

Sur le système BaFeO_{3-y} ($0 < y \leq 0.50$)

J.-C. GRENIER, A. WATTIAUX, M. POUCHARD,
ET P. HAGENMULLER

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I,
33405 Talence Cédex, France*

ET M. PARRAS, M. VALLET, J. CALBET, ET M. A. ALARIO-FRANCO

*Departamento de Química Inorganica, Facultad de Ciencias,
Universidad Complutense, Madrid, Spain*

Received October 10, 1988

Because of previous contradictory results, the BaFeO_{3-y} system has been reinvestigated. Phases corresponding to $0.07 \leq y \leq 0.50$ have been prepared and characterized. For $y \leq 0.35$, the lattice packing has mainly hexagonal symmetry leading to 12H and 6H nonstoichiometric perovskite-related structures, while for higher y values it becomes cubic, this transition being related to a change of the Goldschmidt factor. In the hexagonal-type structures, the oxygen vacancies seem to be disordered. In the cubic domain ($y > 0.35$), vacancy ordering occurs leading, for $y = 0.50$, to a new monoclinic phase $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, the structure of which seems to be different from the well-known brownmillerite structure. © 1989 Academic Press, Inc.

Introduction

En 1946, R. Ward *et al.* (1) ont signalé dans le système baryum-fer-oxygène une phase de type perovskite cubique déficiente en oxygène, $\text{Ba}_8\text{Fe}_8\text{O}_{21}$, soit $\text{BaFeO}_{2.62}$ avec $a = 8.05 \text{ \AA}$. Depuis lors, les phases formulées BaFeO_{3-y} ($0 \leq y \leq 0.50$) ont fait l'objet de nombreux travaux, en particulier en raison de l'existence lorsque y varie, de diverses structures de symétrie hexagonale et de la présence de valences mixtes du fer (Fe^{3+} et Fe^{4+}). Ainsi en 1954 Malinovski et Kedesdy (2), étudiant ce système, obtinrent-ils deux phases différentes de composition non déterminée:

—Une phase isotype de BaTiO_3 hexagonal (forme 6H de haute température) obtenue par recuit sous oxygène à 900°C .

—Une phase de type BaTiO_3 quadratique obtenue par recuit sous oxygène à 1275°C suivi d'un refroidissement lent.

Par la suite les travaux successifs de Mac Chesney *et al.* (3), Mori (4) et Gleitzer et Zanne (5, 6) eurent essentiellement pour objet de préciser les domaines d'existence de diverses phases $\text{BaFe}_{1-\tau}^{3+}\text{Fe}_\tau^{4+}\text{O}_{3-y}$ en fonction du taux de non-stoechiométrie en oxygène (y), lui-même directement lié au taux de Fe^{4+} ($\tau = 1 - 2y$). Les méthodes de préparation variant largement d'un auteur à

l'autre, il apparaît difficile de comparer leurs résultats. Cependant dans tous les cas a été observé un large domaine d'existence ($0 \leq y \leq 0.40$) d'une phase hexagonale de type BaTiO_3 6H et une phase de composition quasi ponctuelle $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($y = 0.50$), dans laquelle le fer est exclusivement trivalent.

Dans des conditions particulières de préparation, d'autres phases ont été mises en évidence: ainsi Mori, à partir d'un mélange ($2 \text{BaCO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$) observe-t-il selon la température de recuit et la pression d'oxygène six nouvelles phases (4). Par ailleurs Ichida met en évidence, en décomposant thermiquement BaFeO_4 , une phase de symétrie quadratique à basse température ($\approx 400^\circ\text{C}$), et une phase non identifiée à plus haute température (7). Enfin, Zanne et Gleitzer (8), puis ultérieurement Takeda *et al.* (9) observant à 600°C sous haute pression d'oxygène ($p_{\text{O}_2} = 1 \text{ kb}$) la formation du polytype 12H de composition proche de BaFeO_3 .

Jusqu'ici les études avaient été essentiellement menées par diffraction X et un seul travail succinct de microscopie électronique à haute résolution avait été réalisé pour la composition $\text{BaFeO}_{2.79}$ par Hutchison et Jacobson (10). En revanche aucun modèle structural relatif à l'ordre des lacunes, lorsque y augmente, n'avait été proposé, comparable à ceux déjà existant pour les phases du type $(\text{Ca}, \text{La})\text{FeO}_{3-y}$ ou CaMnO_{3-y} (11, 12).

Ce travail a pour but de préciser les domaines d'existence des phases BaFeO_{3-y} pour $0 < y \leq 0.50$. On s'est attaché à fixer les conditions thermodynamiques permettant de reproduire le taux de non-stoechiométrie en oxygène (y), celui-ci étant déterminé à partir de l'analyse chimique de Fe^{4+} . Des études par microscopie électronique (HRTEM) et par résonance Mössbauer, reportées par ailleurs complètent ce travail (13, 14).

Préparation des phases: Résultats expérimentaux

La réaction par voie solide à partir du carbonate BaCO_3 et de l'hématite Fe_2O_3 n'est totale à l'air qu'au delà de 1100°C et conduit à la formation d'une phase de couleur brune de composition très proche de $\text{BaFeO}_{2.50}$. L'oxydation ultérieure de cette phase par recuit à l'air à plus basse température ($600^\circ\text{C} \leq t \leq 900^\circ\text{C}$) est pratiquement irréalisable. De ce fait, une méthode de préparation dite de "basse température" a été mise en oeuvre à partir soit d'un mélange du peroxyde BaO_2 et de Fe_2O_3 "réactif" (obtenu par décomposition du nitrate de fer ferrique $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), soit d'une solution de nitrates de fer et de baryum en proportions stoechiométriques obtenue par dissolution en milieu nitrique de nitrate de fer et de carbonate de baryum.

Par la première méthode la décomposition aisée de BaO_2 avec libération d'oxygène est un facteur favorable à l'obtention à basse température de phases BaFeO_{3-y} contenant un taux important de Fe^{4+} . Il en est de même par décomposition des nitrates. Par ailleurs, les teneurs en baryum dans BaO_2 et en fer dans le nitrate ont été préalablement déterminées par microthermogravimétrie.

Ces deux méthodes permettent d'abaisser la température de préparation. Après 48 heures à 890°C , la réaction est totale. La phase obtenue après trempe a une composition voisine de $\text{BaFeO}_{2.56}$; elle constituera le produit de départ pour les recuits ultérieurs.

La composition des phases après le traitement thermique final est déterminée soit par analyse chimique, soit par analyse gravimétrique. Le baryum est dosé par gravimétrie après précipitation sous forme de BaSO_4 . Le fer total est obtenu par dosage de Fe^{2+} par le bichromate $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ après dissolution du produit en milieu acide en

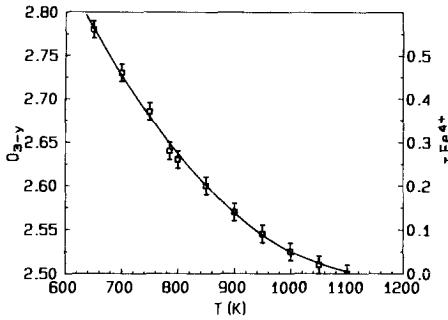


FIG. 1. Composition en oxygène et taux de fer tétravalent des phases BaFeO_{3-y} en fonction de la température de recuit ($p_{\text{O}_2} = 2 \times 10^4$ Pa).

présence de SnCl_2 . On vérifie ainsi que le rapport Ba/Fe est bien égal à 1 et n'est pas affecté par le traitement thermique. La teneur en oxygène—ou autrement dit le taux de lacunes (y)—d'une phase formulée $\text{BaFe}_{1-\tau}^{3+}\text{Fe}_{\tau}^{4+}\text{O}_{3-y}$ se déduit du taux de Fe^{4+} déterminé par analyse chimique (méthode de dosage en retour du sel de Mohr (15)).

Les résultats obtenus ont été confirmés par A.T.G.: la perte d'oxygène est mesurée lors d'une réduction ménagée à 400°C sous faible pression d'hydrogène ($p_{\text{H}_2} = 3 \times 10^3$ Pa) qui conduit au composé $\text{BaFeO}_{2.50}$ contenant uniquement du Fe^{3+} .

L'identification des phases a été réalisée par analyse radiocristallographique (raie $\text{K}\alpha$ du cuivre).

A partir de la phase de départ $\text{BaFeO}_{2.56}$ obtenue à 890°C , des recuits suivis d'une trempe ont été réalisés à l'air ($p_{\text{O}_2} = 2 \times 10^4$ Pa), pendant 48 hr, à diverses températures ($650^\circ\text{C} \leq t \leq 1200^\circ\text{C}$). Dans ces conditions, le taux de non-stoechiométrie en oxygène s'étend de $y = 0.20$ à 0.50 . La figure 1 représente la composition en oxygène (et corrélativement le taux de Fe^{4+} en fonction de la température de recuit. Il apparaît clairement que le taux de Fe^{4+} augmente par fixation d'oxygène lorsque la température de recuit diminue.

A température inférieure à 650°C la diffraction X révèle un mélange de phases

avec formation de BaFe_2O_4 , BaO et BaCO_3 . De ce fait, à l'air, le taux maximal de Fe^{4+} obtenu est d'environ 60% et ne peut être augmenté ni par recuit prolongé ni par refroidissement lent sans conduire à un mélange de phases. L'obtention de matériaux plus riches en oxygène a requis l'utilisation de pressions d'oxygène élevées ($p_{\text{O}_2} > 50$ MPa).

Les conditions d'obtention, la composition des phases et les données de l'étude par diffraction X sont rassemblés au tableau I.

Selon la composition, trois domaines monophasés ont été observés:

(a) $0.07 < y < 0.13$; $0.86 > \tau > 0.74$:
Une phase hexagonale 12H formulée
 $\text{BaFeO}_{2.93-2.87}$

Les paramètres obtenus pour la composition $\text{BaFeO}_{2.93}$ ($a = 5.691(1)$ Å, $c = 27.974(2)$ Å) sont en parfait accord avec ceux obtenus par Zanne et Gleitzer (8) pour une phase de composition voisine.

TABLEAU I
MÉTHODES, CONDITIONS D'OBTENTION ET
COMPOSITION DES PHASES BaFeO_{3-y}

| Méthode de préparation | T (°C) | τ Fe ⁴⁺ | Formulation | |
|----------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|-----------------------|----------|
| Voie humide, nitrates, recuit 48 hr sous air | 650 | 0.56 | $\text{BaFeO}_{2.78}$ | 6H |
| | 700 | 0.46 | $\text{BaFeO}_{2.73}$ | |
| | 750 | 0.38 | $\text{BaFeO}_{2.69}$ | |
| | 780 | 0.28 | $\text{BaFeO}_{2.64}$ | |
| | 800 | 0.26 | $\text{BaFeO}_{2.63}$ | 6H |
| | 850 | 0.20 | $\text{BaFeO}_{2.60}$ | |
| | 880 | 0.16 | $\text{BaFeO}_{2.58}$ | +C |
| | 900 | 0.12 | $\text{BaFeO}_{2.56}$ | |
| | 950 | 0.10 | $\text{BaFeO}_{2.55}$ | ≈ |
| | 1000 | 0.06 | $\text{BaFeO}_{2.53}$ | C |
| | 1050 | 0.02 | $\text{BaFeO}_{2.51}$ | |
| 1100 | 0 | $\text{BaFeO}_{2.50}$ | B | |
| 1200 | 0 | $\text{BaFeO}_{2.50}$ | | |
| | p_{O_2} (10 ⁵ Pa) | τ Fe ⁴⁺ | Formulation | |
| recuit 48 hr sous oxygène à 750°C | 15 | 0.86 | $\text{BaFeO}_{2.93}$ | 12H |
| | 10 | 0.82 | $\text{BaFeO}_{2.91}$ | |
| | 5 | 0.74 | $\text{BaFeO}_{2.87}$ | |
| | 2 | 0.66 | $\text{BaFeO}_{2.83}$ | |
| | | | | 6H + 12H |

Un affinement de la structure sur poudre réalisé par la méthode de Rietveld (16) montre que le groupe d'espace n'est pas le groupe $R\bar{3}m$ proposé à l'époque par ces auteurs mais en fait le groupe non-centrosymétrique de symétrie rhomboédrique $R3m$.

Une représentation idéalisée de la structure est donnée à la figure 2a; le paramètre c caractéristique de l'empilement $(hhcc)_3$ (nomenclature de Katz et Ward (17)) correspond à une succession de deux plans de type hexagonal compact et de deux plans de type cubique conduisant à la formation de motifs de trois octaèdres oxygénés partageant deux faces communes. Ces groupements sont liés entre eux par un quatrième octaèdre avec lequel ils partagent un sommet. Aucune surstructure n'a été observée et compte tenu du faible taux de lacunes celles-ci sont vraisemblablement désordonnées au sein du réseau.

Pour les compositions $0.13 < y < 0.20$, les spectres de diffraction X révèlent un domaine biphasé; outre les raies caractéristiques de la phase 12H, apparaissent celles d'une nouvelle phase également de symétrie hexagonale mais de type 6H.

(b) $0.20 < y < 0.35$; $0.60 > \tau > 0.30$:

Une phase hexagonale 6H formulée

$\text{BaFeO}_{2.80-2.65}$

Les spectres de ces phases ont été indexés parfaitement sur la base d'une maille de type perovskite 6H (groupe d'espace $P6_3/mmc$). Lorsque le taux de Fe^{4+} diminue, les paramètres cristallins augmentent en raison de l'accroissement de taille du fer dont le degré d'oxydation diminue [$r_i(\text{Fe}^{3+}) = 0.655 \text{ \AA}$; $r_i(\text{Fe}^{4+}, \text{spin fort}) = 0.585 \text{ \AA}$ (18)].

Pour la composition $\text{BaFeO}_{2.71}$, un calcul utilisant la méthode de Rietveld et les positions atomiques déterminées antérieurement par Jacobson et Hutchison (19) lors d'une étude par diffraction de neutrons d'une phase de composition voisine a permis de corroborer cette structure dont une

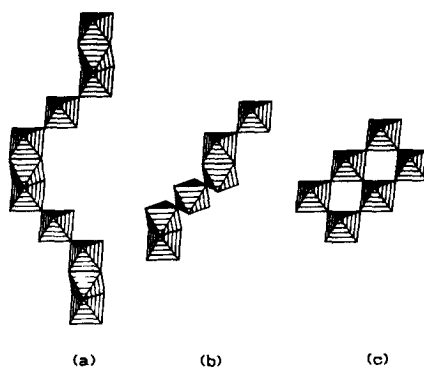


FIG. 2. Représentation idéalisée des structures perovskites: (a) type 12H, (b) type 6H, (c) type 3C.

représentation est donnée à la figure 2b. Les paramètres cristallins obtenus sont: $a = 5.685(5)$, $c = 13.96(1)$. Compte tenu de la différence des facteurs de diffusion du baryum et de l'oxygène, les lacunes d'oxygène n'ont pu être localisées par diffraction X, d'autant plus qu'aucune raie de surstructure n'a été décelée sur les spectres. Cependant le bon accord observé entre le calcul et les résultats expérimentaux laisse supposer l'absence d'ordre des lacunes. Une étude en cours par microscopie électronique semble confirmer cette conclusion.

(c) $0.35 \leq y \leq 0.42$; $0.30 \geq \tau \geq 0.16$:

Une phase $\text{BaFeO}_{2.65-2.58}$

Dans ce domaine de compositions les spectres X sont moins bien définis et présentent les caractéristiques suivantes:

—augmentation de la largeur des pics de diffraction X

—augmentation avec y de l'intensité des pics correspondant à une perovskite de type cubique.

Ce résultat semble montrer que la composition limite des phases de symétrie hexagonale est proche de $\text{BaFeO}_{2.65}$ (30% Fe^{4+}). Pour des taux plus faibles en Fe^{4+} , il est vraisemblable que la microstructure de ces phases est assez complexe mais com-

porte néanmoins une dominance d'empilements de plans de type cubique correspondant à des octaèdres liés par les sommets.

(d) $0.43 \leq y \leq 0.49$; $0.14 \geq \tau \geq 0.02$:

Une phase $BaFeO_{2.57-2.51}$

Le spectre de $BaFeO_{2.57}$ préparé à 880°C , bien que comportant des raies très larges, a pu être indexé dans un système cubique de paramètre $a = 4.09 \text{ \AA}$.

Pour les phases de compositions comprises entre $BaFeO_{2.56}$ et $BaFeO_{2.51}$ obtenues à des températures comprises entre 890°C et 1100°C , la vitesse de trempe semble jouer un rôle prépondérant. Les spectres de diffraction X sont mal résolus et pourraient s'indexer en symétrie cubique aussi bien que quadratique (pseudo-cubique). Des premières analyses de microscopie électronique montrent en fait la formation de microdomaines analogues à ceux observés dans des systèmes voisins (20).

Pour $t > 1100^\circ\text{C}$ la phase obtenue est de couleur brun foncé et ne contient que des traces de Fe^{4+} indécélables par analyse chimique. Un recuit sous argon ($p_{O_2} = 20 \text{ Pa}$) conduit à un produit brun clair caractéristique des ferrites ne contenant que du fer trivalent: ce résultat a été confirmé par spectroscopie Mössbauer (21). De composition $Ba_2Fe_2O_5$ cette phase est homologue des phases $Ca_2Fe_2O_5$ et $Sr_2Fe_2O_5$ de structure brownmillerite mais sur la base du spectre de diffraction X, les auteurs antérieurs suggéraient une structure légèrement distordue. En fait, une étude récente par microscopie électronique a permis de montrer que la maille était totalement différente, de symétrie monoclinique (13). Un affinement des paramètres cristallins utilisant la méthode de Rietveld conduit aux valeurs suivantes:

$$\begin{aligned} a_m &= 6.969(1) \text{ \AA} \\ b_m &= 11.724(1) \text{ \AA} \\ c_m &= 23.431(5) \text{ \AA}, \quad Z = 28 \\ \beta &= 98.74(1)^\circ. \end{aligned}$$

Cette maille dérive d'une maille de type perovskite cubique (Fig. 2c) par les relations suivantes:

$$\begin{aligned} a_m &= \sqrt{3}a_c \\ b_m &= 2\sqrt{2}a_c \\ c_m &= \sqrt{34}a_c \end{aligned}$$

sans pouvoir néanmoins se déduire d'une maille de type brownmillerite. Cette constatation laisse supposer que l'ordre des lacunes est différent de celui observé dans les phases homologues du calcium et du strontium (22). De fait, le spectre de résonance Mössbauer est plus complexe et montre l'existence de plusieurs sites cristallographiques pour le fer (21). L'absence de cristaux n'a pas permis d'en déterminer la structure cristalline.

Conclusion

Le comportement des phases homologues $AFeO_{3-y}$ ($A = Ca, Sr$ ou Ba) diffère donc sensiblement selon la nature du cation alcalino-terreux. Dans le cas du calcium le ferrite $Ca_2Fe_2O_5$ ne peut être oxydé en $CaFeO_3$ que sous hautes pressions d'oxygène (23) et les phases $CaFeO_{3-y}$ ($0 < y \leq 0.50$) n'ont pas à ce jour fait l'objet d'études systématiques. En revanche pour le strontium et le baryum dont l'électronégativité est plus faible, des recuits à l'air permettent d'obtenir des teneurs en Fe^{4+} relativement importantes ($\approx 65\%$).

Dans un travail récent Takano *et al.* ont montré l'existence pour les phases $SrFeO_{3-y}$ d'une série $SrFeO_{3-(1/n)}$ dans laquelle les termes $n = 2, 4$ et 8 correspondraient à un ordre bien défini des lacunes au sein de la perovskite cubique $SrFeO_3$ (24). Tout comme pour les phases de la série $A_nM_nO_{3n-1}$ ($n \geq 2$) (où A est généralement le calcium), l'ordre des lacunes s'effectuerait au sein d'un empilement de type cubique.

En revanche le remplacement du calcium ou du strontium par le baryum dont le

rayon ionique est sensiblement plus élevé conduit à de nouvelles structures dérivées des polytypes hexagonaux de la perovskite. Cette transition semble se produire au voisinage de la composition $\text{BaFeO}_{2.65}$ (c'est-à-dire pour environ 30% de Fe^{4+}). Pour des taux plus élevés en Fe^{4+} , les structures sont de type perovskite 6H ou 12H lacunaires en oxygène et correspondent à des séquences de plans BaO_3 de type hexagonal et cubique. De manière qualitative, cette transition peut s'expliquer par une augmentation sensible du taux de Goldschmidt (t) (25) (bien que celui-ci ne puisse s'appliquer formellement qu'à une phase stoechiométrique AMO_3) lorsque Fe^{4+} remplace Fe^{3+} . Aucun ordre des lacunes à grande distance ne semble cependant apparaître au sein de ces phases. En revanche pour les phases dont l'empilement est de type cubique ($y > 0.35$), et plus particulièrement pour $\text{BaFeO}_{2.50}$ un ordre des lacunes se produit; il semble cependant différent de celui observé pour $\text{CaFeO}_{2.50}$ ou $\text{SrFeO}_{2.50}$ (22, 26).

Remerciements

Les auteurs remercient Mr. le Professeur G. Demazeau et Mr. T. Plante pour le retraitement thermique de certains échantillons sous pression d'oxygène.

References

1. M. ERCHAK, J. I. FANKUCHEN, ET R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 2085 (1946).
2. W. W. MALINOFSKY ET H. KEDESZY, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 3090 (1954).
3. J. B. MAC CHESNEY, J. F. POTTER, R. C. SHERWOOD, ET H. J. WILLIAMS, *J. Chem. Phys.* **43**, 516, 3317 (1965).
4. S. MORI, *J. Amer. Ceram. Soc.* **49**, 600 (1966).
5. C. GLEITZER ET M. ZANNE, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **267**, 1601 (1968).
6. M. ZANNE, Thèse de l'Université de Nancy (1972).
7. T. ICHIDA, *J. Solid State Chem.* **7**, 308 (1973).
8. M. ZANNE ET C. GLEITZER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**, 1567 (1971).
9. Y. TAKEDA, M. SHIMADA, F. KANAMARU, ET M. KOIZUMI, *Mater. Res. Bull.* **9**, 537 (1974).
10. J. L. HUTCHISON ET A. J. JACOBSON, *J. Solid State Chem.* **20**, 417 (1977).
11. M. VALLET, J. M. CALBET, M. A. ALARIO-FRANCO, J.-C. GRENIER, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **55**, 251 (1984).
12. A. RELLER, J. M. THOMAS, D. A. JEFFERSON, ET M. K. UPPAL, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **394**, 223 (1984).
13. M. PARRAS, M. VALLET, J. M. GONZALEZ, M. A. ALARIO-FRANCO, J. C. GRENIER, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **22**, 1413 (1987).
14. J.-C. GRENIER, L. FOURNES, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER, M. PARRAS, M. VALLET, ET J. M. G. CALBET, *Z. Anorg. Chem.* (sous presse).
15. S. KOMORNICKI, L. FOURNES, J.-C. GRENIER, F. MENIL, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **16**, 967 (1981).
16. H. RIETVELD, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
17. L. KATZ ET R. WARD, *Inorg. Chem.* **3**(2), 205 (1964).
18. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
19. A. J. JACOBSON ET J. L. HUTCHISON, *J. Solid State Chem.* **35**, 334 (1980).
20. M. A. ALARIO-FRANCO, M. J. HENCHE, M. VALLET, J. M. CALBET, J.-C. GRENIER, A. WATTIAUX, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **46**, 23 (1983).
21. L. FOURNES, Communication privée.
22. J.-C. GRENIER, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *Structure Bonding* **47**, 1 (1981).
23. Y. TAKEDA, S. NAKA, M. TAKANO, T. SHINJO, T. TAKADA, ET M. SHIMADA, *Mater. Res. Bull.* **13**, 61 (1978).
24. Y. TAKEDA, K. KANNO, T. TAKADA, O. YAMAMOTO, M. TAKANO, N. NAKAYAMA, ET Y. BANDO, *J. Solid State Chem.* **63**, 237 (1986).
25. V. M. GOLDSCHMIDT, "Geochem. Verteilungsgesetze der Elements," **VII, VIII** (1927, 1928).
26. C. GREAVES, A. J. JACOBSON, B. C. TOFIELD, ET B. E. F. FENDER, *Acta Crystallogr., Sect. B* **31**, 641 (1975).