 uem/atg pour $x = 0,15$. La variation thermique de la susceptibilité met en évidence la disparition du comportement antiferromagnétique de Ba₂Fe₂O₅ et son remplacement par un ferrimagnétisme faible comme le montre la Fig. 1. La température de transition décroît linéairement avec les valeurs croissantes de x (tableau I) mais ce phénomène disparaît brutalement pour $0,20 < x < 0,25$. Pour $x > 0,25$ le comportement est paramagnétique et ce au moins jusqu'à 80°K. Cependant pour $x = 0,25$, la loi de Curie-Weiss n'est suivie que pour des températures suffisamment élevées (supérieures à 450°K) ce qui montre que les interactions n'ont pas totalement disparu. Le moment magnétique calculé à partir de

la partie linéaire de la courbe $1/\chi$ (atg Fe) en fonction de la température est de 5,96 μ_B en parfait accord avec la valeur $\delta = \frac{1}{2}$ du fer trivalent.

Le comportement magnétique observé dans ce domaine de composition est très différent de celui caractérisé par Grenier (2) lors de la substitution de Fe³⁺ par un cation trivalent dia ou paramagnétique. Etant donné la faible importance du ferrimagnétisme on peut proposer deux explications:

—Au cours de la substitution un certain nombre d'ions magnétogènes sont découplés du réseau magnétique, détruisant localement la compensation antiferromagnétique;

—Les moments font un faible angle entre eux la résultante étant alors ferrimagnétique.

1.2 Etude des composés β et γ

Les phases β et γ sont paramagnétiques dans le domaine 80–550°K et suivent la loi de Curie-Weiss. Le moment magnétique ainsi déterminé est de 5,90 μ_B pour BaFe_{0,5}Zn_{0,5}O_{2,25} et 5,70 μ_B pour BaFe_{0,25}Zn_{0,75}O_{2,125}. Si la température de Curie est fortement négative dans le cas de la phase β ($\theta_p = 380^\circ\text{K}$), γ se comporte pratiquement comme un composé magnétiquement dilué.

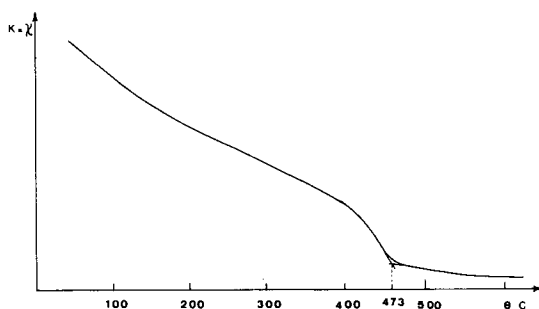


FIG. 1. Variation thermique de la susceptibilité magnétique pour BaFe_{0,85}Zn_{0,15}O_{2,425}.

2. Spectroscopie Mössbauer

2.1. Phase α

En accord avec les mesures magnétiques les spectres obtenus à l'ambiante pour des taux de substitution inférieurs ou égaux à 0,15 montrent que les composés sont

TABLEAU II

Site	H (kOe)	IS (mm/sec)	EQ (mm/sec)	Aire
A	475 ± 3	+0,38	-0,06	0,0312
B	440 ± 7	+0,29	-0,01	0,0196
C	400 ± 10	+0,12	-0,01	0,0288
D	377 ± 6	+0,14	+0,08	0,0210

magnétiquement ordonnés; le dépouillement obtenu pour un composé de formule $\text{BaFe}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{O}_{2,45}$ est donné dans le tableau II.

Le point le plus important qu'il faut mentionner ici est la subsistance des deux sextuplets de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ avec un élargissement important pour l'ensemble caractéristique du fer en site tétraédrique que nous avons résolu en première approximation à l'aide de deux sites (C et D). Les valeurs trouvées tant en ce qui concerne le champ hyperfin que l'isomer shift sont en accord avec celles données par Grenier (2). Les caractéristiques du site B seraient en faveur de fer de coordinence V en accord avec les résultats obtenus par Ymamura sur $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ (3).

Lorsque la teneur en zinc est supérieure ou égale à 25% le spectre Mössbauer confirme la disparition de l'ordre magnétique (Fig. 2). Le spectre est résolu à l'aide de 3 doublets, les résultats sont donnés

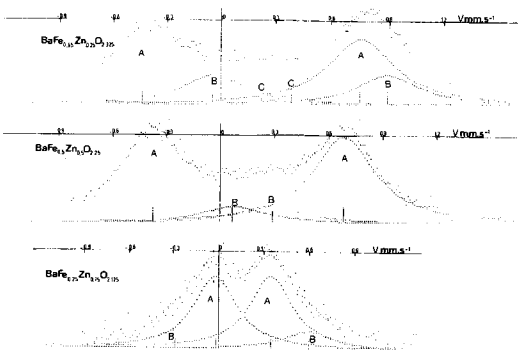


FIG. 2. Spectres Mössbauer à température ambiante.

dans le tableau III. D'après la valeur numérique du déplacement chimique, le doublet A caractériserait le fer trivalent en site octaédrique, les doublets B et C étant alors attribués à du fer dans une coordinence supérieure à 4.

2.2. Phases β et γ

Dans les deux cas les diagrammes ne présentent que deux doublets caractéristiques d'un état paramagnétique (Fig. 2). On remarquera les valeurs importantes de l'effet quadrupolaire traduisant une distorsion importante des polyèdres de coordination.

3. Propriétés électriques

Nous nous sommes limités ici à l'étude de la phase α . En effet, la grande réactivité de la phase γ à l'humidité atmosphérique rendait sa manipulation difficile, d'autre part, la phase β présentant un ordre à grande distance était d'un moins grand intérêt du point de vue de la conductivité ionique.

3.1. Mise en oeuvre des mesures et préparation des échantillons

Les études de conductivité mixte ont été réalisées à l'aide de la méthode galvanostatique à deux contacts électroniques. Le circuit étant parcouru par un courant électronique constant on enregistre, en fonction du temps, les variations de la différence de potentiel aux bornes de l'échantillon: lors de la fermeture du circuit et lors de son

TABLEAU III

Site	IS (mm/sec)	EQ (mm/sec)	Aire
A	+0,169	1,2	0,020
B	+0,44	0,96	0,0084
C	+0,30	0,08	0,0014

ouverture afin de vérifier la réversibilité du phénomène transitoire observé.

L'intensité est choisie dans la gamme 10⁻⁶ - 10⁻³ A de telle manière que la différence de potentiel mesurée soit inférieure à 50 mV.

Deux séries d'essais ont été réalisés:

—Au Department of Metallurgy and Materials Science, Imperial College, Londres (Pr. B. STEELE) sur des pastilles de 6 mm de diamètre et d'épaisseur de l'ordre de 2 mm préalablement frittées sous atmosphère d'argon à 1000°C dans une matrice en alumine et ayant une compacité de 99%.

—Au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université de Nancy sur des échantillons de diamètre 13 mm, d'épaisseur voisine du mm et de compacité comprise entre 75 et 80%.

Dans les deux cas les échantillons sont métallisés à l'or par évaporation sous vide.

3.2. Résultats expérimentaux et interprétation

Yokota (4) a montré que le potentiel électronique le long d'un échantillon était donné en fonction du temps par l'équation:

$$V_e = \frac{jL}{\sigma_e + \sigma_i} \cdot \phi \left(\frac{z}{L}, \frac{t}{\tau} \right),$$

où z est une coordonnée parallèle à la direction du courant, et L la longueur totale de l'échantillon (le temps de relaxation τ est défini plus loin). En remplaçant φ par sa valeur pour t = 0 et t = ∞ on obtient:

$$\Delta V_{e0} = \frac{jL}{\sigma_0}; \quad V_{e\infty} = \frac{jL}{\sigma_{e0}},$$

où σ₀ représente la conductivité totale initiale σ_{e0} étant la conductivité électronique initiale.

La différence de potentiel mesurée au temps t = 0 est donc inversement proportionnelle à la conductivité totale, alors que la tension à l'équilibre (théoriquement au bout d'un temps infini) permet de calculer la contribution électronique.

En outre lorsque t/τ > 0,3 on montre que

$$|\Delta V_e - \Delta V_{e\infty}| \approx e^{-t/\tau}$$

avec

$$1/\tau = \tilde{D} \frac{\pi^2}{L^2},$$

où \tilde{D} est le coefficient de diffusion chimique appelé encore coefficient de diffusion mutuelle.

Les premiers essais ont été effectués au laboratoire du Professeur Steele à Imperial College (Londres) sur un échantillon fritté de formule BaFe_{0,65}Zn_{0,35}O_{2,325}. La Fig. 3 donne la variation de V_e en fonction du temps à la fermeture et à l'ouverture du circuit. Les produits σ_eT et σ_iT que l'on en déduit varient exponentiellement avec la température comme le montre la Fig. 4, les énergies d'activation étant respectivement de 0,5 et 1,2 eV. La contribution ionique, faible à basse température, devient prépondérante au-dessus de 600°C. La variation de log (ΔV_e - ΔV_{e,max}) en fonction du temps est linéaire pour t/τ > 0,3, comme le montre la Fig. 5. Nous avons pu vérifier que, pour les temps les plus courts, la variation est en t^{1/2} en accord avec Weppner et Huggins (5). Le coefficient de diffusion que l'on obtient varie exponentiellement avec la

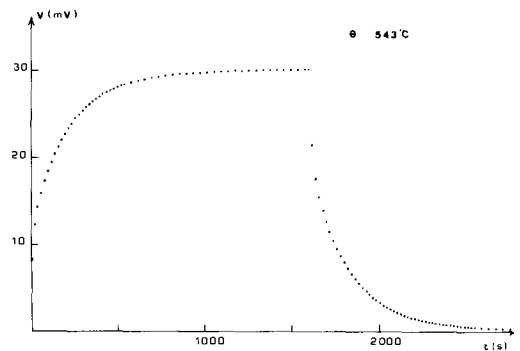


FIG. 3. Variation de la différence de potentiel aux bornes de l'échantillon en fonction du temps, à intensité constante.

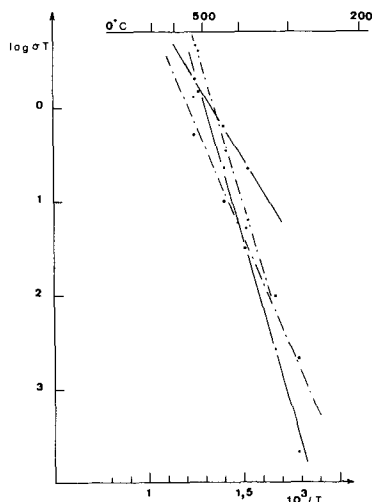


FIG. 4. Comparaison des conductivités ioniques et électroniques obtenues dans les 2 séries de mesures: \circ , $\sigma_e T$ (Imperial College); $+$, $\sigma_i T$ (Imperial College); \square , $\sigma_e T$ Université de Nancy); \bullet , $\sigma_i T$ (Université de Nancy).

température, l'énergie d'activation étant de l'ordre de 0,60 eV. Les différents résultats sont résumés dans le tableau IV où t_i est le nombre de transport ionique. Au sujet des méthodes employées et de leurs applications, voir les Réfs. (7) et (8).

Nous avons repris ces mesures sur des échantillons préparés au laboratoire, de compacité comprise entre 75 et 80% le taux

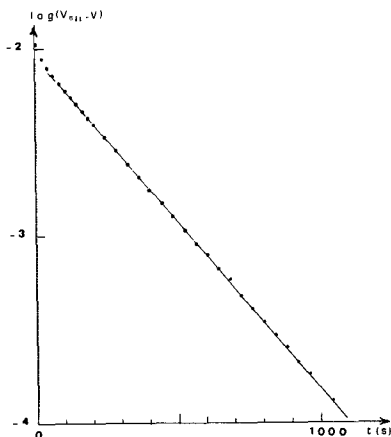


FIG. 5. Variation de $\log \Delta V$ en fonction du temps.

TABLEAU IV

Θ (°C)	σ_e ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	σ_i ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	t_i	\bar{D} ($\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}$)
380	$3,54 \times 10^{-4}$	$0,94 \times 10^{-4}$	0,21	$2,14 \times 10^{-6}$
438	$8,9 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-4}$	0,35	$6,83 \times 10^{-6}$
545	$2,56 \times 10^{-3}$	$5,40 \times 10^{-3}$	0,68	$1,61 \times 10^{-5}$

de zinc variant de 0,15 à 0,35. La variation de V_e en fonction du temps est identique à celle observée sur l'échantillon de haute compacité et conduit pour une composition $\text{BaFe}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{O}_{2,325}$ aux résultats du tableau V et de la Fig. 4. On remarque que si la conductivité ionique est légèrement plus faible, en relation avec la valeur inférieure de la compacité, l'énergie d'activation est du même ordre de grandeur ($E = 1,0$ eV). Par contre le comportement thermique de la conductivité électronique est très différent puisque l'énergie d'activation que l'on mesure est alors de 1,3 eV. De plus, la valeur extrapolée à 500°K est environ 10^2 fois plus faible que sur l'échantillon compact en relation certainement avec la présence de traces de Fe^{4+} dans ce dernier. Les valeurs du coefficient de diffusion chimique et sa variation thermique sont en accord avec celles obtenues précédemment.

Influence de la composition chimique.
Pour les taux de substitution envisagés aucune différence significative n'a pu être caractérisée tant en ce qui concerne la conductivité ionique et sa variation thermique (Fig. 6) que la conductivité électronique.

TABLEAU V

Θ (°C)	σ_e ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	σ_i ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	t_i	\bar{D} ($\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}$)
328	$5,2 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-5}$	0,78	$1,15 \times 10^{-6}$
387	$7,77 \times 10^{-5}$	$4,66 \times 10^{-5}$	0,38	$6,51 \times 10^{-6}$
440	$3,17 \times 10^{-4}$	$1,41 \times 10^{-4}$	0,31	$1,82 \times 10^{-5}$
532	$1,60 \times 10^{-3}$	$6,06 \times 10^{-4}$	0,28	$3,93 \times 10^{-5}$

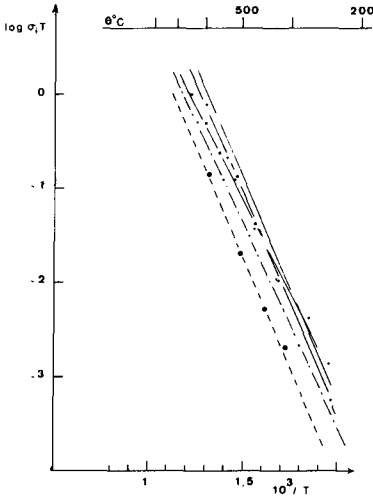


FIG. 6. Variation de la conductivité ionique avec la température pour différents teneurs en zinc: ●, $x = 0,15$; +, $x = 0,20$; ○, $x = 0,25$; ■, $x = 0,30$; ●, $x = 0,35$.

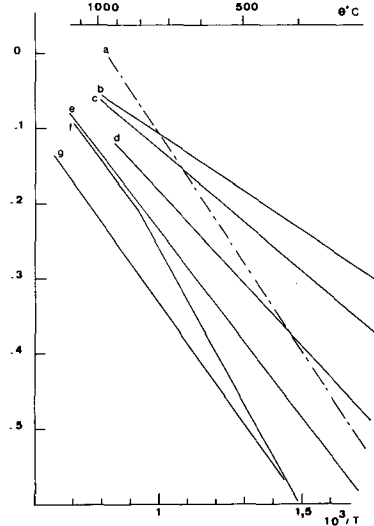


FIG. 7. Comparaison de la conductivité ionique de $\text{Ba}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{O}_{2,325}$ avec d'autres conducteurs ioniques oxygénés.

De la même manière le coefficient de diffusion déterminé pour un taux de substitution de 0,2 conduit à des valeurs identiques à celles obtenues précédemment sur $\text{BaFe}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{O}_{2,325}$.

4. Discussion

Deux faits retiennent ici particulièrement l'attention:

—Tout d'abord la conductivité ionique est pratiquement indépendante du taux de substitution. Ceci indiquerait que, quelle que soit la concentration en défauts dans la structure, une quantité constante de lacunes anioniques doit être considérée comme libre. L'augmentation du taux de substitution se traduirait par un piégeage des lacunes supplémentaires donnant naissance à une proportion croissante de sites tétraédriques. Cette hypothèse est en accord avec les observations faites par spectroscopie Mössbauer. Elle peut également être rapprochée des résultats obtenus par Chen et Petersen pour Fe_{1-x}O où ils mon-

trient que le coefficient de diffusion du fer est pratiquement indépendant de x à 1000°C par suite de l'organisation des lacunes en amas (6). De plus, pour un composé de formule $\text{BaFe}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{O}_{2,325}\square_{0,675}$ la conductivité que l'on peut calculer à 660°K , à partir des données du tableau IV et de la relation d'Einstein $\sigma = e^2 nD/kT$ est de $6,6 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ au lieu de $4,7 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Cet écart important traduit en fait une activité extrêmement faible des lacunes d'oxygène ce qui peut en partie s'expliquer par l'existence d'un ordre local très important, les lacunes piégées sur un site tétraédrique ne pouvant plus participer à la conductivité.¹

—En ce qui concerne le coefficient de diffusion, il est caractérisé par une valeur importante (de l'ordre de $10^{-6} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ à 600°K) mais sa variation thermique ne peut s'expliquer à l'aide de la théorie de Yokota (4). En effet \bar{D} peut s'écrire sous la forme

¹ Des expériences préliminaires de diffusion inélastique des neutrons, effectuées à l'Institut Laue-Langevin à Grenoble confirment ce résultat.

$$\tilde{D} = \frac{\sigma_i \sigma_e M}{(\sigma_i + \sigma_e) F x \rho} \cdot \frac{dE}{dx}$$

où M représente la masse molaire, F le Faraday, dE/dx la variation d'activité de l'ion mobile avec la stoechiométrie. Dans le domaine de température où σ_e est prédominant \tilde{D} devrait varier comme σ_i (au-dessus de 350°C) or l'énergie d'activation observée n'est que de 0,60 eV au lieu de 1 eV. Deux explications peuvent être avancées:

— dE/dx n'est pas constant avec la température;

—il existe des termes croisés relativement importants. Il serait donc intéressant de vérifier la valeur de \tilde{D} par une autre technique comme la substitution isotopique de l'oxygène dans un équilibre solide-gaz par exemple.

La comparaison de la conductivité ionique de $\text{BaFe}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{O}_{2,325}$ avec les données de la littérature (Fig. 7) montre que ce composé se classe parmi les meilleurs conducteurs ioniques par ions O^{2-} en particulier dans le domaine de températures élevées.

5. Remerciements

Les auteurs remercient vivement le Professeur B. Steele et son équipe, pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail, et pour avoir reçu l'un d'eux (P.N.) dans son laboratoire pour la première série de mesures électriques.

Références

1. P. NEU, M. ZANNE, ET C. GLEITZER, *J. Solid State Chem.* **36**, 205 (1980).
2. J. C. GRENIER, F. MENIL, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **13**, 329 (1978).
3. H. YMAMURA ET R. KJRIYAMA, *Bull. Chem. Soc. Japan* **45**, 2702 (1972).
4. I. YOKOTA, *J. Phys. Soc. Japan* **16**, 2213 (1961).
5. W. WEPPNER ET R. A. HUGGINS, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **8**, 269 (1978).
6. W. CHEN ET N. PETERSEN, *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 1097 (1975).
7. G. DUDLEY ET B. STEELE, *J. Solid State Chem.* **31**, 233 (1980).
8. G. DUDLEY, K. CHEUNG, ET B. STEELE, *J. Solid State Chem.* **32**, 259 (1980).