



Phénomènes de non-stoechiométrie dans les systèmes BaFeO_{3-y} et $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-y}$

Marina Parras-Vazquez

► To cite this version:

Marina Parras-Vazquez. Phénomènes de non-stoechiométrie dans les systèmes BaFeO_{3-y} et $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-y}$. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1989. Français. NNT : 1989BOR10620 . tel-00159210

HAL Id: tel-00159210

<https://theses.hal.science/tel-00159210>

Submitted on 2 Jul 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : SCIENCES DES MATÉRIAUX INORGANIQUES

PAR

Marina PARRAS-VAZQUEZ

**PHÉNOMÈNES DE NON-STOECHIOMÉTRIE DANS LES SYSTÈMES
 BaFeO_{3-y} ET $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$**

Soutenue le 28 septembre 1989, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER	<i>Président.</i>
M.A. ALARIO-FRANCO	} <i>Examineurs.</i>
J. ETOURNEAU	
C. GLEITZER	
J.M. GONZALEZ-CALBET	
J.C. GRENIER	
M. POUCHARD	
M. VALLET-REGI	

A la mémoire de mon père

A ma mère

A mes frères

A toute ma famille

Témoignage de ma profonde affection

A mes amis

A tous ceux qui me sont chers

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. et au Departamento de Quimica Inorganica de la Facultad de Ciencias Quimicas de l'Université Complutense de Madrid.

Que Monsieur Le Professeur P. HAGENMULLER, Président de mon Jury, veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé et le vif intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur J. ETourneau, Directeur du Laboratoire, pour son constant soutien ainsi que pour l'honneur qu'il me fait de participer à mon Jury de thèse.

Monsieur C. GLEITZER, Directeur de Recherche au C.N.R.S., m'a fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail. Qu'il trouve ici mes plus vifs et très respectueux remerciements.

Monsieur M.A. ALARIO-FRANCO, Doyen de la Facultad de Ciencias Quimicas de l'Université Complutense de Madrid, et Monsieur le Professeur M. Pouchard, Professeur à l'Université de Bordeaux I, ont manifesté un grand intérêt pour mes travaux et m'ont fait bénéficier de leurs précieux conseils. Ils me font aussi l'honneur de participer à mon Jury de thèse. Je les prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je voudrais exprimer mes remerciements à Madame M. VALLET-REGI, Professeur à la Facultad de Ciencias Quimicas de l'Université Complutense de Madrid, dont les conseils, la compréhension et la grande gentillesse ont été toujours une aide précieuse.

Monsieur J.M. GONZALEZ-CALBET, Professeur à la Facultad de Ciencias Quimicas de l'Université Complutense de Madrid, m'a initiée à la Microscopie Electronique et m'a fait bénéficiée de sa grande

compétence dans ce domaine; il a aussi accepté de faire partie de mon Jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur J.C. GRENIER, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui a dirigé mes recherches avec une grande compétence et gentillesse. Ses conseils quotidiens et ses qualités humaines ont été pour moi une grande aide au cours de ce travail. Je tiens à lui exprimer mes plus vifs remerciements et ma sincère amitié.

Je tiens également à remercier vivement Monsieur A.WATTIAUX, pour son aide amicale et son esprit de coopération à tout instant et à lui témoigner toute mon amitié.

Que tous mes amis, chercheurs et techniciens du laboratoire, veuillent bien trouver ici mes chaleureux remerciements pour leur collaboration pendant la réalisation de ce travail.

Je tiens aussi à remercier plus particulièrement mes camarades A. AMMAR, R. CASTAGNET, C. CHANSON et J.L. PIZARRO qui m'ont aidé dans les moments difficiles.

CHAPITRE I. INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, les études relatives aux phénomènes de non-stoechiométrie ont donné lieu dans le laboratoire à de nombreux travaux. Celles relatives à la non-stoechiométrie en oxygène dans les oxydes de structure perovskite constituent une composante importante. Cette structure de part la simplicité de son architecture et en raison de la grande variété de composés qui l'adoptent en cristallisant, a permis bien souvent de modéliser les phénomènes observés dans des domaines variés de la physique ou de la chimie. L'illustration la plus récente est la supraconductivité à haut T_c découverte dans des oxydes de cuivre de structure dérivée de la perovskite, lacunaires en oxygène.

Les études portant sur la non-stoechiométrie en oxygène ont aussi mené dans plusieurs systèmes à la modélisation soit de l'ordonnement des lacunes, soit des types de défauts susceptibles d'apparaître.

Les ferrites ont fait l'objet d'une attention particulière au laboratoire tant du point de vue structural que du point de vue de certaines de leurs propriétés physiques qui se sont révélées être intéressantes comme par exemple en électrocatalyse ou dans le domaine des capteurs de gaz. Ces ferrites appartenaient essentiellement aux systèmes Ca-La-Fe-O et Sr-La-Fe-O.

Le travail présent est consacré à l'étude des deux systèmes suivants contenant du baryum:

- Le système BaFeO_{3-y} ($0 < y < 0.50$)

Les ferrites AFeO_{3-y} ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) ont suscité dans le passé un vif intérêt car ils permirent d'étudier, grâce à la spectroscopie Mössbauer le fer tétravalent au sein d'une structure simple (SrFeO_3) mais aussi sa dismutation au sein de CaFeO_3 ($2\text{Fe}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$).

La substitution du baryum au strontium ou au calcium modifie sensiblement le réseau de la perovskite cubique et conduit à l'apparition de nouvelles structures dénommées "*polytypes hexagonaux de la perovskite*" ou, par abus de langage, "*perovskites hexagonales*" pour lesquelles les phénomènes de non-stoechiométrie ont été très peu étudiés à ce jour. Nous examinerons plus particulièrement ce point.

Le système $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$

La variation de stoechiométrie en oxygène peut-être obtenue soit en modifiant les conditions de synthèse (P_{O_2} , T comme dans le système précédent) soit, dans le cas présent, par variation de composition dans le sous-réseau cationique, les conditions thermodynamiques étant fixées.

L'intérêt de ce système réside aussi dans le fait que le remplacement de Ba^{2+} par La^{3+} de rayon ionique plus petit pourrait entraîner la formation de polytypes variés. Enfin une étude comparative avec les systèmes homologues du Ca et du Sr étudiés précédemment est possible.

Pour l'étude de ces deux systèmes, plus particulièrement des phénomènes de non-stoechiométrie, nous avons eu recours à des techniques fines telles la méthode de Rietveld en diffraction X et essentiellement la microdiffraction électronique. Des méthodes physiques complémentaires comme la spectroscopie Mössbauer ont permis de compléter ces investigations.

CHAPITRE II : RAPPELS STRUCTURAUX

Les oxydes formulés AMO_3 , dont le cation A est plus volumineux que M et de taille similaire à celui de l'oxygène, adoptent généralement la structure perovskite.

Cette structure est celle de titanate de calcium, $CaTiO_3$ (1) de symétrie orthorhombique (2). Néanmoins le type structural de cette famille, est l'oxyde ternaire $SrTiO_3$ de symétrie cubique (3).

La structure perovskite est constituée d'un réseau d'octaèdres $[MO_6]$ qui partagent leurs sommets dans les trois directions de l'espace. Le cation le plus volumineux A occupe les sites de coordinence XII. Si les octaèdres sont réguliers, la structure qui en résulte a une symétrie cubique (groupe spatial $Fm\bar{3}m$) (Fig. 1).

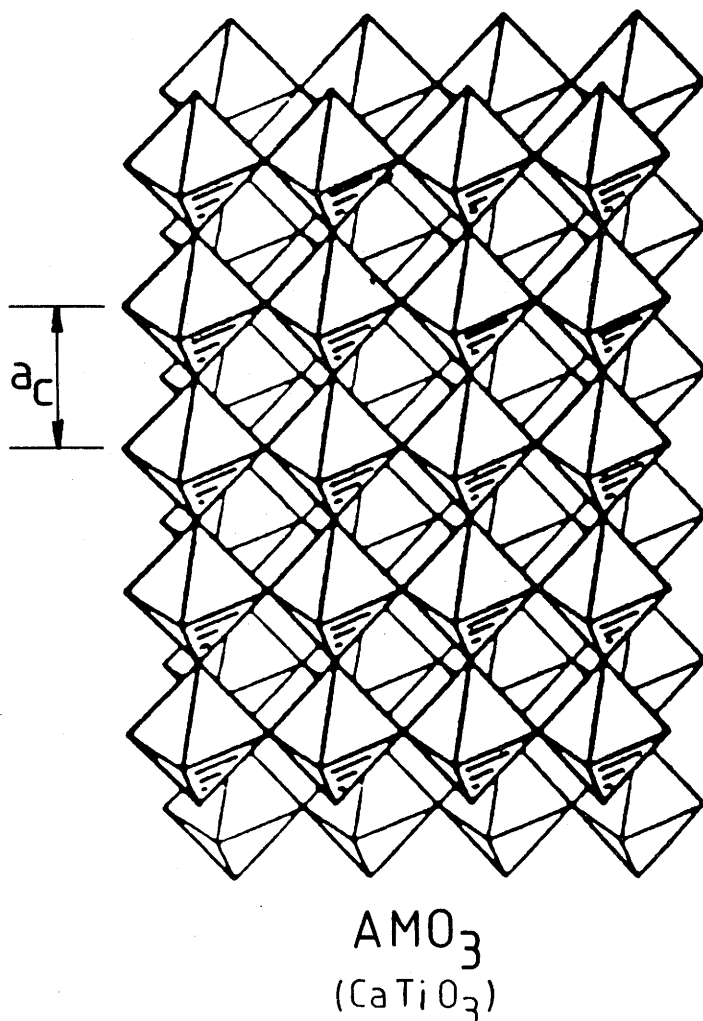


Fig. 1. Structure de la perovskite.

Influence de la taille relative des cations

Pour que la structure perovskite soit stable, il faut, en premier lieu, que le rayon ionique du cation M soit tel que $r_M > 0.5 \text{ \AA}$ et que, de plus, le cation A ait une taille appropriée. V.H. Goldschmidt (4), a défini un rapport entre les rayons ioniques des cations A et M, et de l'oxygène, appelé facteur de tolérance t de la façon suivante :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_M + r_O)}$$

où r_A , r_M and r_O sont les rayons ioniques respectifs de ces ions.

Pour des raisons géométriques, lorsque $t \approx 1$, la symétrie est cubique. Pour $t \neq 1$, diverses distorsions apparaissent.

Pour $0.75 < t < 1.0$, des basculements coopératifs des octaèdres font que la maille unité est plus grande que la maille cubique initiale entraînant aussi un changement de symétrie.

Pour des valeurs de $t < 0.75$, (notamment lorsque $r_A < 0.9 \text{ \AA}$) d'autres structures se forment, comme par exemple la structure corindon Al_2O_3 (R3c) (5) ou la structure ilménite FeTiO_3 (6) qui dérive de cette dernière par un ordre cationique.

En revanche, lorsque la taille du cation A augmente, t devient supérieur à 1 et l'empilement initialement c.f.c. devient partiellement hexagonal; il peut alors en résulter diverses séquences d'empilement.

La structure perovskite AMO_3 vue selon l'axe ternaire de la maille cubique idéale, peut être décrite comme un empilement cubique compact de couches $[\text{AO}_3]$ selon une séquence ABC, dans lequel 1/4 des sites octaédriques sont occupés par les cations M. La figure 2 représente la maille cubique perovskite sur une base hexagonale avec l'axe c_h suivant la direction [111] (7). Selon cette direction, trois couches sont

nécessaires pour obtenir la maille unité cubique; cet empilement est appelé 3C. Si l'empilement des couches $[AO_3]$ est uniquement hexagonal, séquence ABAB..., seulement deux couches sont nécessaires pour décrire la maille unité hexagonale notée 2H. Le type structural est le nickelate de baryum $BaNiO_3$ (8).

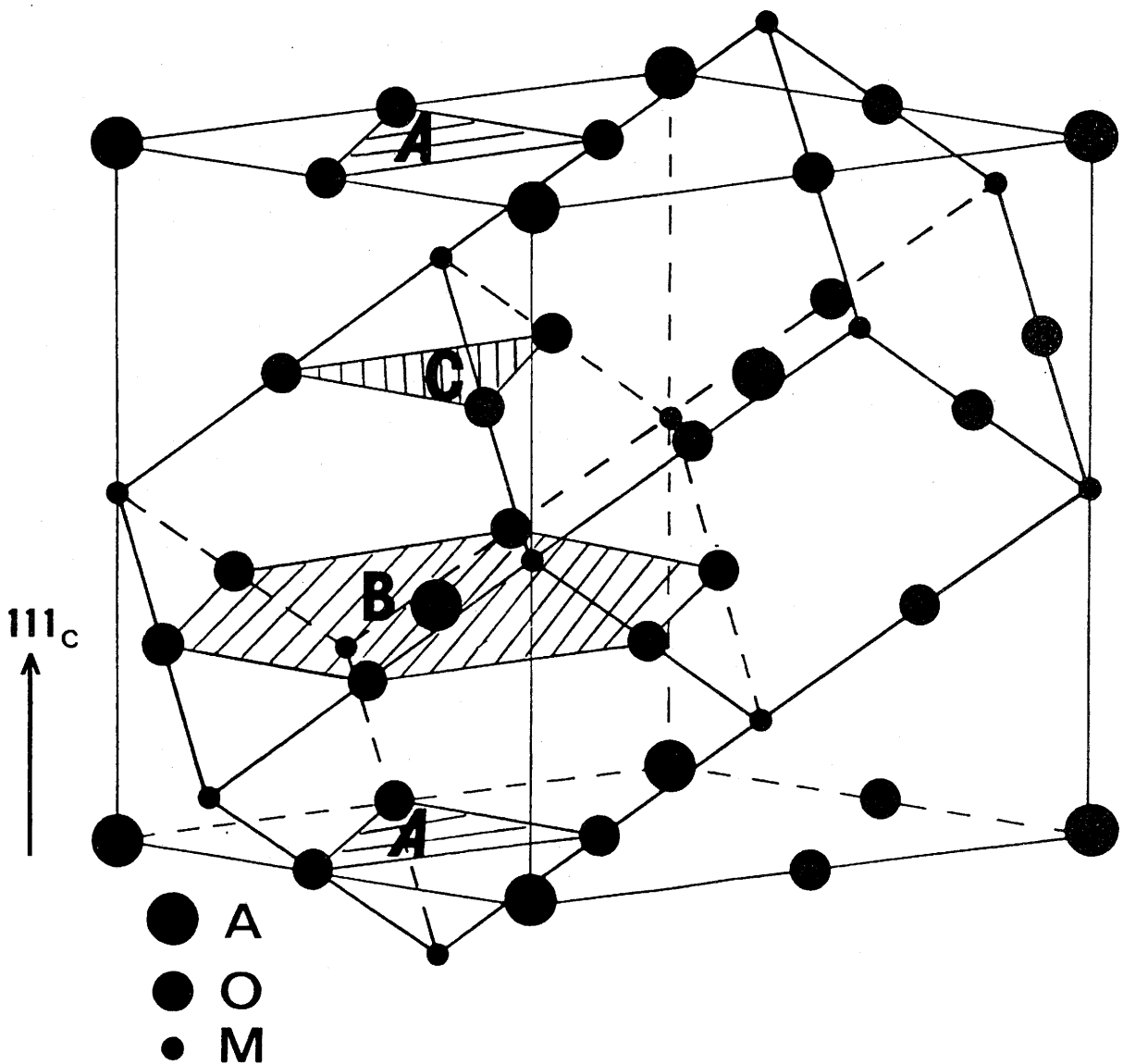


Fig. 2. Vue suivant l'axe $c_h // [111]_c$ d'une maille hexagonale correspondant à une maille cubique de type perovskite.

Dans le premier cas, les octaèdres partagent leurs sommets et le plan médian est noté plan "c". En revanche, si l'empilement est hexagonal les octaèdres partagent des faces et le plan médian est alors noté plan "h". La figure 3 montre schématiquement la disposition des couches $[AO_3]$ dans la perovskite cubique (type 3C) et dans la perovskite hexagonale (type 2H).

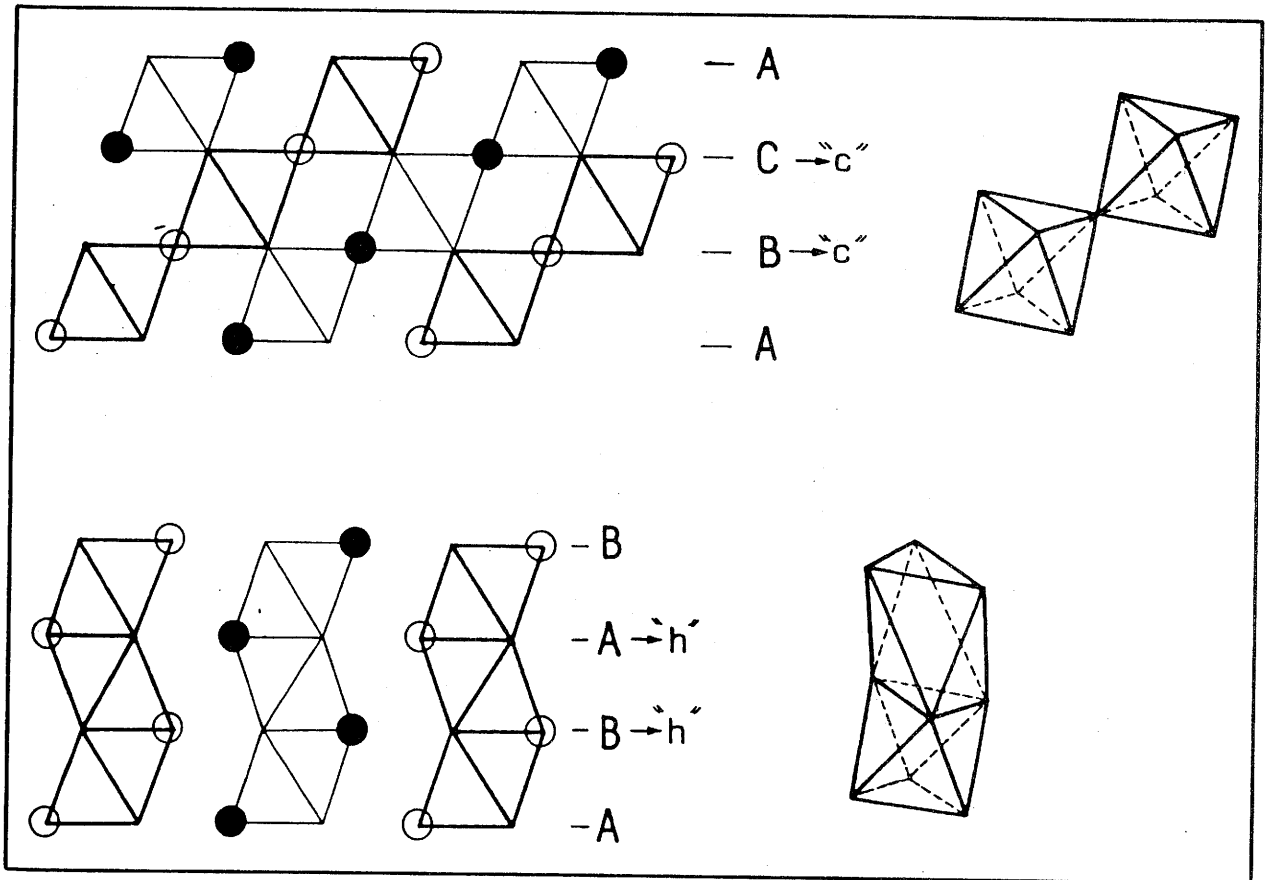


Fig. 3. Formation des plans "c" et "h" à partir des empilements ABC et ABAB des couches $[AO_3]$.

Le nombre possible de séquences différentes de couches $[AO_3]$, en empilement cubique ou hexagonal est théoriquement grand. On remarquera cependant que l'empilement hexagonal entraîne une importante perte d'énergie de Madelung en raison de la plus grande répulsion entre les cations M placés dans des octaèdres à faces communes. De ce fait, d'autres facteurs comme la liaison M-M ou la covalence de la liaison M-O, doivent compenser cette perte pour stabiliser cet empilement plutôt que l'empilement cubique. C'est la raison pour laquelle le nombre de séquences connues est relativement limité. Nous décrirons les plus classiques.

Dans $BaMnO_3$, la séquence des couches est ABCBA. La maille unitaire contient quatre couches $[AO_3]$ et ce type structural est appelé hexagonal 4H (9).

Le type 6H, une des formes de $BaTiO_3$ (10), est caractérisé par la succession de couches ABCACBA. Six couches sont nécessaires pour décrire sa maille unitaire.

Si la séquence de couches est ABCBCACABA, les cations M se trouvent dans des chaînes de trois octaèdres qui partagent les faces selon l'axe c. Cette structure est celle de $BaRuO_3$ (11); la maille unitaire contient neuf couches $[AO_3]$. Il s'agit du type structural 9H.

Le type 12H caractéristique du chromate de baryum $BaCrO_3$ (12) correspond à une succession ABCACABCACAB.

La figure 4 représente tous ces types structuraux. Partant de la perovskite cubique idéale jusqu'au type 2H, le nombre de couches $[AO_3]$ avec un empilement hexagonal augmente.

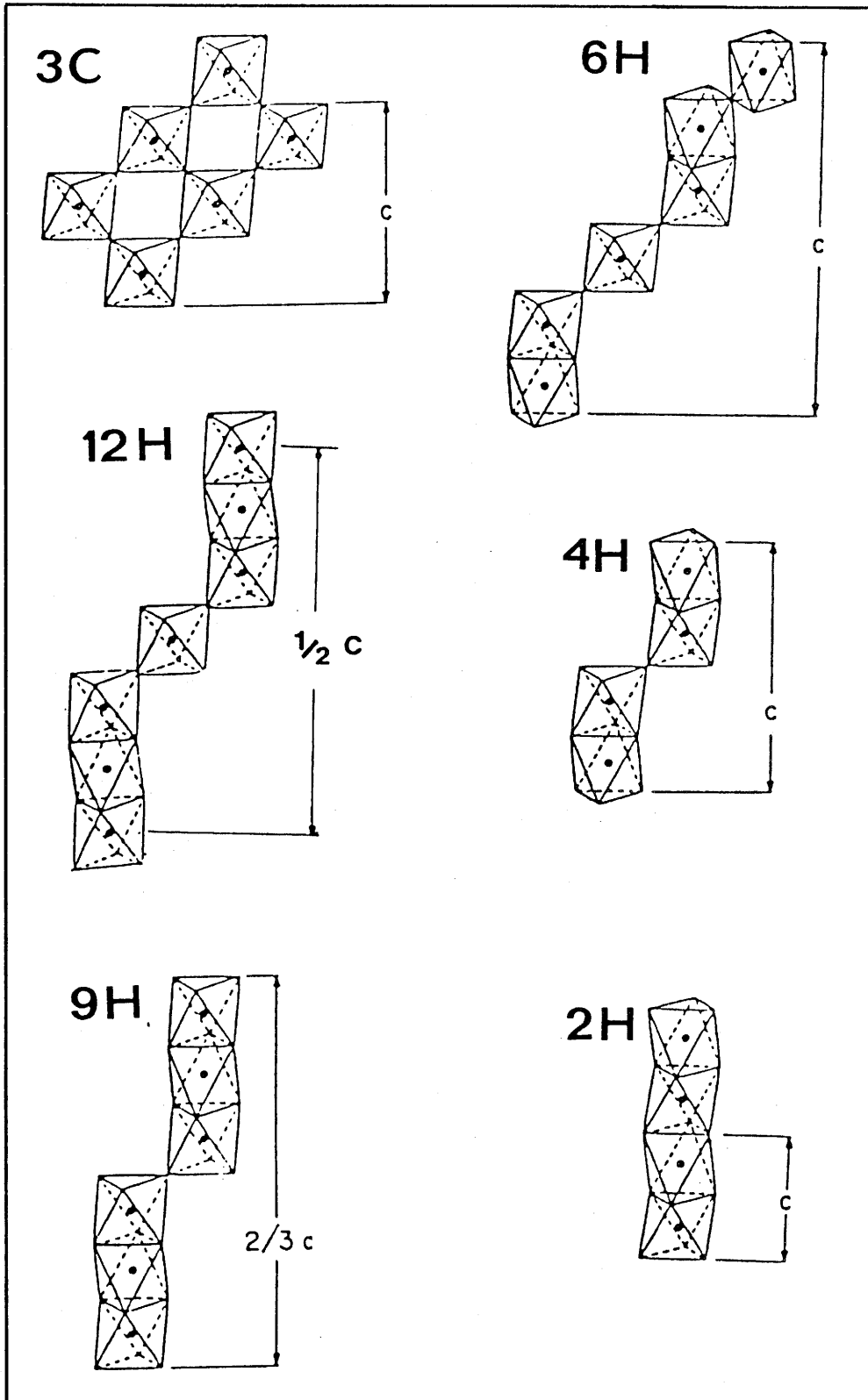


Fig. 4. Représentation de divers polytypes structuraux de la perovskite.

Les structures décrites précédemment étaient relatives à des composés stoechiométriques formulés AMO_3 , mais il est bien connu que nombre d'entre-eux peuvent présenter des écarts à la stoechiométrie.

Cette caractéristique permet d'obtenir une grande variété de propriétés physico-chimiques intéressantes aussi bien sur le plan fondamental que pour des applications industrielles. Citons par exemple les propriétés magnétiques (13), optiques (14), électriques (15), diélectriques (16) et plus récemment la supraconductivité à haut T_c (17) qui a mis en valeur tout l'intérêt de ces matériaux et de l'étude des phénomènes de non-stoechiométrie.

D'une façon générale, divers types de non-stoechiométrie peuvent se rencontrer :

Lacunes dans le sous-réseau cationique

Les lacunes peuvent affecter soit le sous-réseau A ($A_{1-x}MO_3$) soit le sous-réseau M ($AM_{1-z}O_3$).

Un exemple classique du premier type est celui des bronzes de tungstène pour lesquels selon la nature de A, on observe des domaines plus ou moins grands de composition pour lesquels le réseau de la perovskite est conservé (18). Dans les phases telles $La_{2/3}TiO_3$ (19) ou $Th_{1/4}NbO_3$, les cations A sont ordonnés à courte distance (20).

Les lacunes dans le sous-réseau M sont assez rares en raison de la forte covalence des liaisons M-O, les octaèdres MO_6 formant de plus la base de la structure; elles apparaissent plutôt dans les plans hexagonaux (21).

Lacunes dans le sous-réseau anionique

La perte d'oxygène dans les oxydes de structure perovskite est relativement commune; dans certains cas (par exemple pour les composés de cuivre ou du nickel (22,23)) elle peut atteindre plus de 30%,

le sous-réseau cationique (A et M) étant conservé. Cette perte d'oxygène qui s'accompagne d'un déséquilibre de charges dans le sous-réseau anionique n'est possible que si le cation M est susceptible d'exister dans divers états d'oxydation ou si une compensation s'effectue par substitution dans les sous-réseaux A ou M (ou dans les deux simultanément).

Suivant le taux de non-stoechiométrie (y), les défauts peuvent être isolés ($y \approx 0$) ou ordonnés à courte ou longue distance. De nombreux systèmes ont été étudiés au cours de ces dernières années et des modèles structuraux ont été proposés expliquant l'ordre des lacunes lorsque y augmente.

Pour un même taux de non-stoechiométrie ($y = 0.50$ par exemple), les lacunes peuvent s'ordonner de diverses façons. Cela dépend essentiellement du cation M, et plus particulièrement de sa structure électronique et de sa stabilisation dans le champ de ligands. Ainsi, dans le système CaMnO_{3-y} on obtient une structure formée de pyramides à base carrée partageant leurs sommets dans les trois directions de l'espace (24). Dans le cas du fer, la structure de la composition limite $y = 0.50$ ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) est la brownmillérite formée par une alternance de plans d'octaèdres et de tétraèdres selon l'axe b (25). De même, le modèle proposé pour $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ consiste en une séquence ordonnée de couches d'octaèdres et de couches de plans carrés selon la direction $[110]_c$ (26).

Le cas des ferrites a été plus particulièrement étudié au laboratoire par J.C. Grenier et al.. Ces auteurs ont proposé un modèle structural pour les phases $\text{A}_n\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n \geq 2$) (27). La structure de ces phases (Fig. 5) peut être décrite comme une succession de $(n-1)$ plans d'octaèdres séparés par un plan de tétraèdres, ou encore comme une intercroissance des termes $n = 2$ (la brownmillérite) et $n = \infty$ (la perovskite).

Plusieurs termes ont déjà été isolés (28); le plus stable est le terme $n = 3$ (phase G, $\text{Ca}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$ ou $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$ (27)) de composition

homologue aux oxydes supraconducteurs $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ mais dont le taux et l'ordre des lacunes sont différents.

Selon la composition et les conditions de préparation (température de recuit, trempe, pression partielle d'oxygène) on observe des intercroissances plus ou moins ordonnées des divers termes.

Un cas particulièrement intéressant est celui des phases contenant simultanément Fe^{3+} et Fe^{4+} pour lesquelles une structure en microdomaines tridimensionnels a été observée (29).

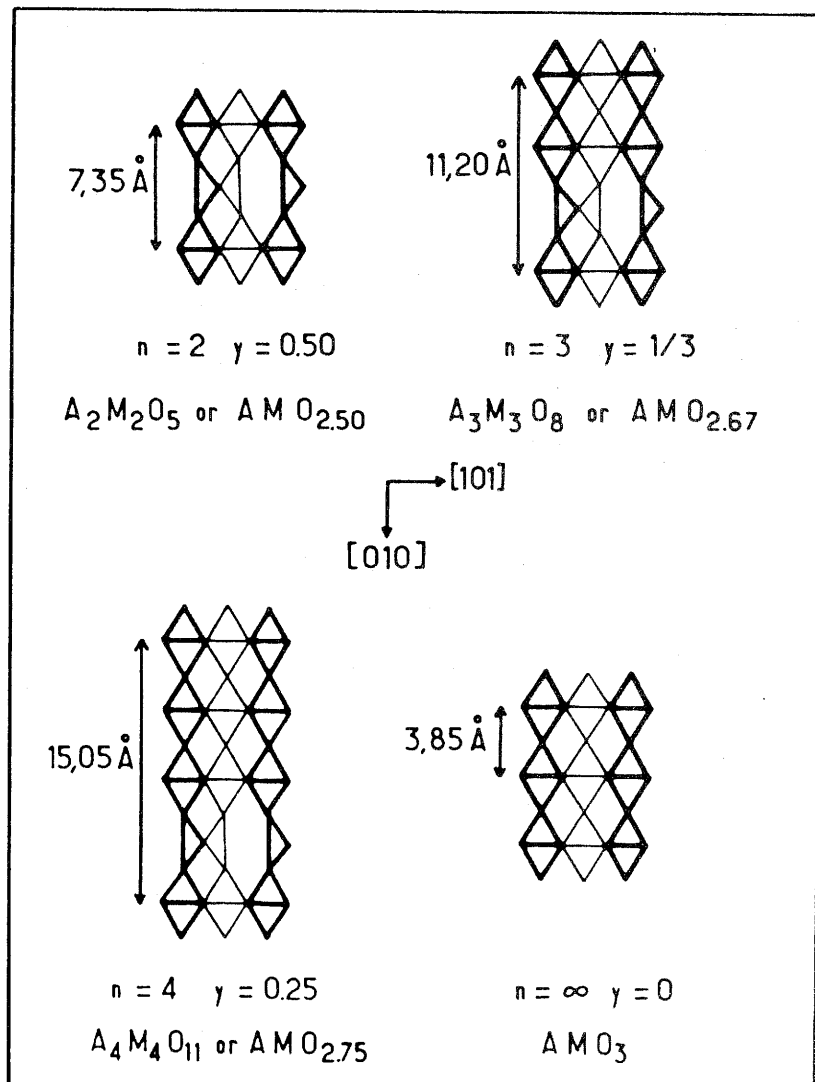


Fig. 5. Structures idéalisées des phases $\text{A}_n \text{M}_n \text{O}_{3n-1}$

Les travaux relatifs aux phases hexagonales sont beaucoup moins nombreux. A ce jour, les systèmes les plus étudiés ont été : BaMnO_{3-y} , $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-y}$, $\text{BaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$, BaFeO_{3-y} et BaCoO_{3-y} .

T. Negas a établi le diagramme de phases du système BaMnO_{3-y} en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène (30). Il met en évidence cinq types structuraux différents dont une phase 6H de séquence différente de celle de BaTiO_3 -6H.

Dans le système $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-y}$, il observe sept phases différentes selon les valeurs de y (31).

Le système BaCoO_2 - BaCoO_{3-y} a été étudié par divers auteurs. Ainsi B. Gushee (32) a isolé trois phases de composition $\text{BaCoO}_{2.85}$, $\text{BaCoO}_{2.31}$ et $\text{BaCoO}_{2.23}$. Plus tard, T. Negas (33) précise l'existence de phases hexagonales de type 6H et 12H et d'une perovskite distordue. Enfin, plus récemment, M. Zanne (34) met en évidence quatre autres nouvelles phases dans ce système.

D'une façon générale, la distribution de lacunes dans ces systèmes est assez peu connue et aucun modèle structural n'a été réellement proposé. Certaines phases ont été cependant observées par microscopie électronique ou diffraction de neutrons. Ainsi Jacobson (35) étudiant les compositions $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.84}$ et $\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_{2.96}$, conclut que les lacunes d'oxygène se placent de telle façon que les ions Mn^{4+} demeurent en sites octaédriques alors que les ions Mn^{3+} adoptent une coordinence [5] de type bipyramide à base triangulaire.

Dans la phase $\text{BaCoO}_{2.60}$ de type 12H les ions Co^{3+} occupent des sites octaédriques alors que tous les ions Co^{4+} sont en sites tétraédriques (36).

Plus récemment, le système Ba-Fe-Mn-O a été examiné par V. Caignaert (37) à l'aide de diverses techniques. Il décrit ces perovskites hexagonales comme formées d'entités M_2O_3 , M_3O_{13} et M_4O_{15} .

(blocs de 2,3 ou 4 octaèdres joints par les faces). Les ions Fe^{3+} sont localisés préférentiellement dans les blocs M_2O_9 et les lacunes d'oxygène dans la couche BaO_3 de ce même bloc.

REFERENCES

1. O. Muller et R. Roy, " The Major Ternary Structural Families ". Springer. Verlag. Berlin (1974).
2. M.F. Kay et P.C. Bailey, Acta Crystallogr., 10, 219 (1957).
3. H.D. Megaw " Crystal Structures, a working approach " (1973).
4. V.H. Goldschmidt " Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII-VIII " (1927-28).
5. S.J. Scheneider, R.S. Roth et J.L. Waring, J. Res. Nat. Bur. Stand., 65 A, 345 (1961).
6. A.F. Wells, " Structural Inorganic Chemistry " Oxford University Press., Oxford (1975). 4^{ème} Ed.
7. L. Katz et R. Ward, Inorg. Chem., 3 (2), 205 (1964).
8. J.J. Lander, Acta Crystallogr., 4, 148 (1951).
9. A. Hardy, Acta Crystallogr., 15, 179 (1962).
10. R.D. Burbank et H.T. Evans, Acta Crystallogr., 1, 330 (1948).
11. P.C. Donohue, L. Katz et R. Ward, Inorg. Chem., 4 (3), 306 (1964).
12. B.L. Chamberland, Inorg. Chem., 8, 286 (1968).
13. P. Coppens et M. Eibschütz, Acta Crystallogr., 19, 524 (1965).
14. I.G. Ismailzade, V.I. Nesterenko et F. Mirishili, Kristallografiya, 13, 33 (1968).
15. U. Balachandran et N.G. Eror, J. Solid State Chem., 39, 351 (1981).
16. N.G. Eror et D.M. Smith, J. Solid State Chem., 39, 351 (1981).
17. H. Maeda, Y. Tamaka, M. Fukumoti et T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 27(2), (1988).
18. T. Tikshon et R.J.D. Tilley, Chem. Scripta, 16, 1 (1980).

19. M. Abe et K. Uchino, *Mat. Res. Bull.*, **9**, 147 (1974).
20. M. Labeau, *Thèse de Doctorat d'Etat*, INPG, Grenoble (1980).
21. J.B. Goodenough et J. Longo, *Landolt-Bornstein. Tabellen*, III-4a, Springer V. (1970).
22. H Shibahara, *J. Solid State Chem.*, **69**, 81 (1987).
23. A. Santoro, S. Miragilla, F. Beech, S.A. Sunshine, D.W. Murphy, L.F. Schneemeyer et J.V. Vaszcak, *Mat. Res. Bull.*, **22**, 1007 (1987).
24. M. Von Harder, H.K. Muller-Buschaun, *Z. Anorg. Alleg. Chem.*, **464**, 169 (1980).
25. E.F. Bertaut, P. Blum et A. Sagnieres, *Acta Crystallogr.*, **12**, 149 (1959).
26. J.M. Gonzalez-Calbet, M.J. Sayagues and M. Vallet-Regi, *Solid State Ionics* (1988) (in the press).
27. J.C. Grenier, J. Darriet, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **11**, 1219 (1976).
28. J.C. Grenier, M. Pouchard and P. Hagenmuller, *Structure and Bonding*, **47**, 1 (1981).
29. M.A. Alario-Franco, M.J.R. Henche, M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, J.C. Grenier, A. Wattiaux et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **46**, 23 (1983).
30. T. Negas et R. Roth, *J. Solid State Chem.*, **3**, 323 (1971).
31. T. Negas, *J. Solid State Chem.*, **6**, 136 (1973).
32. B.E. Gushee, J. Frankuchen et R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5601 (1971).
33. T. Negas et R. Roth, *Solid State Chem. Symp. N.B.S.* (1971).
34. M. Zanne, A. Cortois et C. Gleitzer, *Bull. Soc. Chim. France*, **2**, 4470 (1972).
35. A.J. Jacobson et J.W. Horrox, *Acta Crystallogr.*, **B 32**, 1003
36. A.J. Jacobson et J.L. Hutchison, *J. Solid State Chem.*, **35**, 334 (1980).
37. V. Caignaert, M. Hervieu, B. Domengés, N. Nguyeu, J. Pannetier et B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **73**, 107 (1988).

CHAPITRE III. SYSTEME BaFeO_{3-Y} ($0 < Y \leq 0.50$)

III.1. 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

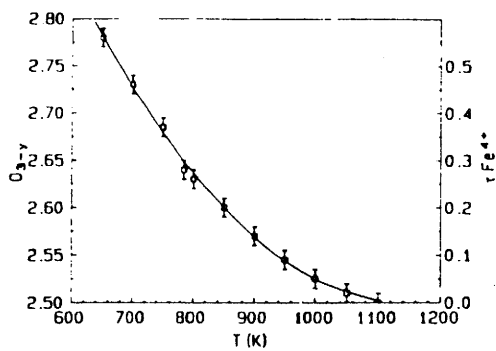


FIG. 1. Composition en oxygène et taux de fer tétravalent des phases BaFeO_{3-y} , en fonction de la température de recuit ($p_{\text{O}_2} = 2 \times 10^4$ Pa).

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 $K\alpha$ 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 ($p_{\text{O}_2} > 500$ 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	BaFeO _{2.78}	6H
	700	0.46	BaFeO _{2.71}	
	750	0.38	BaFeO _{2.69}	
	780	0.28	BaFeO _{2.64}	
	800	0.26	BaFeO _{2.63}	6H + C
	850	0.20	BaFeO _{2.60}	
	880	0.16	BaFeO _{2.58}	
	900	0.12	BaFeO _{2.56}	
	950	0.10	BaFeO _{2.55}	C
	1000	0.06	BaFeO _{2.53}	
	1050	0.02	BaFeO _{2.51}	
	1100	0	BaFeO _{2.50}	
recuit 48 hr sous oxygène à 750°C	1200	0	BaFeO _{2.50}	B
	p_{O_2} (10 ⁷ Pa)	τ Fe ⁴⁺	Formulation	
recuit 48 hr sous oxygène à 750°C	15	0.86	BaFeO _{2.91}	12H
	10	0.82	BaFeO _{2.91}	
	5	0.74	BaFeO _{2.87}	
	2	0.66	BaFeO _{2.81}	6H + 12H

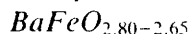
Un affinement de la structure sur poudre réalisé par la méthode de Rietveld (16) montre que le groupe d'espace n'est pas le groupe $R\bar{3}m$ proposé à l'époque par ces auteurs mais en fait le groupe non-centrosymétrique de symétrie rhomboédrique $R3m$.

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



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

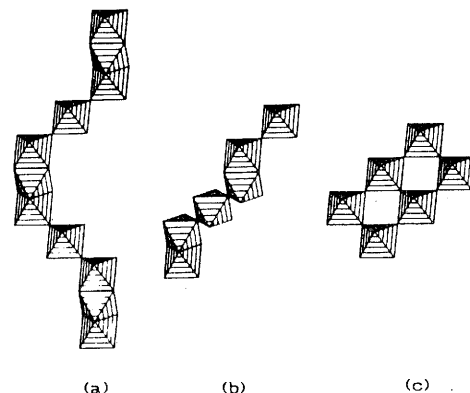


FIG. 2. Représentation idéalisée des structures perovskites: (a) type 12H, (b) type 6H, (c) type 3C.

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 $\text{BaFeO}_{2.57-2.51}$

Le spectre de $\text{BaFeO}_{2.57}$ 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 $\text{BaFeO}_{2.56}$ et $\text{BaFeO}_{2.51}$ 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 ($p_{\text{O}_2} = 20 \text{ Pa}$) 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 $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ cette phase est homologue des phases $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ et $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 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} ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ou Ba) diffère donc sensiblement selon la nature du cation alcalino-terreux. Dans le cas du calcium le ferrite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 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 $\text{SrFeO}_{3-(1/n)}$ 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 $\text{A}_n\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n \geq 2$) (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. Allg. 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).

III.2. ETUDE DE LA PHASE $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($Y = 0.50$)

Mat. Res. Bull., Vol. 22, pp. 1413-1419, 1987. Printed in the USA.
0025-5408/87 \$3.00 + .00 Copyright (c) 1987 Pergamon Journals Ltd.

III.2.1. A REASSESSMENT OF $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

M. Parras, M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet
M.A. Alario-Franco, J.C. Grenier* and P. Hagenmuller*

Facultad de Ciencias Químicas, Dpto. Química-Inorgánica
Universidad Complutense, 28040-MADRID, SPAIN

* Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.
33405 TALENCE-Cedex, FRANCE

(Received May 22, 1987; Communicated by P. Hagenmuller)

ABSTRACT

Electron diffraction on samples of pure $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ shows this phase to be monoclinic with cell parameters multiple of a perovskite basic cell.

MATERIALS INDEX : barium, iron, oxides, perovskites

Introduction

Since the early work of Gallagher *et al* (1) it is well known that the Ba-Fe-O₂ phase diagram, is a very complex one due to the existence of several supposedly non stoichiometric phases. Indeed, in the region included within the composition limits BaFeO_3 - $\text{BaFeO}_{2.5}$ corresponding to all Fe (IV) and all Fe (III) respectively, no less than eight phases have been described (2) as a function of oxygen composition and temperature. All this work was done essentially on the evidence given by powder X-ray diffraction, eventually associated to Mössbauer spectroscopy (1) and chemical analysis. As no agreement seems to exist among the various previous reports on this system and in view of the interest that perovskite derived solids have in the context of non stoichiometry (3), we have undertaken a wide study

of this $\text{BaFeO}_{2.5}$ system using, as basic structural tool, electron diffraction and microscopy. We describe here a study of the iron (III) only phase, i.e., $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ whose stoichiometry, but certainly not its structure is analogous to well known brownmillerite (4).

In its early study Gallagher et al (1) indicated $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ to be isostructural with $2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (4) and with $2 \text{SrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (5) having an orthorhombic cell with parameters $a = 5.83(1)\text{\AA}$, $b = 16.98(3)\text{\AA}$ and $c = 5.54(1)\text{\AA}$. Subsequently, Zanne (6) confirmed this finding but had to slightly adjust the unit cell parameters $a = 5.91(1)\text{\AA}$; $b = 16.4(2)\text{\AA}$ and $c = 5.82(1)\text{\AA}$, to index all the X-ray maxima.

On the other hand, Mori (2) suggested a triclinic unit cell for the $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ sample with parameters $a = 4.049\text{\AA}$, $b = 4.049\text{\AA}$, $c = 4.139\text{\AA}$ and $\alpha = 89^\circ 41'$, $\beta = 89^\circ 41'$, $\gamma = 92^\circ 48'$ although some of the diffraction reflexions were attributed to superstructure maxima.

In a later study however, Luccini et al (7) suggested a bigger cell, still orthorhombic but with a doubled c axis. As shown below we propose a new enlarged cell for $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Experimental

Stoichiometric amounts of BaCO_3 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ were heated at 1.100°C for 24 hours under nitrogen atmosphere ($P_{\text{O}_2} \approx 10^{-5} \text{ atm.}$). The obtained homogeneous brown product was slowly cooled ($\sim 20^\circ\text{C/h}$) under nitrogen.

Powder X-ray characterization was performed on a SIEMENS D-500 diffractometer equipped with a graphite monochromator in the diffracted beam and using $\text{CuK}\alpha$ radiation. Silicon was used as internal standard.

Electron diffraction and microscopy have been performed on a SIEMENS ELMISKOP 102 electron microscope, fitted with a double tilting goniometer stage.

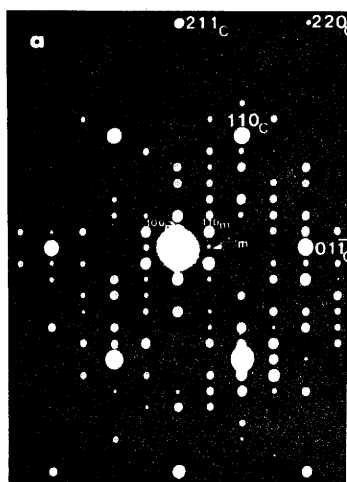
Chemical Analysis. Total iron in the sample was determined by previously reducing it to the divalent state with a SnCl_2 solution in hydrochloric acid. The resulting Fe^{2+} was titrated with a $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution in the presence of phosphoric acid. The oxidation state of iron was determined by titration after dilution in 3N HCl with an excess of Mohr's salt. From this work it appears that all iron in the sample was in the trivalent state so that the composition is $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Results and Discussion

The X-ray powder pattern of $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ differs somewhat from those published in the literature. Table I gives the d-spacings together with those obtained by Mori (2), Zanne (6) and by Luccini (7). It can be seen that some differences exist among the interplanar distances.

Electron diffraction however indicates that the true cell, being a perovskite-type superstructure, is really monoclinic and still bigger than that proposed by Luccini.

Figure 1a shows an electron diffraction pattern corresponding to the $[1\bar{1}\bar{1}]_p$ (*) zone axis. However, many more spots than those corresponding to the small cubic cell are present. All these spots in the pattern can, nevertheless, be indexed on the basis of two superlattices which correspond to $14 \times g_{211p}$ and $4 \times g_{0\bar{1}1p}$, the angle between these two directions being 90° . The corresponding electron micrograph appears in figure 1b. It can be seen that it is a well ordered material.



Tilting around the largest superlattice, i.e., g_{211p} provided a series of patterns which allowed us to build up the complete reciprocal lattice from which the real cell was obtained.

Figure 2 shows the $[0\bar{1}1]_p$ zone axis. It can be seen that along the g_{211p} direction only seven spots appear. This may be due to systematic extinctions which in the previous patterns could appear by multiple diffraction, a common event in electron diffraction (8).

The $[1\bar{1}\bar{3}]_p$ zone axis appears in the figure 3, while figure 4 shows the $[1\bar{3}\bar{5}]_p$ zone axis.

(*) Subindex p refers to the basic perovskite cubic subcell $a \approx 4.0 \text{ \AA}$.

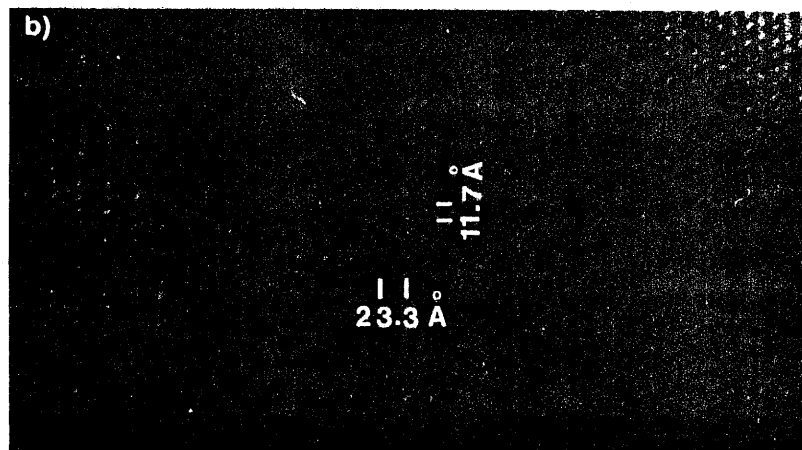


FIG. 1

- a) Electron diffraction pattern of the Ba₂Fe₂O₅ sample along the $[1\bar{1}\bar{1}]_p$ zone axis.
- b) Corresponding electron micrograph.

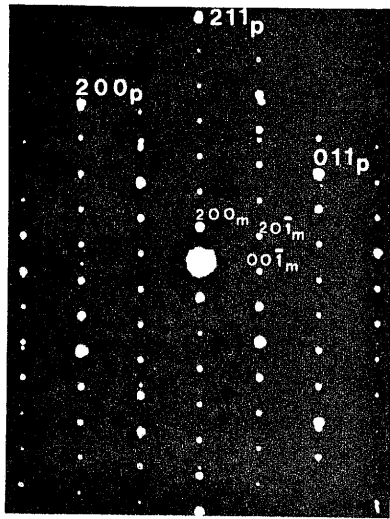


FIG. 2
Electron diffraction
pattern corresponding
to the $[0\bar{1}1]$ p zone axis

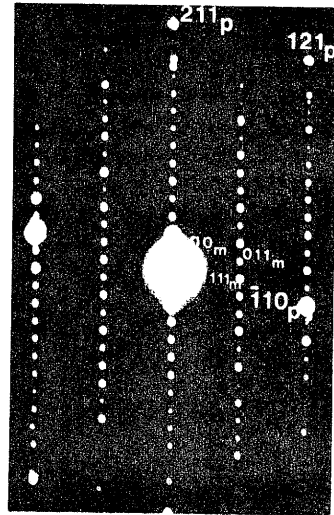


FIG. 3
Electron diffraction
pattern corresponding
to the $[1\bar{1}\bar{3}]$ p zone axis

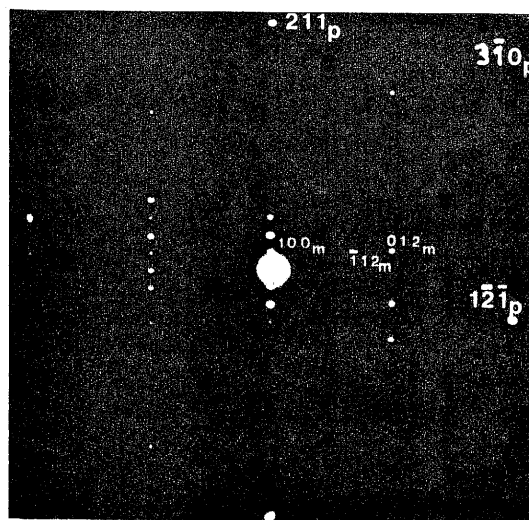


FIG. 4
Electron diffraction pattern
along the $[1\bar{3}\bar{5}]$ p zone axis.

The complete reciprocal lattice as a multiple perovskite super-lattice appears in figure 5. From it, the new monoclinic cell appears to be :

$$\begin{aligned} a_m &= 23.40(1)\text{\AA} = 14 \times d_{211} \\ b_m &= 11.71(1)\text{\AA} = 4 \times d_{011} \\ c_m &= 7.05(1)\text{\AA} = 7 \times d_{322} \end{aligned} \quad \alpha = \gamma = 90^\circ; \beta = 98^\circ 3(1)'$$

With this cell, all X-ray diffraction maxima corresponding to our sample could tentatively be indexed as shown in Table I.

On the basis of this new cell, figures 1 to 4 correspond to the zone axes $[001]_m$, $[010]_m$, $[0\bar{1}1]_m$, $[0\bar{2}1]_m$, respectively. (*)

(*) Subindex m refers to the new monoclinic cell.

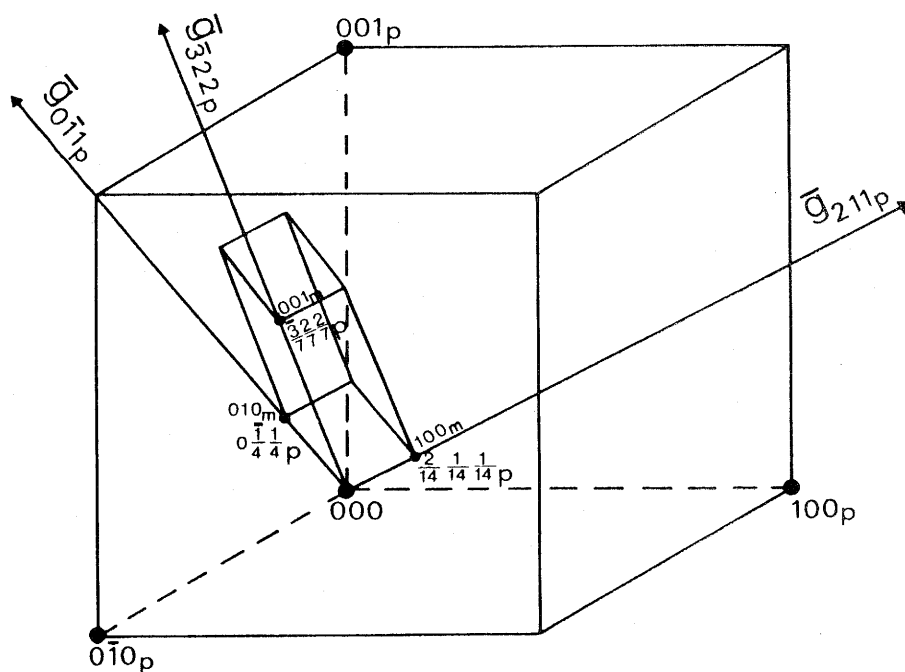


FIG. 5

Schematic representation of the Ba₂Fe₂O₅(m) reciprocal lattice showing their relative orientation with respect to the cubic perovskite reciprocal cell.

TABLE I

X-ray Powder Diffraction Data of $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ obtained by:
(A) Gallagher(1); (B) Mori(2); (C) Luccini(7); (D) This work

(A)		(B)		(C)		(D)			
d_{obs}	hkl	d_{obs}	hkl	d_{obs}	hkl	d_{obs}	hkl	d_{cal}	I/I _o
-	-	10.6	*	11	001	10.5	110	10.5	3
4.19	101	4.13	001	4.125	040	4.15	401	4.160	10
4.07	111	4.04	100	4.041	102	4.05	221	4.056	17
-	-	-	-	-	-	3.86	$\bar{1}30$	3.857	1
-	-	3.67	*	3.675	003	3.67	610	3.663	1
-	-	3.45	*	-	-	3.45	511	3.456	3
3.32	131	3.31	*	3.303	042	3.30	$\bar{1}12$	3.309	5
3.24	050	3.22	*	-	-	3.21	012	3.215	5
-	-	3.07	*	3.070	113	3.06	$\bar{6}21$	3.070	2
-	-	3.04	*	-	-	3.03	$\bar{3}31$	3.035	2
2.956	200	2.938	$\bar{1}10$	2.928	123	2.93	$\bar{3}22$	2.930	50
2.92	141	2.901	$\bar{1}01$	2.906	210	2.90	040	2.910	95
2.908	002	2.887	$\bar{1}01$	2.876	150	2.88	$\bar{7}20$	2.884	100
2.80	220	2.794	$\bar{1}10$	2.786	220	2.80	$\bar{6}02$	2.800	40
-	-	-	-	2.704	221	2.702	041	2.699	2
-	-	-	-	2.653	061	2.652	531	2.653	2
-	-	-	-	2.552	152	2.599	241	2.599	2
2.47	061	2.463	*	2.463	152	2.468	631	2.466	2
2.394	240	2.393	$\bar{1}11$	2.394	034	2.392	441	2.394	10
2.335	070	2.331	$\bar{1}11$	-	-	2.326	$\bar{8}30$	2.324	22
2.312	161	2.308	$\bar{1}11$	2.303	203	2.303	901	2.304	7
-	-	-	-	2.276	134	2.270	541	2.275	7
-	-	-	-	2.185	170	2.187	740	2.190	1
2.072	202	2.070	002	2.067	105	2.068	802	2.080	15
2.034	222	2.023	200	2.021	081	2.026	442	2.026	30
-	-	-	-	2.00	214	2.00	650	2.001	1
-	-	-	-	1.983	073	1.984	$\bar{1}050$	1.982	2
1.948	003	-	-	1.935	135	1.940	$\bar{1}60$	1.944	2
1.910	320	1.905	*	1.900	234	1.900	$\bar{1}210$	1.903	3
1.844	103	1.847	102	1.845	312	1.844	$\bar{2}61$	1.843	10
1.838	181	1.836	$\bar{1}02$	1.834	055	1.831	$\bar{1}220$	1.831	2
-	-	-	-	1.803	091	1.814	$\bar{1}040$	1.815	1
-	-	-	-	1.772	205	1.771	$\bar{1}211$	1.770	1
-	-	-	-	1.739	303	1.743	$\bar{6}60$	1.741	1
1.694	280	1.687	$\bar{2}11$	1.684	235	1.672	$\bar{1}400$	1.658	15

a= 5.91(1) $\overset{\circ}{\text{A}}$	a=4.049 $\overset{\circ}{\text{A}}$	a= 5.911(3) $\overset{\circ}{\text{A}}$	a=23.40(1) $\overset{\circ}{\text{A}}$
b=16.4(2) $\overset{\circ}{\text{A}}$	b=4.049 $\overset{\circ}{\text{A}}$	b=16.450(8) $\overset{\circ}{\text{A}}$	b=11.71(1) $\overset{\circ}{\text{A}}$
c= 5.82(1) $\overset{\circ}{\text{A}}$	c=4.139 $\overset{\circ}{\text{A}}$	c=11.037(6) $\overset{\circ}{\text{A}}$	c= 7.05(1) $\overset{\circ}{\text{A}}$
$\alpha=90^\circ$	$\alpha=89^\circ41'$	$\alpha=90^\circ$	$\alpha=90^\circ$
$\beta=90^\circ$	$\beta=89^\circ41'$	$\beta=90^\circ$	$\beta=98^\circ3(1)'$
$\gamma=90^\circ$	$\gamma=92^\circ48'$	$\gamma=90^\circ$	$\gamma=90^\circ$

* Superstructure lines.

The above results show that our Ba₂Fe₂O₅ was a single phase giving a complex X-ray diffraction pattern due to the relatively large unit cell which is, nevertheless, a supercell of the perovskite structure. A more detailed structural analysis by both X-ray diffraction and lattice image calculations is in progress and will be reported in due course.

Acknowledgments

We thank the CAICYT(Spain) for financial support and A. García for technical assistance.

References

1. P.K. Gallagher, J.B. MacChesney and D.N.E. Buchanan, J.Chem. Phys., 43(2), 516 (1965).
2. S. Mori, J.Am.Ceram.Soc., 49(11), 600 (1966).
3. J.M. González-Calbet, M.A. Alario-Franco and M.Vallet-Regi, Cryst. Latt.Det. and Amorph.Mat., (1987), in the press.
4. E.F. Bertaut, P. Blum and A. Sagnières, Acta Crystallogr., 12, 149 (1959).
5. M. Harder and H. Muller-Buschbaum, Z.Anorg.Allg.Chem., 464, 169 (1980).
6. M. Zanne, Thesis, Université de Nancy, (1972).
7. E. Luccini, S. Meriani and D. Minicelli, Acta Crystallogr., B 29, 1217 (1973).
8. J.M. Cowley, "Diffraction Physics", North Holland Publ. Co., Amsterdam (1975).

Compte tenu de la complexité du diagramme de rayons X, de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ nous avons tenté un affinement par la méthode de Rietveld à partir des données de diffraction X sur poudre (Annexe II).

Dans un premier temps, nous avons dû effectuer le:

Choix du groupe d'espace

Les clichés de diffraction électronique conduisent aux règles d'extinctions suivantes :

- $(h\ 0\ 0)$, $h = 2n$
- $(h\ 0\ 1)$, $h = 2n$
- $(h\ k\ 1)$, pas d'extinctions.

Elles correspondent, en symétrie monoclinique, à un groupe d'espace $P2_1/a$, lui-même équivalent au groupe d'espace $P2_1/c$ par intervention des axes \bar{a}_m et \bar{c}_m . Ceci est confirmé par le cliché de diffraction électronique de la figure 6, correspondant à l'axe de zone $[10\bar{2}]_m$, dans lequel seules les taches $(0\ k\ 0)$, $k = 2n$ sont observées.

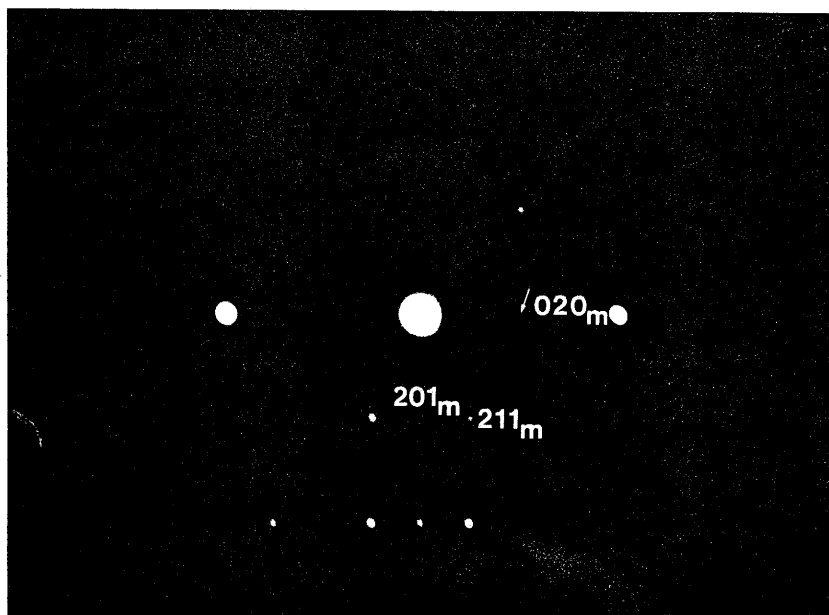


Fig. 6. Diagramme de diffraction électronique de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Axe de zone $[10\bar{2}]_m$.

Une représentation de la maille monoclinique réciproque et sa relation avec la maille réciproque cubique de la perovskite est donnée à la figure 7. Cette relation peut s'exprimer matriciellement sous la forme:

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_m^* = \begin{bmatrix} 1/7 & \bar{1}/7 & \bar{1}/7 \\ 0 & 1/4 & \bar{1}/4 \\ 2/14 & 1/14 & 1/14 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_c^*$$

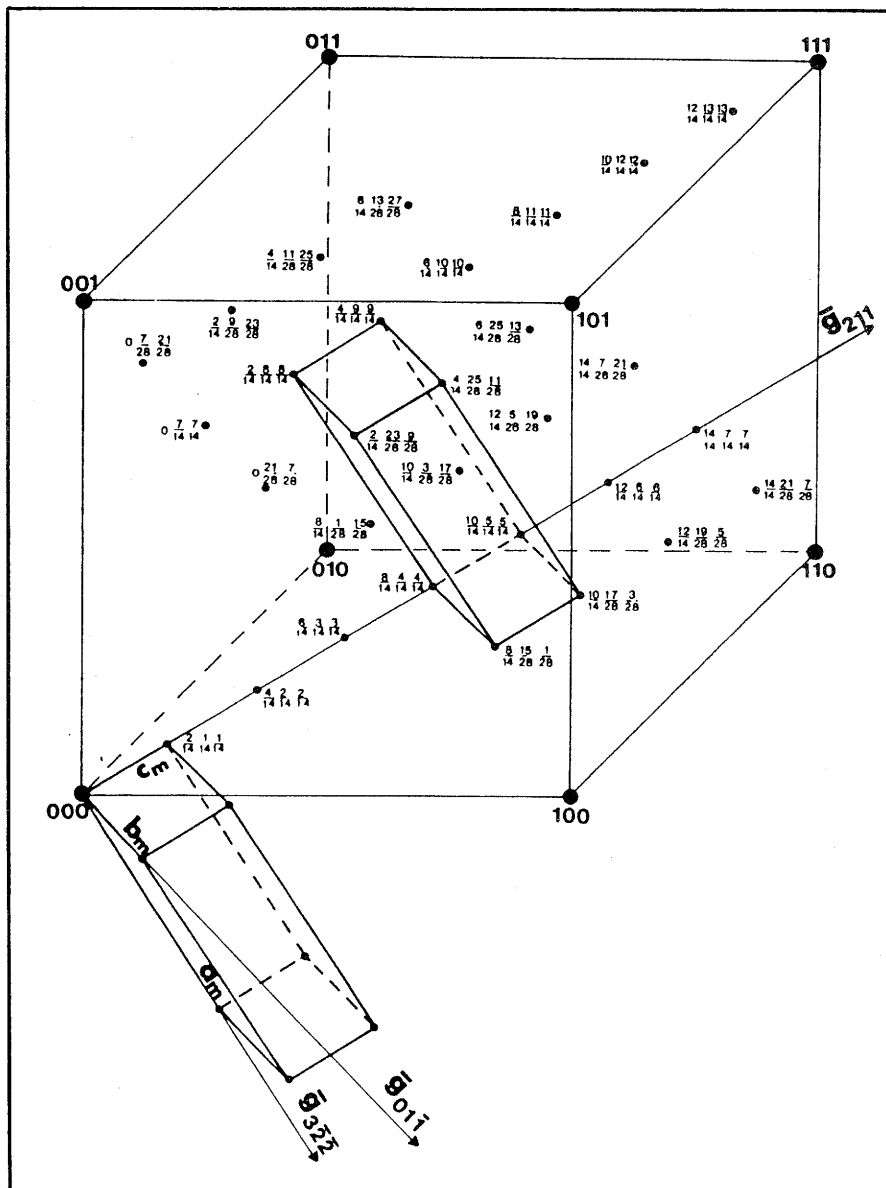


Fig. 7. Représentation schématique des mailles réciproques cubique et monoclinique.

On en déduit (Annexe II) la relation entre les mailles directes (Fig.8):

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_m = \begin{bmatrix} 1 & \bar{1} & \bar{1} \\ 0 & 2 & \bar{2} \\ 4 & 3 & 3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_c$$

M

La valeur du déterminant de cette matrice ($|M| = 28$), implique que 28 motifs unitaires de type perovskite sont nécessaires pour décrire la maille monoclinique.

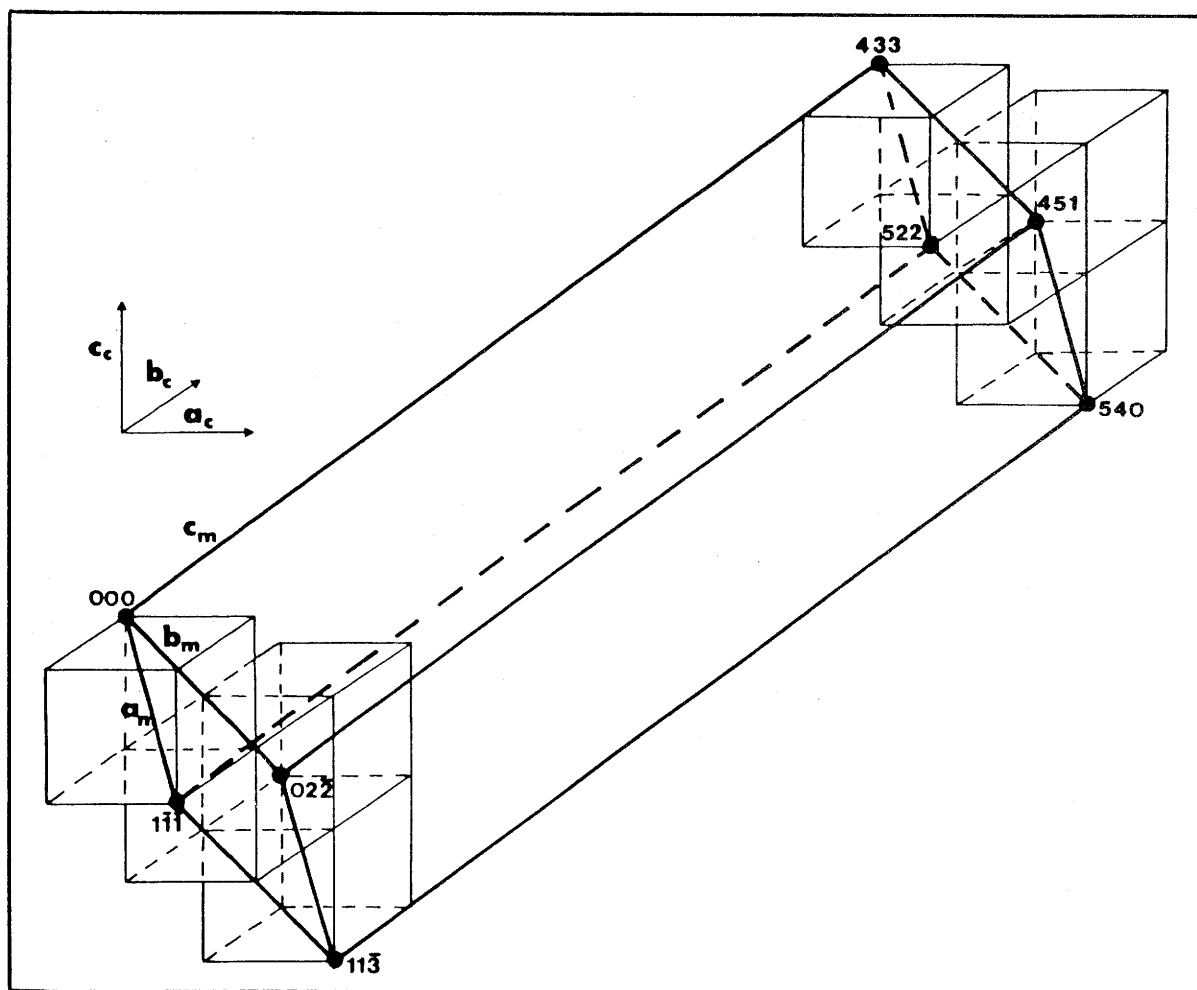


Fig. 8 Représentation schématique des mailles réelles monoclinique et cubique.

Après le choix du groupe spatial, la détermination des coordonnées atomiques a été nécessaire enfin de mener à bien cet affinement.

Deux hypothèses ont été faites:

- nous avons considéré que la structure de $\text{BaFeO}_{2.50}$ est formée par un empilement cubique faces centrées de couches " AO_3 " et que les atomes conservent les mêmes positions que dans la perovskite cubique.

- dans un premier temps, nous avons considéré un motif unitaire " BaFeO_3 " étant dans l'impossibilité de positionner a priori les lacunes d'oxygène.

Par ailleurs, l'origine commune des mailles a été choisie sur une position de l'oxygène pour des raisons de simplicité.

A partir des positions atomiques des cations Ba, Fe et O dans la perovskite, les positions atomiques dans la maille monoclinique sont données par l'expression suivante :

$$[r_i]_m = (M^{-1})^t [r_i]_c$$

dans laquelle r_i sont les coordonnées atomiques et M, la matrice de transformation entre réseaux réels.

Ceci nous conduit à positionner les atomes des 28 motifs de la façon suivante :

7 (Ba), 7 (Fe), 20 (O) en position générale (e) de multiplicité 4.

1 (O) en position spéciale (a) (2).

1 (O) en position spéciale (b) (2).

Enfin l'affinement par la méthode de Rietveld est réalisé sur la base des paramètres cristallins déterminés à partir des clichés de diffraction électronique.

La figure 9 représente les diffractogrammes expérimental et calculé. Les valeurs des divers paramètres affinés (Annexe I) sont :

Facteur d'échelle : $0.78 \cdot 10^{-5} \pm 0.12 \cdot 10^{-6}$

$u = 0.25(8)$; $v = -0.164(8)$; $w = 0.042(8)$

Position $2\theta_0$ du diffractomètre: $-0.028(1)$

Paramètres cristallins: $a = 6.969(1) \text{ \AA}$; $b = 11.724(1) \text{ \AA}$;

$c = 23.431(5) \text{ \AA}$; $\beta = 98.74(1)^\circ$.

Facteur de confiance : $R_B = 14.06$; $R_{wp} = 22.44$

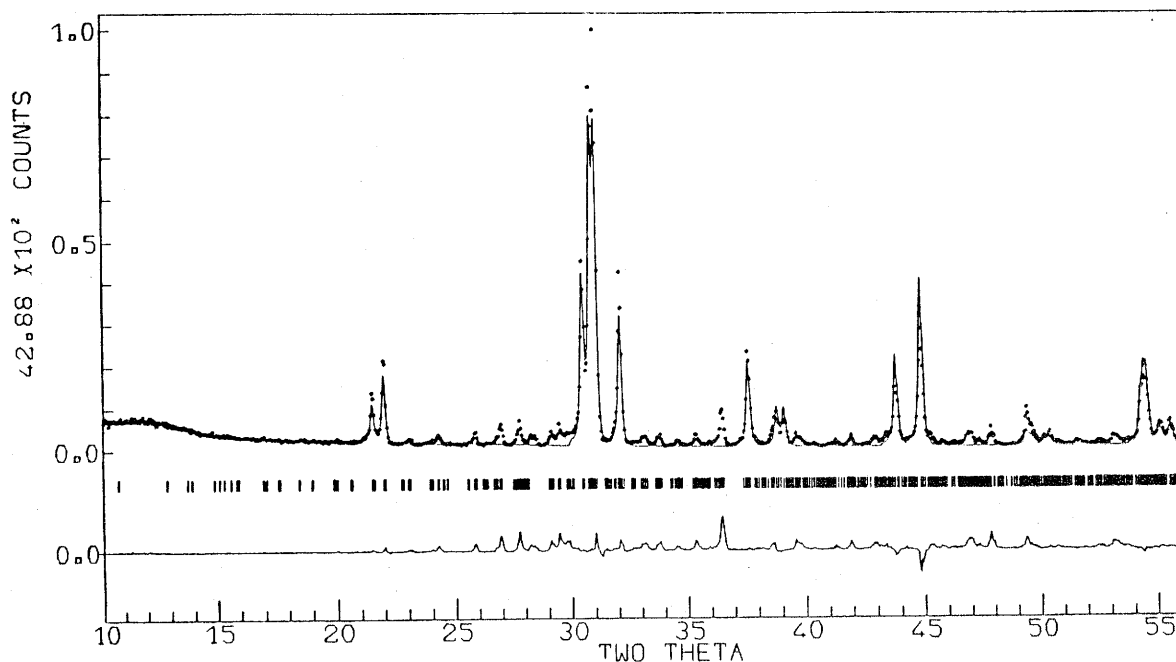


Fig. 9. Diagrammes de rayons X expérimental (°) et calculé (-) par la méthode de Rietveld pour $\text{Ba}_2\text{FeO}_{2.5}$.

Les facteurs de confiance obtenus sont élevés; ceci provient du fait que d'une part nous avons fixé la position des atomes de Ba et Fe en positions idéales, et que d'autre part que nous n'avons pas tenu compte des lacunes d'oxygène qui modifieraient les sites cristallographiques et par là-même les positions des atomes de Ba et de Fe dont les facteurs de diffusion sont prépondérants. Par ailleurs, un calcul parallèle a montré que la variation statistique du taux d'oxygène de BaFeO_3 à $\text{BaFeO}_{2.5}$ n'améliorait pas de manière sensible ces facteurs de confiance. De plus, un affinement des positions de Ba et du Fe

conduit à une divergence des résultats. A ce stade du calcul des données de diffraction neutronique s'avèrent nécessaires.

Ce travail nous a permis de déterminer, sans ambiguïté, le groupe spatial, $P2_1/c$, de $Ba_2Fe_2O_5$ et l'indexation du spectre X (Tableau II).

TABLEAU II
Données de diffraction de rayons X pour la phase $Ba_2Fe_2O_5$

d obs.	h k l	I/I ₀ obs.	I/I ₀ cal.
10.43	0 1 1	4	--
4.136	1 2 1	12	15
4.044	1 2 $\bar{3}$	24	26
3.860	0 3 $\bar{1}$	<1	--
3.666	0 1 $\bar{6}$	1	--
3.447	2 0 $\bar{2}$	3	--
3.304	2 1 $\bar{2}$	5	--
3.212	2 1 $\bar{3}$	6	--
3.175	2 0 2	1	--
3.170	1 0 6	1	--
3.058	1 1 6	3	--
3.028	1 3 3	3	--
2.933	0 4 0	52	54
2.907	2 2 1	100	100
2.883	0 2 $\bar{7}$	49	50
2.883	0 2 7	49	50
2.791	2 0 $\bar{6}$	58	56
2.697	1 4 $\bar{1}$	2	--
2.693	1 4 $\bar{3}$	1	--
2.651	1 3 $\bar{6}$	3	--
2.531	2 1 $\bar{7}$	3	--
2.461	1 3 6	10	--
2.391	1 4 4	30	33
2.320	3 0 $\bar{2}$	14	16
2.298	1 0 $\bar{10}$	13	13
2.265	2 3 4	5	--
2.066	2 0 8	35	32
2.020	2 4 6	64	60
2.001	3 1 4	1	--
1.981	0 2 $\bar{11}$	3	--
1.938	2 4 $\bar{7}$		
1.846	3 2 5	5	8
1.840	1 6 $\bar{3}$	5	7
1.837	1 2 11	5	6
1.821	3 4 $\bar{2}$	5	4
1.812	0 4 10	5	6
1.773	3 2 9	5	4
1.689	2 4 8	19	18
1.685	2 6 1	17	16
1.682	0 6 $\bar{7}$	10	8
1.682	0 6 7	10	8
1.668	4 0 2	9	9

III.2.2. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

Compte tenu de la forte absorption des rayons γ dans les composés du baryum, les échantillons de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ont été dopés en ^{57}Fe introduit sous forme de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ enrichi à 30%. La préparation a été réalisée selon la méthode décrite dans ce mémoire (cf. p. 24).

Ce composé, étant sensible aussi bien à l'oxydation qu'à la carbonatation ou à l'hydrolyse, a été enfermé dans une cellule hermétique représentée schématiquement à la figure 1. Le produit est placé entre deux lames fines d'aluminium, elles-mêmes placées entre deux fenêtres de Mylar. L'ensemble est comprimé entre deux pièces de cuivre servant de porte-échantillon; cet ensemble étanche permet de conserver le produit à l'abri de l'air et d'acquérir le spectre Mössbauer pendant plusieurs jours.

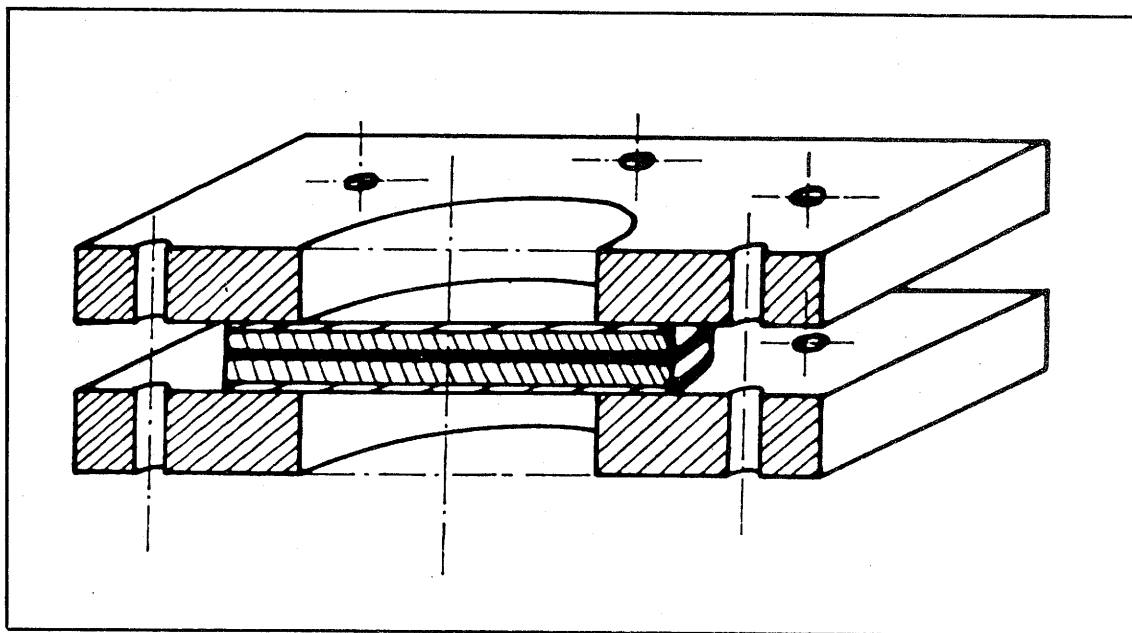


Fig. 1. Représentation schématique de la cellule Mössbauer.

Le spectre obtenu à température ambiante est reporté à la figure 2a. Il est caractéristique d'une phase magnétiquement ordonnée mais comporte quelques différences significatives avec ceux obtenus précédemment pour les phases homologues de structure brownmillérite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ et $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (Fig. 2b et 2c) (17, 18). Ce spectre plus complexe (environ une quinzaine de raies) a nécessité un temps relativement long d'enregistrement et apparaît mieux résolu que ceux publiés par les auteurs antérieurs (17,20).

Compte tenu de la complexité du spectre - c'est-à-dire du nombre élevé de sextuplets - l'affinement a dû être réalisé en plusieurs étapes :

-1- Affinement mathématique :

Supposant des raies de type Lorentzien de largeur à mi-hauteur, $\Gamma = 0.28 \text{ mm.s}^{-1}$, cet affinement a conduit dans un premier temps à déterminer cinq sextuplets. Par ailleurs, la position des raies a permis de conclure à la présence de Fe^{3+} en sites octaédriques, tétraédriques et, de surcroît, dans un site dont le déplacement chimique est intermédiaire des précédents (flèche ↓ sur la figure 2).

-2- Affinement des paramètres Mössbauer :

Dans un deuxième temps, un affinement, réalisé en supposant une distribution de champs hyperfins, conduit pour chaque sextuplet à un très bon facteur de confiance ("misfit" 1.7%). Ceci permet de conclure à l'existence de sites discrets cristallographiquement bien définis.

Les résultats finaux de l'affinement sont reportés au tableau I .

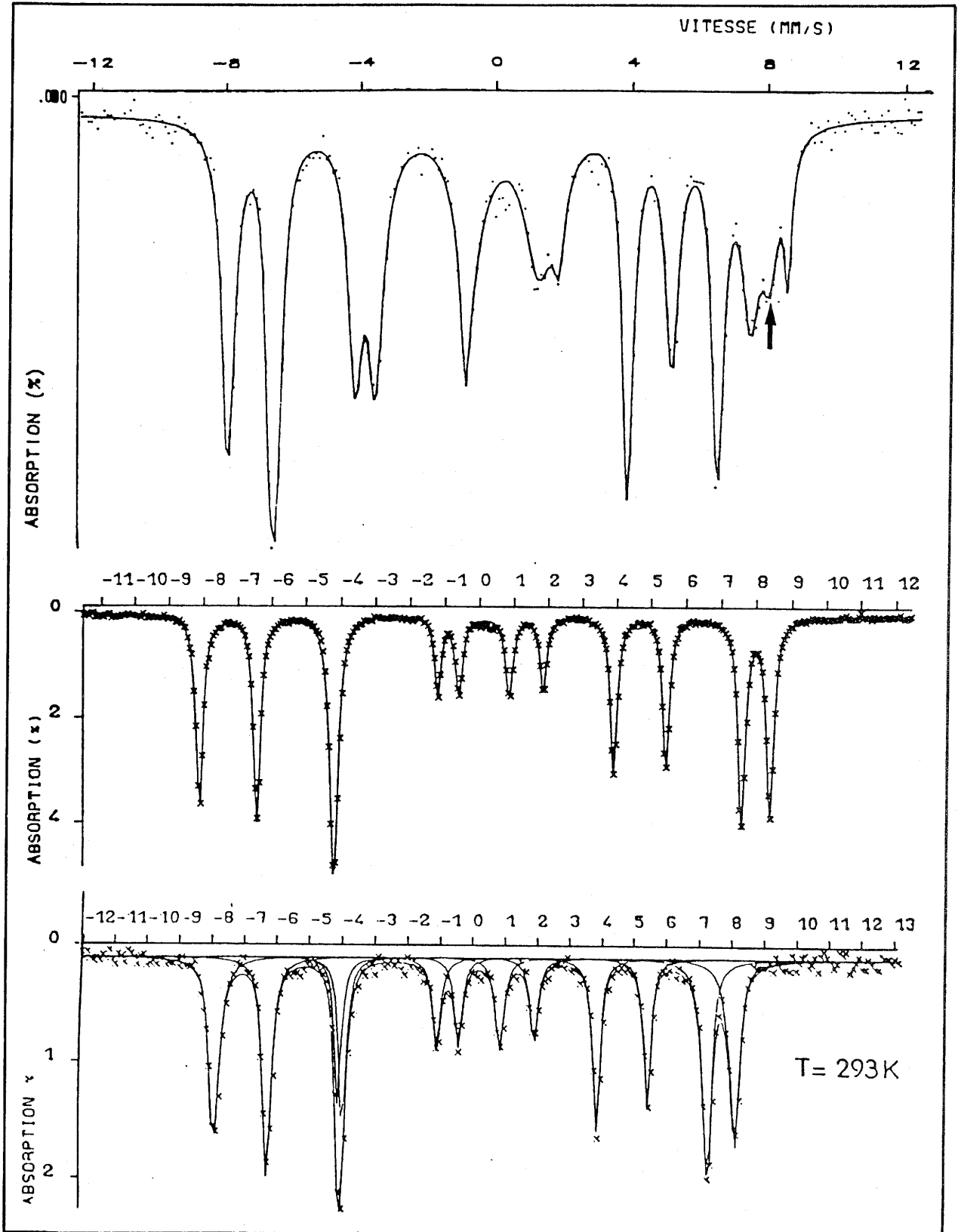


Fig. 2. Spectres Mössbauer, à température ambiante des phases :

(a) $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, (b) $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ et (c) $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

TABLEAU I

Paramètres Mössbauer à 293 K, de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

SITE	δ (mm.s ⁻¹)	H (T)	ϵ (mm.s ⁻¹)	A (%)
OCT 1	0.46	50.8	-0.07	14
OCT 2	0.45	49.5	-0.25	15
OCT 3	0.44	47.2	-0.41	14
TETRA	0.15	40.4	-0.07	42
[5]	0.23	42.9	0.32	15

δ : déplacement chimique ; H : champ hyperfin

ϵ : paramètre directement lié à l'éclatement quadrupolaire

A : pourcentage d'atomes de fer dans un site donné en supposant des fractions sans recul identiques.

Sur la base des valeurs des déplacements chimiques et des champs hyperfins, l'attribution suivante peut être proposée : 3 sites octaédriques, 1 site tétraédrique et 1 site de déplacement et de champ hyperfin intermédiaires des deux précédents dont il est raisonnable de penser que sa coordinence est [5] en accord avec des valeurs précédemment observées, pour le Fe^{3+} dans ce type de site (5).

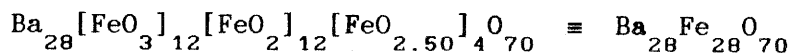
Discussion

L'aire relative des raies (A%, tableau I) montre que les sites sont dans les rapports suivants :

$$\begin{array}{lcl}
 \text{O}_h & 1/7 + 1/7 + 1/7 = & 3/7 \\
 \text{T}_d & & 3/7 \\
 [5] & & 1/7
 \end{array}$$

Ceci laisse supposer l'existence de 7 (ou d'un multiple de 7) atomes de fer dans la maille, en accord avec la détermination de la maille cristalline par diffraction électronique qui conduit à 28 atomes de fer par maille unitaire. Il semble qu'un seul type de site tétraédrique (T_d) existe mais en revanche 3 types de sites octaédriques (O_h). La différence observée pour les paramètres Mössbauer des sites O_h pourrait être due à des environnements immédiats différents.

Compte tenu du nombre de lacunes par motif unitaire (1 lacune pour 6 atomes d'oxygène) il s'ensuit qu'un nombre égal de sites octaédriques et tétraédriques conduit nécessairement à adopter une coordinence [5] pour l'ultime site, donnant la formule développée suivante:



Du point de vue cristallographique, la présence de sites tétraédriques implique des lacunes ordonnées selon des files et la présence de sites [5] des lacunes isolées, comme l'avait décrit S. Komornicki et J.C. Grenier dans un travail antérieur (6).

Ces considérations nous amènent à conclure que l'ordre des lacunes dans $Ba_2Fe_2O_5$ est vraisemblablement différent de celui observé dans les phases homologues $Ca_2Fe_2O_5$ et $Sr_2Fe_2O_5$ de structure brownmillérite. Les valeurs de champs hyperfins aussi bien pour les sites O_h que T_d sont voisines de celles trouvées pour les ferrites homologues. Ceci est en accord avec la valeur de la température de Néel ($T_N = 720$ K) très proche de celles de $Ca_2Fe_2O_5$ ($T_N = 725$ K) et de $Sr_2Fe_2O_5$ ($T_N = 715$ K) (Tableau II).

Par contre, les valeurs des déplacements chimiques (δ) sont sensiblement différentes de celles rencontrées dans les ferrites homologues (Tableau II).

Le déplacement chimique δ_{O_h} plus grand dans $Ba_2Fe_2O_5$ pourrait signifier que la covalence des liaisons $(Fe-O)_{O_h}$ est plus faible, soit encore que la longueur de ces liaisons est plus longue. En revanche, la

valeur δ_{Td} , plus faible, correspondrait à une covalence accrue des liaisons au sein des tétraèdres, donc à des liaisons plus courtes. Ceci ne pourra être confirmé que par la résolution de la structure.

TABLEAU II

Paramètres Mössbauer comparés à 293 K des phases

$Ca_2Fe_2O_5$, $Sr_2Fe_2O_5$ et $Ba_2Fe_2O_5$.

	δ_{Oh} (mm.s ⁻¹)	H_{Oh} (T)	A %	δ_{Td} (mm.s ⁻¹)	H_{Oh} (T)	A %	$\delta_{[5]}$ (mm.s ⁻¹)	$H_{[5]}$ (T)	A %
$Ca_2Fe_2O_5$	0.37	50.9	49	0.21	42.9	51			
$Sr_2Fe_2O_5$	0.36	43.5	47	0.21	40.3	53			
$Ba_2Fe_2O_5$	0.44	47.2	43	0.15	40.4	42	0.23	42.3	15
	0.46	50.8							

REFERENCES

1. J.C. Grenier, L. Fournés, M. Pouchard, P. Hagenmuller et S. Komornicki, Mat. Res. Bull., 17, 55 (1982).
2. L. Fournés, I. Potin, J.C. Grenier et P. Hagenmuller, Revue Phys. Appl., 24, 463 (1989).
3. T. Ichida, Y. Bando et T. Shinjo, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univer., 51(5), (1973).
4. J.B. Mac Chesney, P.K. Gallagher et D.N.E. Buchanan, J. Chem. Phys., 43, 516 (1965).
5. F. Ménil, J. Phys. Chem. Solids, 46(7), 763 (1985).
6. S. Komornicki, J.C. Grenier, M. Pouchard et P. Hagenmuller, Nouv. J. Chim., 5(3), 161 (1981).

III.2.3. ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES

Le comportement magnétique de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ a été étudié dans le domaine de température 4,2 K-1100 K. Les mesures ont été réalisées soit avec un magnétomètre à échantillon vibrant, soit avec une microbalance utilisant la méthode de Faraday (1).

La figure 1 représente l'évolution thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire (χ_M^{-1}). Elle est caractéristique d'un composé antiferromagnétique dont la température de Néel (maximum de susceptibilité) est voisine de 720 K. Cette valeur élevée traduit l'existence de fortes interactions magnétiques au sein de ce matériau. Par ailleurs, aucune composante ferromagnétique n'a été observée à basse température.

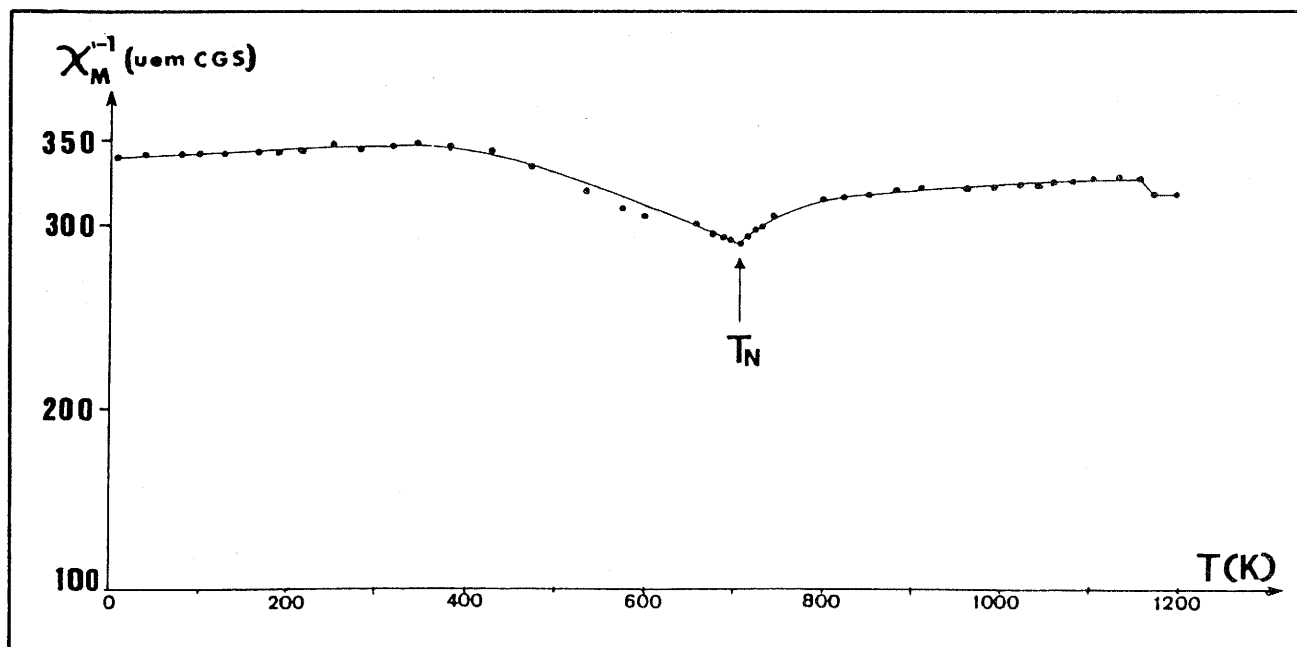


Fig. 1. Evolution thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Le tableau I rassemble les valeurs de la température de Néel (T_N), de la constante de Curie expérimentale (C_M) et de la température de Curie paramagnétique (θ_p) des composés homologues $A_2Fe_2O_5$ ($A = Ca, Sr, Ba$) (2,3).

TABLEAU I

Données magnétiques relatives aux phases $A_2Fe_2O_5$ ($A = Ca, Sr, Ba$)

Matériau	T_N (K)	C_M (u _{em}) CGS	θ_p (K)
$Ca_2Fe_2O_5$	725	14.50	-3100
$Sr_2Fe_2O_5$	715	13.35	-2840
$Ba_2Fe_2O_5$	720	(24.8)	(-7075)

L'étude du domaine paramagnétique de 720K à 1100K montre une variation anormale de la susceptibilité. En effet, la valeur expérimentale de la constante de Curie ($C_M \simeq 24$ u_{em}.CGS) est très largement supérieure à la valeur théorique attendue pour un ion Fe^{3+} ($(3d^5)$, $C_M = 8.75$). De ce fait, la valeur de la température de Curie paramagnétique est très élevée ($\theta_p \simeq -7000K$) et n'a pas de signification. Ce phénomène avait déjà été étudié par J.C. Grenier et al.(2) dans les composés homologues $Ca_2Fe_2O_5$ et $Sr_2Fe_2O_5$. Selon ces auteurs, ces fortes valeurs expérimentales de C_M et θ_p résultent de la variation thermique du champ moléculaire associé aux fortes interactions magnétiques qui conduit à corriger les valeurs expérimentales. Les données reportées au tableau I montrent une certaine similitude avec de $Ca_2Fe_2O_5$ et $Sr_2Fe_2O_5$. En revanche, $Ba_2Fe_2O_5$ semble se distinguer et il apparaît difficile de faire une comparaison sérieuse dans la mesure où la structure cristalline et a fortiori la structure magnétique ne sont pas connues. Il est cependant intéressant de noter que la valeur de T_N est proche de celle de ces composés homologues ce qui laisse supposer que les interactions magnétiques sont similaires et vraisemblablement du type $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$ par superéchange via les sommets des sites cristallographiques. Ceci, d'une certaine façon confirme que cette

structure dérive d'un empilement cubique de couches " BaO_3 ". En effet, si elle dérivait d'un empilement hexagonal, les interactions s'effectueraient à travers des faces (ou des arêtes) communes, seraient plus faibles et comme conséquence, la température d'ordre T_N serait aussi plus faible.

A 880°C (≈ 1150 K), une transition magnétique peut être observée (Fig.1) correspondant à un léger accroissement de susceptibilité. Cette transition est vraisemblablement associée à la transition structurale monoclinique cubique que nous décrivons dans le chapitre III.6. Le ferrite de strontium étudié précédemment au laboratoire présentait une transition similaire (3).

Conductivité électrique

L'étude de la conductivité électrique de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ entre 250 et 500 K par la méthode des 4 pointes sur barreau fritté (Fig.2) révèle un comportement semi-conducteur avec une énergie d'activation relativement élevée ($\Delta E = 0.35$ eV) caractéristique d'une localisation électronique importante.

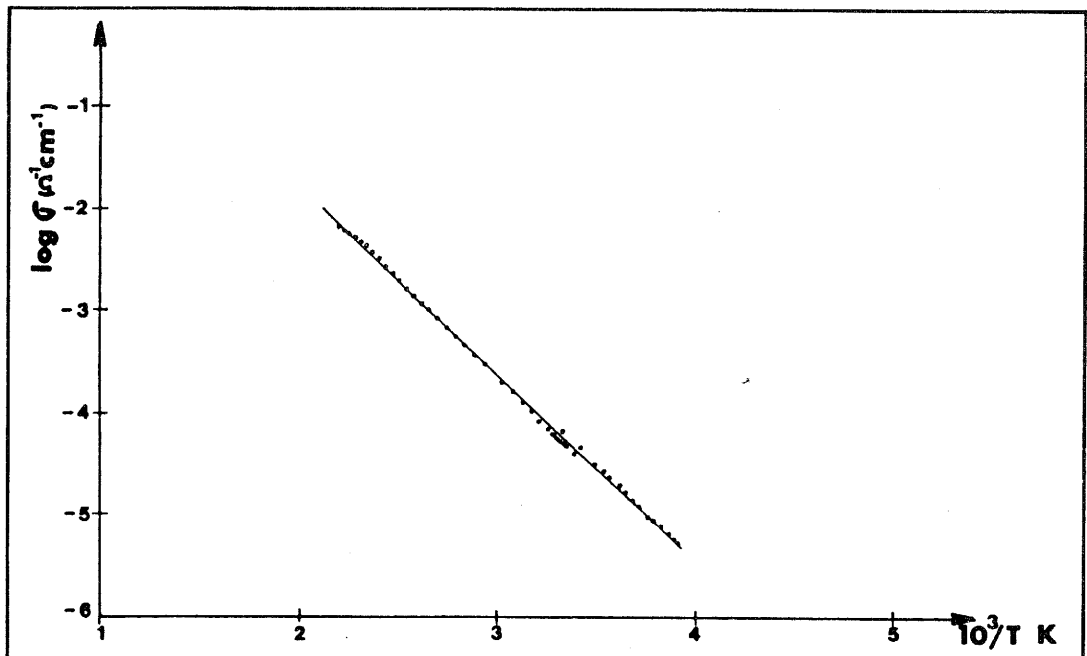


Fig. 2. Evolution thermique de la conductivité électrique de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($250 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$)

REFERENCES

1. M. Dupeyron, D.E.S. des Sciences Physiques, Université de Bordeaux I, (1988).
2. J.C. Grenier, M. Pouchard et R. Georges, Mat. Res. Bull., 8, 1413 (1973).
3. J.C. Grenier, N. Ea, M. Pouchard et P. Hagemuller, J. Solid State Chem., 58, 243 (1985).

III.2.4. IRRADIATION-INDUCED PHASE TRANSITION IN $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

à paraître dans le JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY

ABSTRACT

Monoclinic $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ is beam-sensitive and readily suffers a non-reversible phase transition during TEM observations. The new phase seems to be an orthorhombic perovskite-type superlattice showing the same composition, with unit cell parameters $a_c\sqrt{3}$, $a_c\sqrt{2}$, $a_c\sqrt{6}$, a_c being the cubic perovskite subcell parameter.

INTRODUCTION

A variety of chemical and structural processes can take place in a sample when it is subjected to the conditions of electron bombardment and high vacuum during observation in a modern high resolution electron microscope (1). The addition of low light TV cameras and video recording equipment has led to observe dynamic restructuring phenomena resulting mainly from electron irradiation of the specimen in the microscope. Since the early study by Hashimoto et al. (2) on the defect motion in gold foils, several studies of dynamic events at the atomic scale in crystalline materials have been performed such as defect annealing in cadmium telluride (3) or structural degradations in the β''' phase of potassium ferrite (4). Most efforts have also been devoted to study various surface phenomena either in oxides or in small particles (5-13).

Observations of many oxides under high beam current conditions may sometimes cause some interesting beam-induced phase transitions. These transformations can be accompanied by a composition change, as in $\text{Ca}_2\text{La}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{4+})_3\text{O}_{8+z}$ perovskite-related oxides, where the reduction process observed under the electron beam ($\text{Fe}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) leads to the irreversible decomposition into $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and LaFeO_3 (14). On the other hand, other perovskite-related oxides show reversible phase transitions without composition change as in $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ where a displacement of the oxygen atoms under the electron beam occurs leading to the formation of a new phase having the same composition (15).

During our study of the BaFeO_{3-y} perovskite-related system, we have determined, by means of X-ray and electron diffraction, that $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ shows a multiple perovskite superlattice (16) which can be indexed on the basis of a monoclinic cell with parameters $a = 6.969(1)$ Å; $b = 11.724(1)$ Å; $c = 23.431(1)$ and $\beta = 98.74(1)^\circ$. This phase seems to be very sensitive to the electron beam during TEM observations. We describe in this paper the irradiation effects on monoclinic $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

EXPERIMENTAL

$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ was prepared as described in Ref. 17.

TEM observations were performed on a JEOL 200 CX electron microscope, kindly lent to us by the INP (Grenoble, France), equipped with a side-entry double tilting specimen holder. Specimens were prepared by grinding in n-butanol; a drop of suspension was then transferred to a holey carbon support film. Individual crystals were aligned so that the electron beam was parallel to one of the main orientations of crystallographic interest, namely $[100]_m$ and $[010]_m$ (subindex m refers to the monoclinic cell).

RESULTS

As we have previously described (18), $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ crystallizes with a monoclinic cell being a perovskite-type superstructure. Fig. 1a shows the electron diffraction pattern corresponding to the $[100]_m // [1\bar{1}\bar{1}]_c$ zone axis (subindex c refers to the basic perovskite cubic subcell). Two superlattices of the perovskite substructure are seen : a fourteenfold superlattice along the $[211]_c^*$ perovskite direction and a fourfold superlattice along $[01\bar{1}]_c^*$. When the sample is left for a few minutes within the microscope under normal observation conditions a structural transformation takes place, as observed in both electron diffraction patterns and structure images. This transformation can be accelerated by increasing the beam intensity, but the initial situation cannot be recovered even when the intensity is decreased. It is, then, a nonreversible transition.

Fig. 1b shows the electron diffraction pattern along the same $[1\bar{1}\bar{1}]_c$ zone axis after the transformation. Now, the two perovskite-type superlattices are different : a sixfold superlattice along $[211]_c^*$ and equivalent directions, and a twofold superstructure along the $[01\bar{1}]_c^*$ and equivalent directions can be seen.

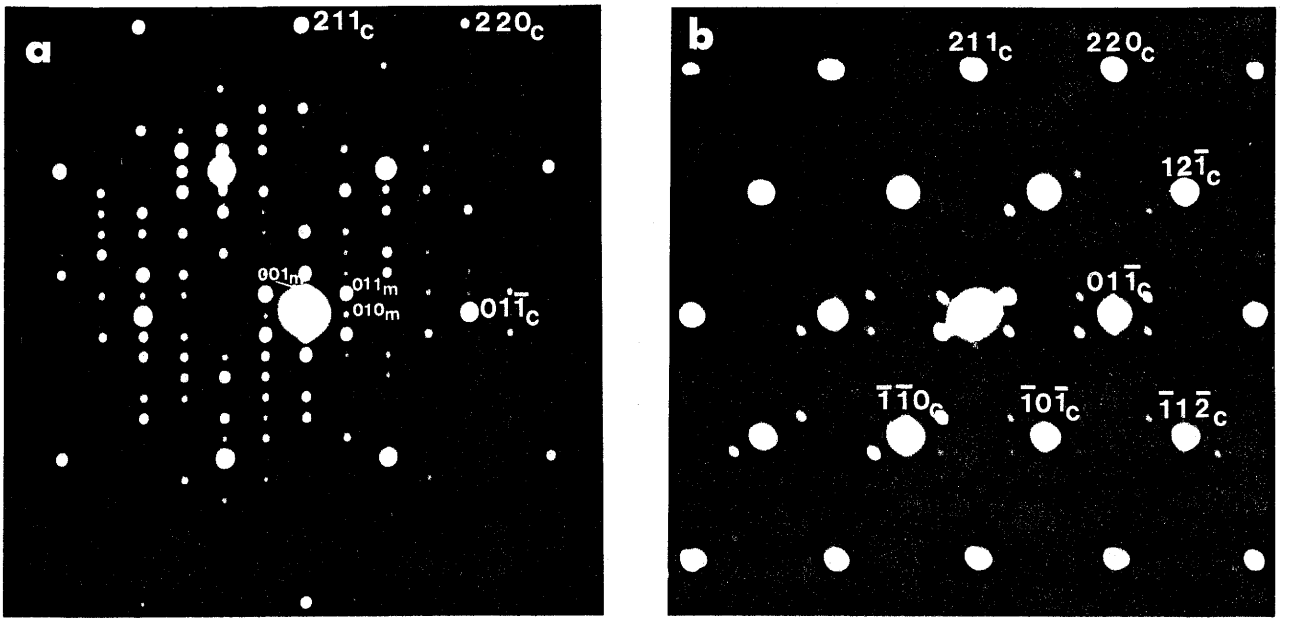


Fig. 1 a. Electron diffraction pattern of monoclinic $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ along the $[100]_m // [1\bar{1}\bar{1}]_c$ zone axis.
 b. Electron diffraction pattern along the same direction after transformation under the electron beam.

Fig. 2a and b shows the electron diffraction patterns along the $[01\bar{1}]_c$ zone axis before and after the transformation, respectively. As schematically represented in Fig. 2c and d, it can be observed that the sevenfold superlattice along $[3\bar{2}\bar{2}]_c^*$ observed in monoclinic $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ disappears in the transformed phase. On the other hand, a new threefold superlattice along $[1\bar{1}\bar{1}]_c^*$ appears.

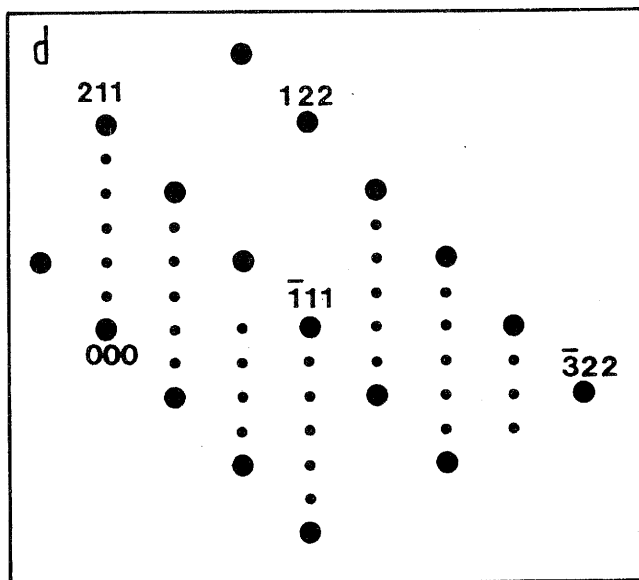
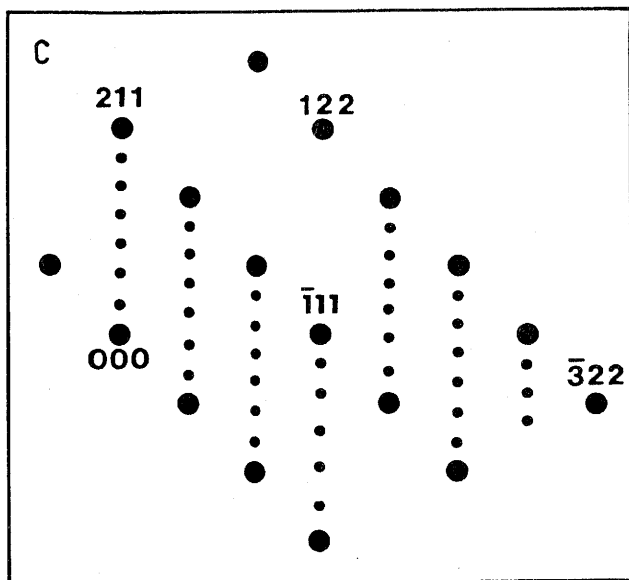
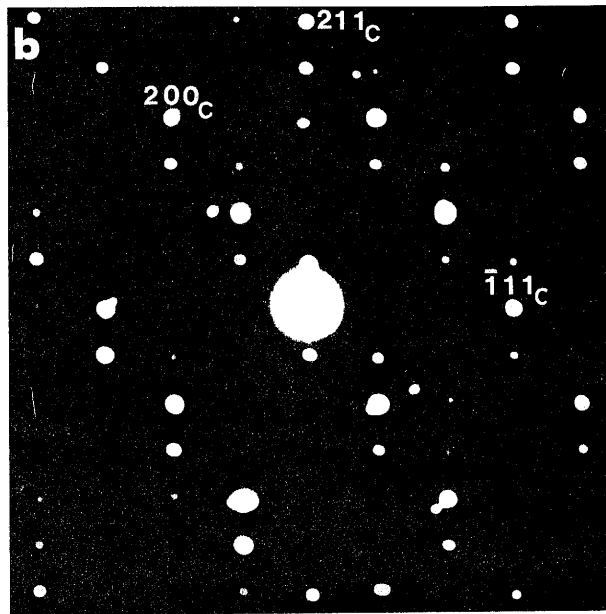
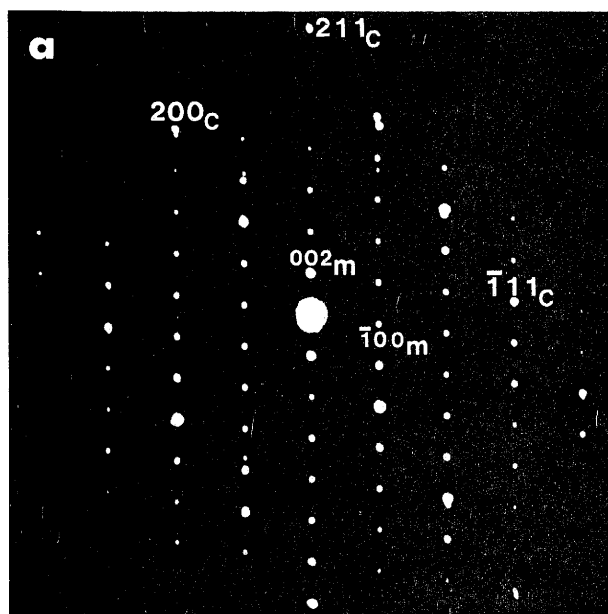


Fig. 2. Electron diffraction patterns along the $[010]_m // [01\bar{1}]_c$ zone axis: (a) before transformation, (b) after transformation. (c) Schematic representation of the pattern shown in Fig. 2a. (d) Schematic representation of the pattern shown in Fig. 2b.

Fig. 3 shows a sequence of images along $[1\bar{1}\bar{1}]_c$, illustrating the progressive transformation under the electron beam. At the final transformation stage (Fig. 3d), the presence of domains 120° tilted can be detected. According to that, the corresponding electron diffraction pattern (Fig. 1b) can be interpreted on the basis of the juxtaposition of three patterns in which the long axis ($6 \times g_{211c}$) is located along the three $[211]$ cubic directions which form 60° between them, as schematized in Fig. 4. The reciprocal cells corresponding to each domain are represented in figs. 5a, b and c; they are related to the cubic subcell according to the following expressions :

$$\begin{array}{lll}
 a_o^* = 1/3 [1\bar{1}\bar{1}]_c^* & a_o^* = 1/3 [1\bar{1}\bar{1}]_c^* & a_o^* = 1/3 [1\bar{1}\bar{1}]_c^* \\
 b_o^* = 1/2 [01\bar{1}]_c^* & b_o^* = 1/2 [110]_c^* & b_o^* = 1/2 [101]_c^* \quad [1] \\
 c_o^* = 1/6 [211]_c^* & c_o^* = 1/6 [1\bar{1}2]_c^* & c_o^* = 1/6 [12\bar{1}]_c^* \\
 \text{Domain A} & \text{Domain B} & \text{Domain C}
 \end{array}$$

The angles formed between the three reciprocal parameters are 90° and $a \neq b \neq c$ indicating that, in each domain, the symmetry of the cell is orthorhombic. The reciprocal cell corresponding to the new phase, as represented in Fig. 6, is a consequence of the juxtaposition of the three reciprocal cells of domains A, B and C respectively, giving a hexagonal pseudosymmetry.

From these results, a relationship between the direct cells can be obtained. Thus, for instance, for the A domain :

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_o = \begin{bmatrix} 1 & \bar{1} & \bar{1} \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 2 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_c \quad [2]$$

Subindex o refers to the orthorhombic cell.

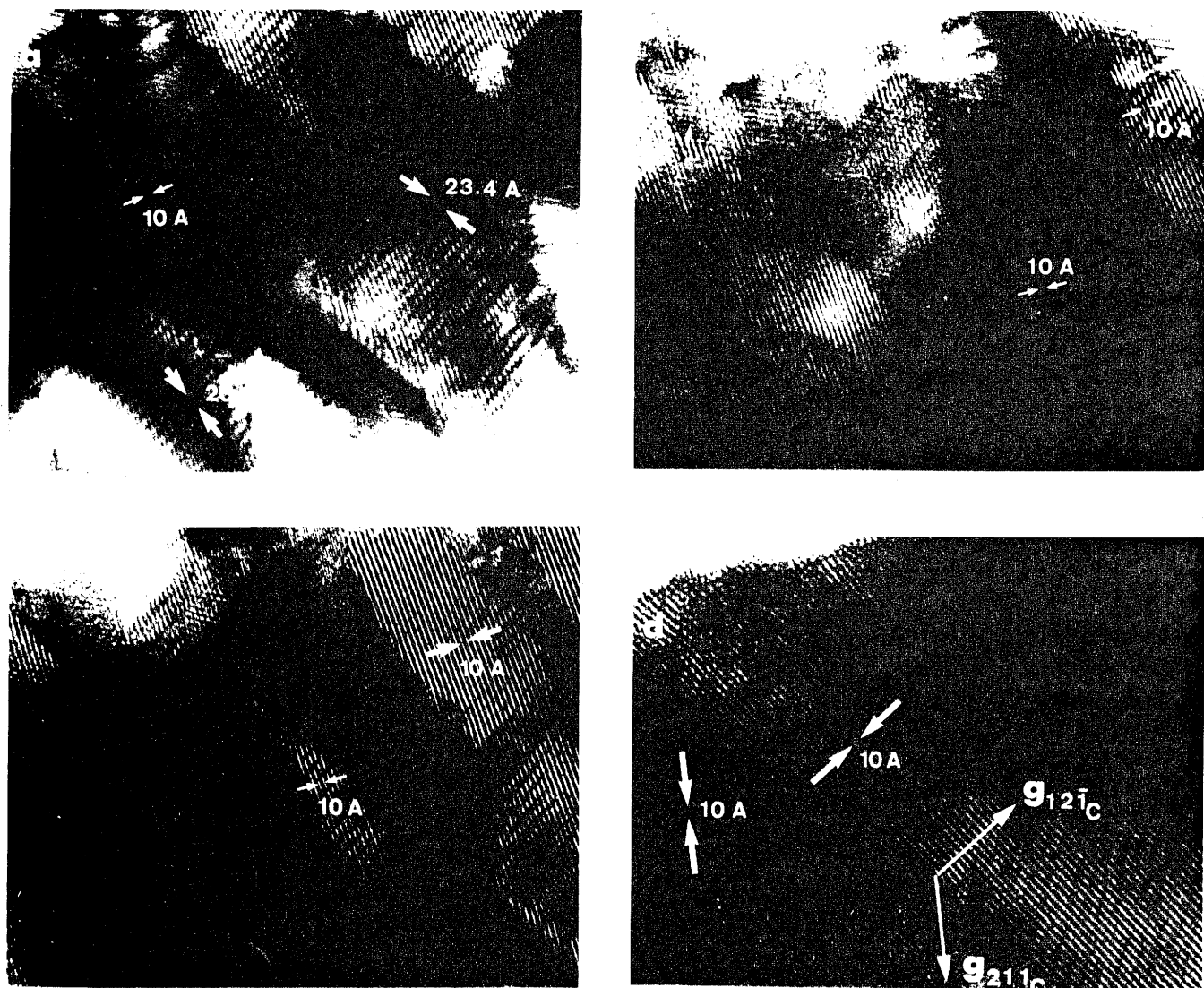


Fig. 3. Four images of $\text{BaFeO}_{2.50}$ along $[11\bar{1}]_c$ taken at intervals of about 1 min. showing the progressive transformation of an original crystal initially showing monoclinic symmetry.

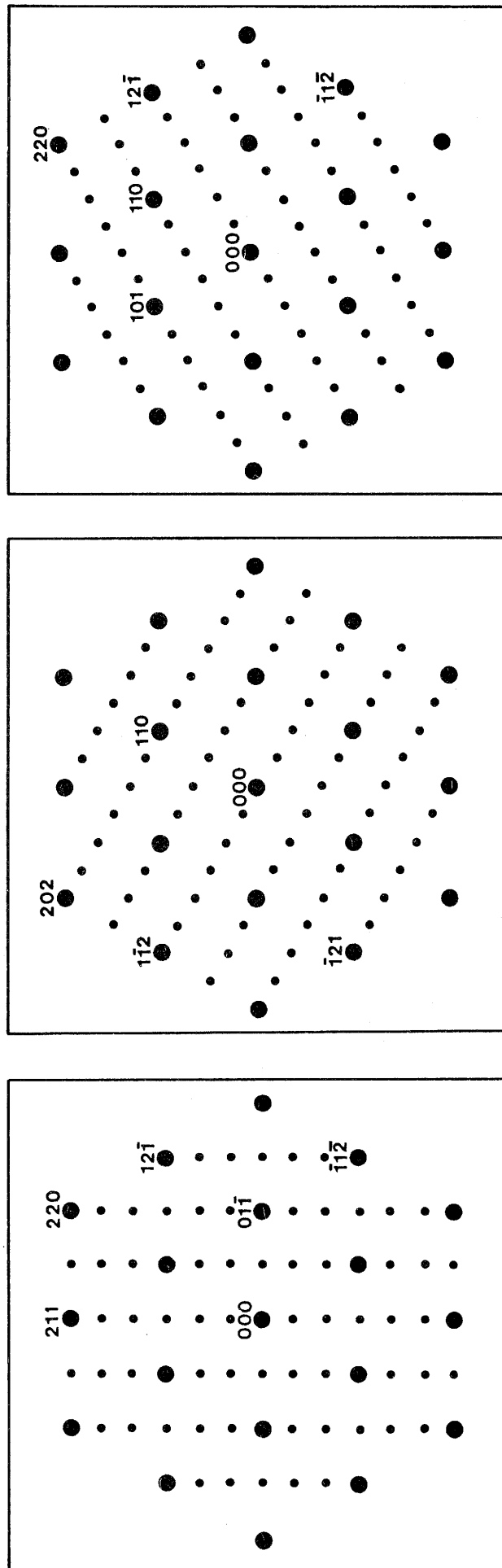
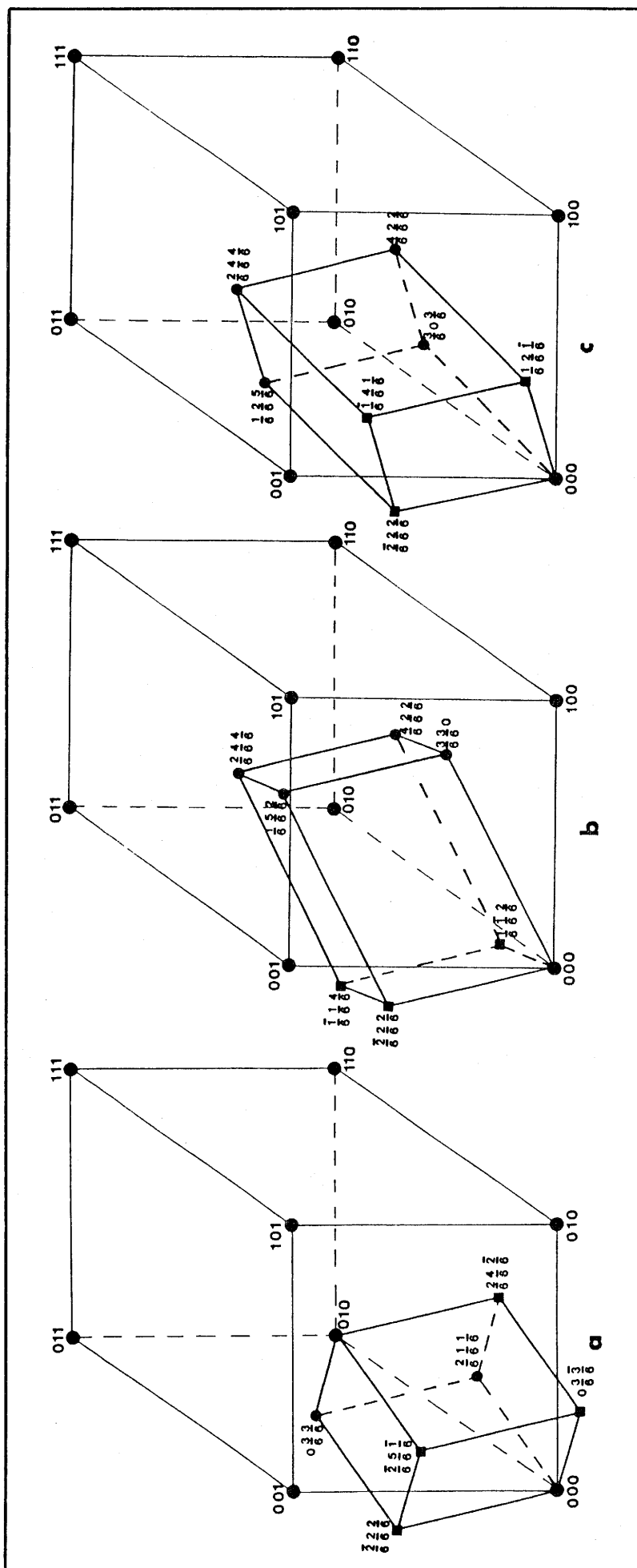


Fig. 4. Schematic representation of the three electron diffraction patterns shown in Fig. 1b showing a sixfold superlattice along $[211]_c^*$ and equivalent directions.



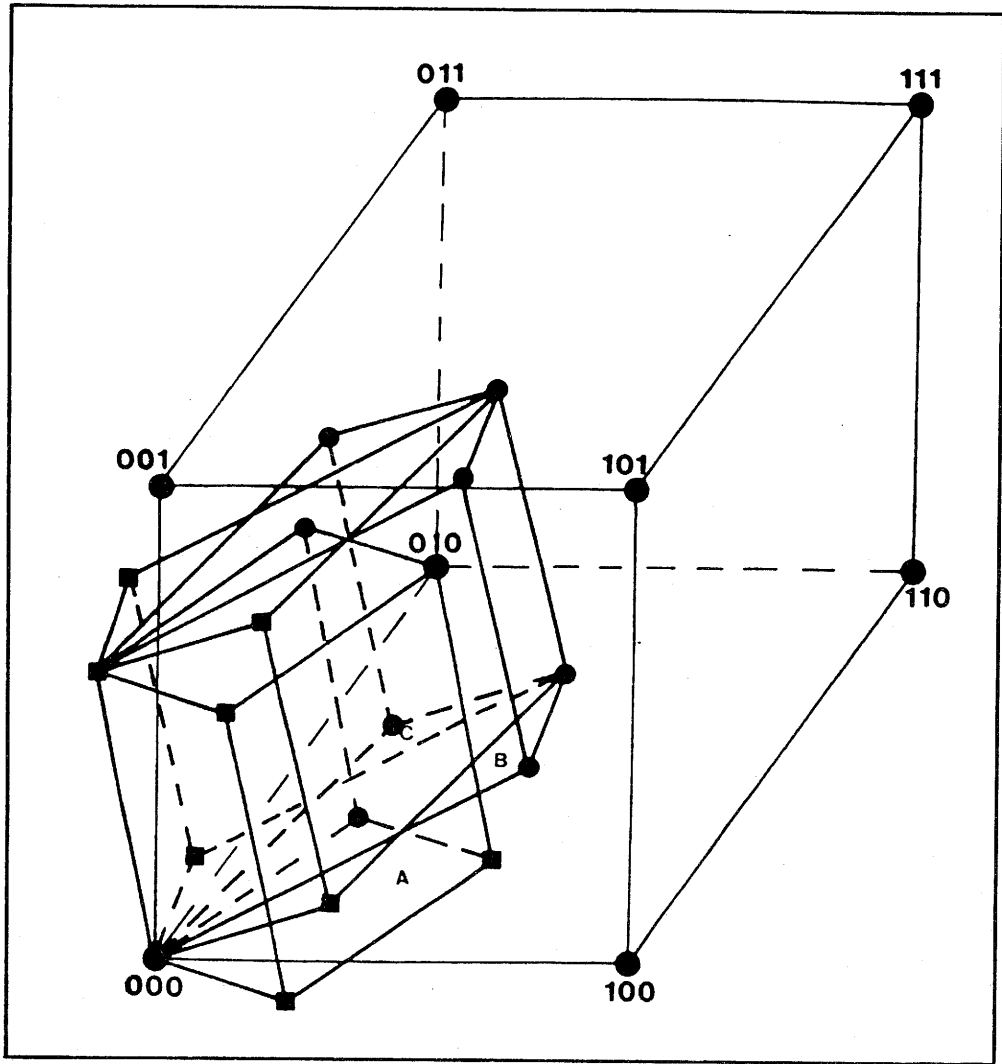


Fig. 6. Schematic reciprocal cell of the orthorhombic phase showing the juxtaposition of A, B and C domains related to the cubic perovskite subcell.

From expression [2], the following relationship between the orthorhombic and pseudocubic cell parameters can be obtained :

$$\bar{a}_o = \bar{a}_c - \bar{b}_c - \bar{c}_c \quad ; \quad a_o = \sqrt{3} a_c \simeq 7 \text{ \AA}$$

$$\bar{b}_o = \bar{b}_c - \bar{c}_c \quad ; \quad b_o = \sqrt{2} a_c \simeq 5.7 \text{ \AA}$$

$$\bar{c}_o = 2\bar{a}_c + \bar{b}_c + \bar{c}_c \quad ; \quad c_o = \sqrt{6} a_c \simeq 10 \text{ \AA}$$

DISCUSSION

Structural changes under the electron beam can be accompanied of a reduction process (14,19,20), since oxidized samples can be reduced within the microscope under normal observation conditions by the combined influence of both high vacuum ($\approx 10^{-6}$ Torr) and electron beam interaction.

The reduction of the $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ phase is possible, according to P. Neu (21,22), only at high temperature ($\approx 1000^\circ\text{C}$) and under very low oxygen pressure. In these conditions, $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ is reduced into $\text{BaFeO}_{2.49}$ but no symmetry change is observed. When a higher degree of reduction is attained, the material decomposes leading to the formation of metallic iron. According to that, the experimental data observed under the electron beam cannot be explained by a reduction process.

Although the experimental conditions under the electron beam seem to favour a reduction process, some oxidation reactions have been described in such circumstances. This is the case of partial oxidation on the surface of several oxides (23). However, it seems difficult to justify, under these conditions, the whole structural transformation observed in $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ as a consequence of an oxidation process. On the other hand, either the local temperature on the crystal or the impulse transference of the electrons can produce a rearrangement of the atoms leading to a different state of order. Although the monoclinic $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ structure is not yet known and atomic diffusion data for this material, are not available, previous works on diffusion in perovskite-type compounds indicate that M cations are the slowest among the three ions constituting AMO_3 solids (24,25). In fact, during the described transformation process, the sublattice of simple cubic perovskite type, remains unchanged since the strong reflections characteristic of this network do not change. Regarding the barium atomic number it seems reasonable that the lightest oxygen atoms will move somewhat faster in $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ so that their rearrangement produce a new anionic sublattice.

From these results and if the previous reasoning is true, the non-reversible transformation of the monoclinic $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ should lead to a new phase showing orthorhombic symmetry and with the same composition. According to that, the $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ material could be isolated in two different forms. It is worth mentioning that Ichida (26), has studied the decomposition of BaFeO_4 in air, obtaining two different phases where iron is entirely in the trivalent oxidation state. The first one has been indexed as triclinic by Mori (27) although our recent study by electron diffraction (18) shows this phase to be monoclinic. We cannot compare the second one " low-temperature $\text{BaFeO}_{2.50}$ ", since its unit cell has not been determined.

We have tried to prepare the orthorhombic $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ phase by several methods under different experimental conditions, but up to now with unsuccessful results. It seems, then, that only in the conditions experienced under the electron beam, it is possible to stabilize such a phase.

REFERENCES

1. L.W. Hobbs, Quantitative Electron Microscopy, eds. J.N. Chapman and A.I. Craven (Edinburgh SUSSP), 399-44 (1984).
2. H. Hashimoto, Y. Yokota, Y. Takai, M. Endoh and A. Kumao, *Chemica Scripta* 14, 125 (1978-1979).
3. R. Sinclair, E.A. Ponce, T. Yamashita, D.J. Smith, R.A. Camps, L. A. Freeman, S.F. Erasmus, K.C.A. Smith, W.C. Nixon and C.I.D. Catto, *Nature* 298, 127 (1982).
4. Y. Matsui, Y. Bando, Y. Kitam and R.S. Roth, *Acta Crystallogr.*, B41, 27 (1985).
5. L.A. Bursill, P.J. Lin, D.J. Smith and I.E. Grey, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 78, 463 (1985).
6. D.J. Smith, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 78, 311 (1985).
7. J.O. Bovin, L.R. Wallenberg and D.J. Smith. *Inst. Phys. Conf. Ser.* 78, 481 (1985).
8. J.O. Bovin, *Proc. XIth Int. Conf. on Electron Microscopy*, Kyoto, 1, 83 (1986).
9. S. Ijima, *ibid* 1, 87 (1986).

10. L.D. Marks, *ibid* 1 , 91 (1986).
11. D.J. Smith, *ibid* 2, 929 (1986).
12. D. White, J.L. Hutchison and S. Ramdas, *Int. Phys. Conf. Ser.* 90, 249 (1987).
13. S. Hansen and D.J. Smith, *ibid* 90 , 151 (1987).
14. J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi and M.A. Alario-Franco, *J. Solid State Chem.*, 60, 320 (1985).
15. J.M. Gonzalez-Calbet and J. Rodriguez, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 93, 379 (1988).
16. M. Parras, *Doctoral Thesis, Complutense University of Madrid. Spain* (1988).
17. J.C. Grenier, A. Wattiaux, M. Pouchard, P. Hagemuller, M. Parras, M. Vallet, J. Calbet and M. Alario-Franco, *J. Solid State Chem.*, 1989 (in press).
18. M. Parras, M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, M.A. Alario-Franco, J.C. Grenier and P. Hagemuller, *Mat. Res. Bull.*, 22, 1413 (1987).
19. C. Boulesteix and L. Eyring, *J. Solid State Chem.*, 6, 612 (1987).
20. C. Boulesteix and L. Eyring, *J. Solid State Chem.*, 75, 29 (1988).
21. P. Neu, *Doctoral Thesis, Nancy University* (1969).
22. P. Neu, M. Zanne and C. Gleitzer, *J. Solid State Chem.* 36, 205 (1981).
23. Z.C. Kong, L. Eyring and D.J. Smith. *Proc. XIth Int. Conf. on Electron Microscopy, Kyoto*, 1, 833 (1986).
24. I.E. Shimanovich, M.M. Paulyuchenko, B.O. Filono and S.A. Prokudina, *Vest Akad. Nauk SSR. Ser. Khim. Nauk. No. 6*, 61 (1960).
25. I. Ishigaki, S. Yamauchi, J. Mizusaki, K. Fueki, H. Naito and T. Adachi, *J. Solid State Chem.*, 55, 50 (1984).
26. T. Ichida, *J. Solid State Chem.*, 7, 308 (1973).
27. S. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 165 (1965).

III.3. ETUDE DES PHASES $\text{BaFeO}_{2.50 - 2.64}$

à paraître dans le JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY
" NONSTOICHIOMETRY IN BaFeO_{3-y} ($0.35 < y < 0.50$) "

ABSTRACT

The BaFeO_{3-y} ($0.35 < y < 0.50$) system has been investigated by means of electron diffraction and microscopy since contradictory results from X-ray diffraction data have been previously reported. For $0.46 < y < 0.50$, the non-stoichiometry is accommodated through the formation of microdomains. Each of these domains shows a superstructure of the cubic perovskite with either a monoclinic symmetry (as observed by $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) or orthorhombic symmetry typical of a phase of composition $0.44 \leq y \leq 0.46$. When the amount of Fe^{4+} increases ($0.35 < y \leq 0.44$), it is observed a phase mixture of a 6H hexagonal phase and of the previous orthorhombic phase. The limit of pure cubic stacking seems to be $y \approx 0.46$.

INTRODUCTION

A lot of work has been carried out on the BaFeO_{3-y} system (1-10) in order to identify the different phases $\text{BaFe}_{1-\tau}^{3+}\text{Fe}_{3-y}^{4+}\text{O}_{3-y}$ as a function of the anionic deficiency (y). In most cases, these phases were described using only powder X-ray diffraction data (XRD); thus contradictory results were published.

In order to study how the nonstoichiometry is accommodated when the composition varies, we have reinvestigated this system by means of electron diffraction (ED) and microscopy (TEM). Such a study shows that two different hexagonal structural types exist for y values lower than 0.35 (11). For $0.07 \leq y < 0.13$, a 12H-hexagonal type appears (12) isostructural of BaCrO_3 (13) while for $0.20 \leq y \leq 0.25$, a single 6H-type structure is observed (14), isostructural with BaTiO_3 (15). For $0.25 \leq y \leq 0.35$, a phase of average composition $\text{BaFeO}_{2.75}$ intergrows, in a disordered way, with a cubic phase of composition close to $\text{BaFeO}_{2.50}$ (14).

On the other hand, an ED study of $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, i.e. $y = 0.50$, (16) has revealed this phase to have a monoclinic symmetry with unit cell parameters multiple of a cubic perovskite subcell whose values (17), refined using the profile analysis method (18), are $a = 6.969(1) \text{ \AA}$; $b = 11.724(1) \text{ \AA}$; $c = 23.431(5) \text{ \AA}$; $\beta = 98.74(1)^\circ$.

We describe in this paper a study, using ED and TEM, of the BaFeO_{3-y} system in the composition range $0.35 < y < 0.50$.

EXPERIMENTAL

BaFeO_{3-y} samples ($0.35 < y < 0.50$) were prepared from decomposition of a solution of barium and iron nitrates, at 890°C . A material of $\text{BaFeO}_{2.56}$ composition was obtained as described in Ref. 19. Then, an annealing for 48 hours at various temperatures led to the compounds listed in Table I.

Total iron and barium in the samples were determined using chemical analysis and gravimetric method, respectively. In order to know the stoichiometry of each sample, the amount of Fe^{4+} was determined by titration with a $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution after dissolving the samples in 3N HCl with an excess of Mohr's salt.

TABLE I

Obtained materials in the BaFeO_{3-y} system ($0.35 < y < 0.50$) .

T (°C)	Fe^{4+} (%)	Chemical composition
780	28	$\text{BaFeO}_{2.64}$
800	26	$\text{BaFeO}_{2.63}$
850	20	$\text{BaFeO}_{2.60}$
880	16	$\text{BaFeO}_{2.57}$
900	12	$\text{BaFeO}_{2.56}$
950	8	$\text{BaFeO}_{2.54}$
1000	4	$\text{BaFeO}_{2.52}$
1050	$2\delta^*$	$\text{BaFeO}_{2.50+\delta}$

* $\delta \leq 0.01$

Powder X-ray diffraction patterns were performed on a SIEMENS-D500 diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation.

Electron diffraction and microscopy were carried out on a JEOL 200CX electron microscope equipped with a $\pm 30^\circ$ goniometer stage, kindly lent to us by the INPG, Grenoble (France).

RESULTS AND DISCUSSION

The average composition of the samples is shown in Table I: it can be seen that the amount of Fe^{4+} decreases as the annealing temperature increases. As previously mentioned (14), materials in the composition range $\text{BaFeO}_{2.80}$ - $\text{BaFeO}_{2.65}$ have the 6H perovskite structural type (15), all their powder X-ray diffraction (XRD) patterns being similar to that of BaTiO_3 . When the amount of Fe^{4+} decreases, some differences appear in the XRD data. Thus, Fig. 1a and 1b show the diffraction patterns corresponding to the $\text{BaFeO}_{2.64}$ and $\text{BaFeO}_{2.60}$, respectively. First of all, a broadening of the diffraction maxima is

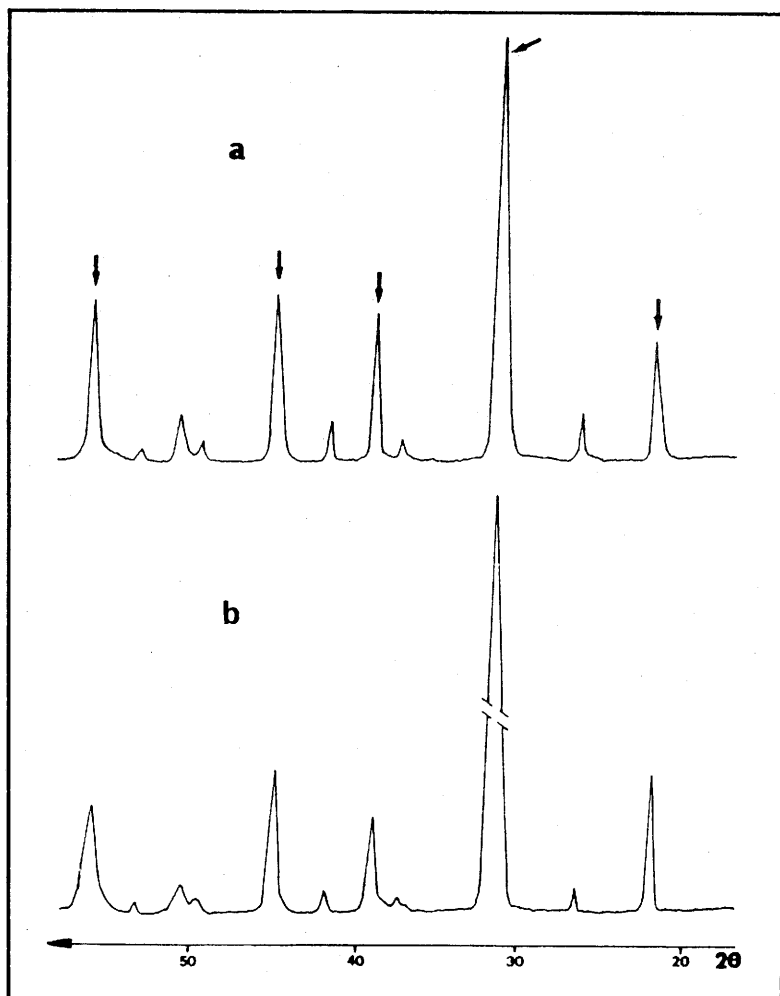


Fig. 1. Powder XRD patterns corresponding to $\text{BaFeO}_{2.64}$ (a) and $\text{BaFeO}_{2.60}$ (b) materials. Reflections corresponding to the pseudocubic perovskite subcell are marked with an arrow.

observed with respect to the 6H phase. On the other hand, an increasing in the relative intensity of the reflexions corresponding to the typical perovskite (marked with an arrow) is observed. Such differences can be more clearly appreciated in Fig. 2. Thus, Fig. 2a and 2b show, respectively, the diffraction patterns corresponding to a 6H hexagonal phase with $\text{BaFeO}_{2.75}$ composition (unit cell parameters: $a = 5.689(6)$, $c = 13.96(1)$ Å) and to a hypothetical cubic perovskite " BaFeO_3 ", with $a = 4$ Å, calculated using the Rietveld method. Fig. 2b shows the experimental pattern of $\text{BaFeO}_{2.60}$ which appears close to that of the cubic phase.

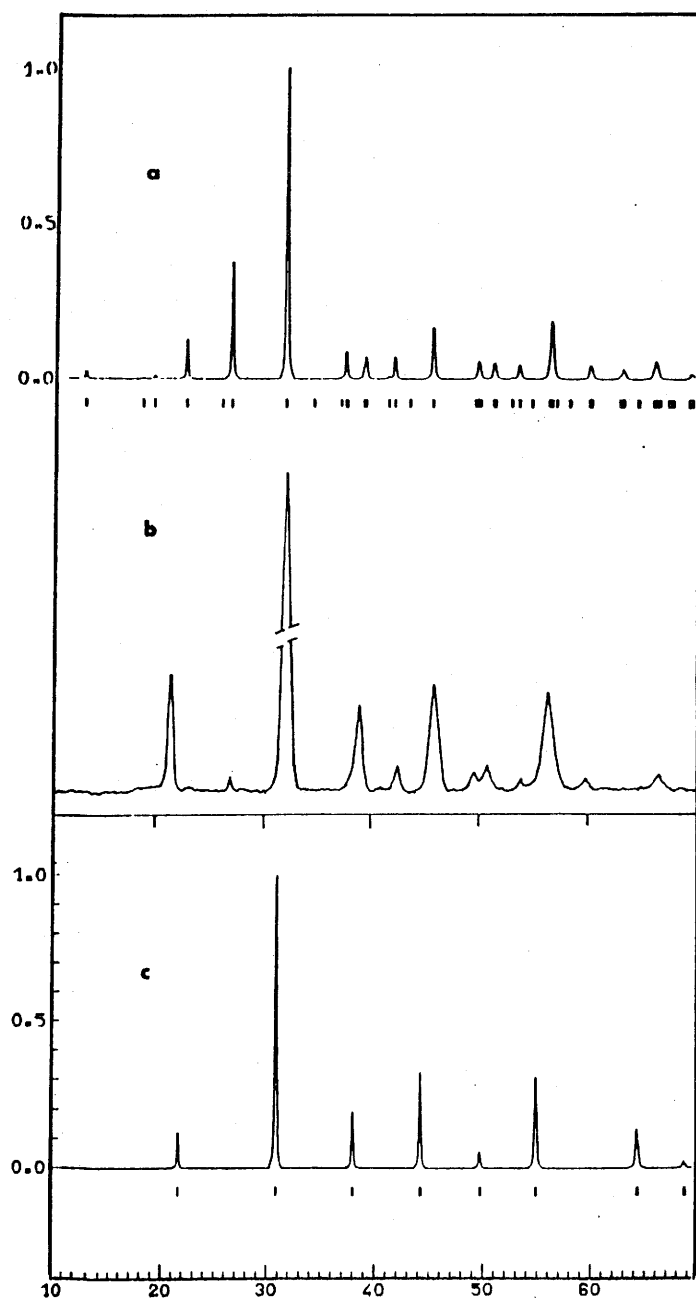


Fig. 2.

a. Powder XRD pattern of 6H $\text{BaFeO}_{2.75}$ calculated using the profile analysis method.

b. Experimental XRD pattern of $\text{BaFeO}_{2.60}$.

c. Powder XRD pattern of a hypothetical cubic perovskite " BaFeO_3 " calculated using the Rietveld method.

In this way, the XRD patterns of both $\text{BaFeO}_{2.64}$ and $\text{BaFeO}_{2.60}$ can be interpreted as due to either the existence of a new hexagonal type with an increasing number of AO_3 layers with a cubic stacking compared to the 6H-type (see the description of these structural types by Katz and Ward (20)), or to a phase mixture between a 6H hexagonal phase and a cubic phase. A study by electron diffraction, that we will discuss further on, is necessary to clarify this point.

In the powder XRD pattern of $\text{BaFeO}_{2.57}$ (Fig. 3a), it can be seen that only very few lines with low relative intensity, characteristic of a hexagonal phase, remain. Broad reflexions could be indexed on the basis of a cubic perovskite phase with a unit cell parameter $a \approx 4.09 \text{ \AA}$.

The pattern of $\text{BaFeO}_{2.56}$ (Fig. 3b) exhibits a splitting of the intense $(110)_c$ peak and weak additional reflections can be observed. This pattern could be indexed with a tetragonal symmetry as previously reported by M. Zanne (10) ($a_t \approx 2a_c$, $c_t \approx 2a_c$, a_c being the cubic perovskite subcell parameter).

The XRD pattern of $\text{BaFeO}_{2.54}$ sample is almost similar to the previous one, the splitting of the line $(110)_c$ being more noticeable.

The pattern of $\text{BaFeO}_{2.52}$ sample is close to the previous one but reflections corresponding to monoclinic $\text{BaFeO}_{2.50}$ can be already detected. This is emphasized in the $\text{BaFeO}_{2.50+\delta}$ XRD pattern (Fig. 3c) which appears very close to that of monoclinic $\text{BaFeO}_{2.50}$ (indicated by arrows in the figure). The peaks are, nevertheless, broadened.

Due to the broadening of the peaks in the $\text{BaFeO}_{2.60}$ - $\text{BaFeO}_{2.50+\delta}$ samples, XRD data do not correctly allow to determine the symmetry. However, since the reflections corresponding to the close hexagonal packing have progressively disappeared it seems that in this composition range the close packing is basically cubic.

In this way, a study using electron diffraction and microscopy

has been achieved.

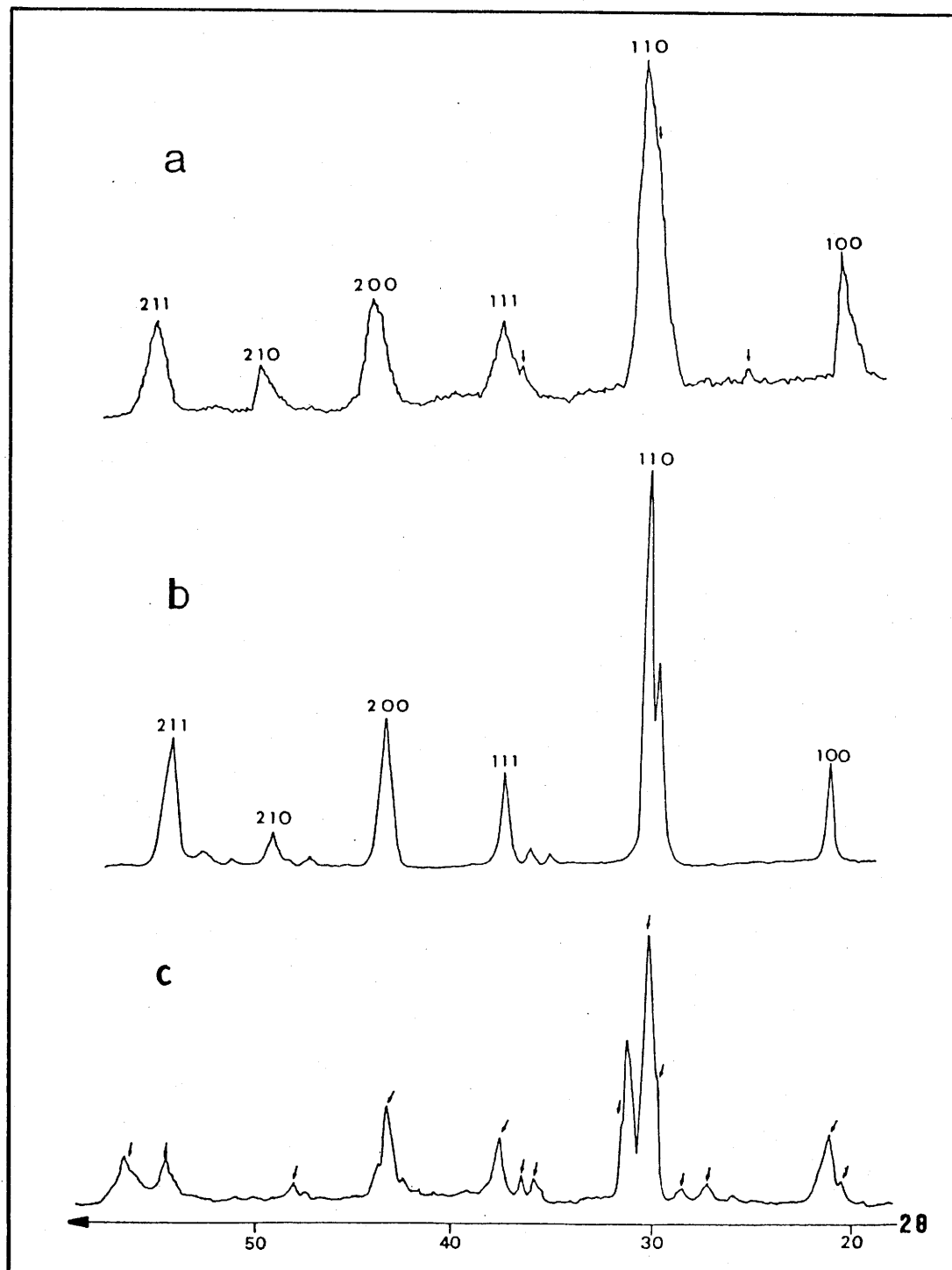


Fig. 3. XRD patterns corresponding to $\text{BaFeO}_{2.57}$ (a), $\text{BaFeO}_{2.56}$ (b) and (c) $\text{BaFeO}_{2.50+\delta}$.

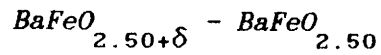


Fig. 4a shows the ED pattern corresponding to the $\text{BaFeO}_{2.52}$ material along the $[1\bar{1}\bar{1}]_c$ zone axis; several sets of diffraction maxima can be observed. The corresponding electron micrograph is given in Fig. 4b. Several domains corresponding to the monoclinic $\text{BaFeO}_{2.50}$ material ($d_{001} = 23.4 \text{ \AA}$) (16) which intergrow with domains of a phase whose interplanar distance is around 10 \AA are seen.

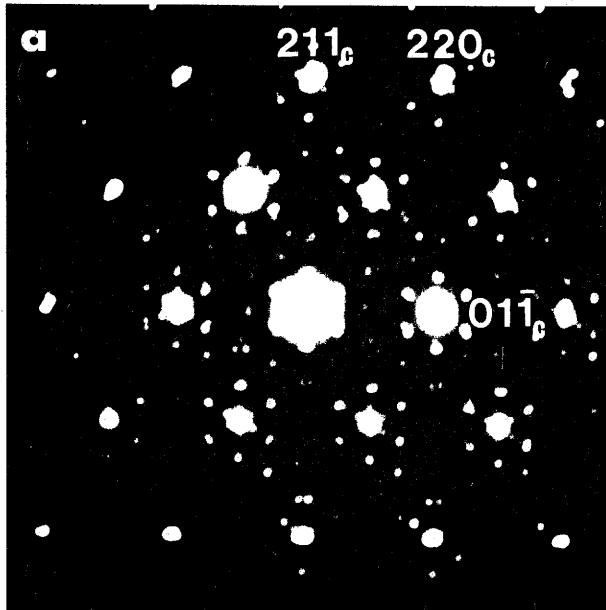
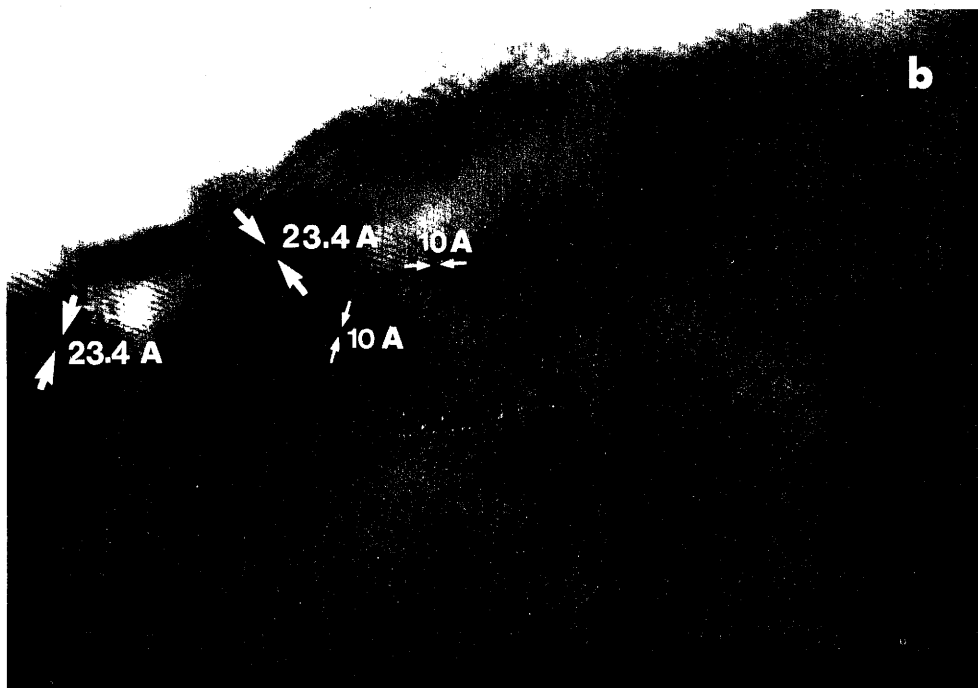


Fig. 4

- a. ED pattern of $\text{BaFeO}_{2.52}$ along the $[1\bar{1}\bar{1}]_c$ zone axis.
- b. Corresponding electron micrograph.



In a previous work (21), we have reported that monoclinic $\text{BaFeO}_{2.50}$ is beam sensitive and suffers a non-reversible phase transition during the observation under the electron beam. The cell parameters of monoclinic $\text{BaFeO}_{2.50}$ are multiple of a perovskite cell ($a_c\sqrt{3}$, $2a_c\sqrt{2}$, $a_c\sqrt{34}$) showing a fourteenfold superlattice along the $(211)_c^*$ direction of the cubic subcell (16). After transformation under the beam, the new phase has an orthorhombic perovskite superlattice with unit cell parameters $a_c\sqrt{3}$, $a_c\sqrt{2}$, $a_c\sqrt{6}$. This phase exhibits a sixfold superlattice along the $(211)_c^*$ and equivalent directions leading to a microdomain texture (21).

According to that, and on the basis of the domain texture observed in Fig. 4b, the ED pattern of Fig. 4a can be interpreted as the superposition of three types of diffraction maxima:

- 1. Very strong spots corresponding to a cubic perovskite type substructure along the $[1\bar{1}\bar{1}]_c$ zone axis.
- 2. Another set of maxima which can be interpreted as a superposition of three domains of monoclinic $\text{BaFeO}_{2.50}$, as schematically represented in Fig. 5, along the $[100]_m$ zone axis (subindex m refers to the monoclinic cell), showing a fourteenfold superlattice along $(211)_c^*$ and equivalent directions.
- 3. A series of maxima corresponding to three domains of the previously quoted orthorhombic phase, as schematically shown in Fig. 6, where a sixfold superlattice along $(211)_c^*$ and equivalent directions is seen.

This microdomain texture formed by the simultaneous presence of domains of the monoclinic phase and of the orthorhombic phase, leads to XRD patterns with broadened lines as previously described. The presence of both phases seems to be detected in these spectra since the relative intensities of the peaks change with the composition; pure monoclinic phase is only obtained for $\text{BaFeO}_{2.50}$ (16).

In a previous work (21), we have reported that monoclinic $\text{BaFeO}_{2.50}$ is beam sensitive and suffers a non-reversible phase transition during the observation under the electron beam. The cell parameters of monoclinic $\text{BaFeO}_{2.50}$ are multiple of a perovskite cell ($a_c\sqrt{3}$, $2a_c\sqrt{2}$, $a_c\sqrt{34}$) showing a fourteenfold superlattice along the $(211)_c^*$ direction of the cubic subcell (16). After transformation under the beam, the new phase has an orthorhombic perovskite superlattice with unit cell parameters $a_c\sqrt{3}$, $a_c\sqrt{2}$, $a_c\sqrt{6}$. This phase exhibits a sixfold superlattice along the $(211)_c^*$ and equivalent directions leading to a microdomain texture (21).

According to that, and on the basis of the domain texture observed in Fig. 4b, the ED pattern of Fig. 4a can be interpreted as the superposition of three types of diffraction maxima:

- 1. Very strong spots corresponding to a cubic perovskite type substructure along the $[1\bar{1}1]_c$ zone axis.
- 2. Another set of maxima which can be interpreted as a superposition of three domains of monoclinic $\text{BaFeO}_{2.50}$, as schematically represented in Fig. 5, along the $[100]_m$ zone axis (subindex m refers to the monoclinic cell), showing a fourteenfold superlattice along $(211)_c^*$ and equivalent directions.
- 3. A series of maxima corresponding to three domains of the previously quoted orthorhombic phase, as schematically shown in Fig. 6, where a sixfold superlattice along $(211)_c^*$ and equivalent directions is seen.

This microdomain texture formed by the simultaneous presence of domains of the monoclinic phase and of the orthorhombic phase, leads to XRD patterns with broadened lines as previously described. The presence of both phases seems to be detected in these spectra since the relative intensities of the peaks change with the composition; pure monoclinic phase is only obtained for $\text{BaFeO}_{2.50}$ (16).

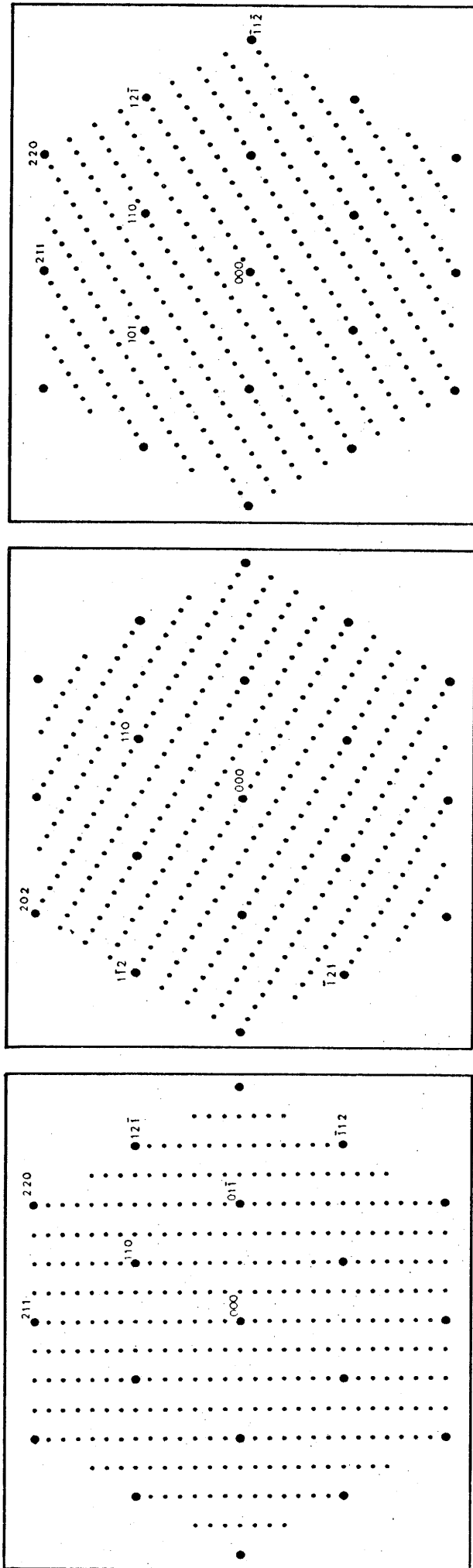


Fig. 5. Schematic representation of the ED patterns corresponding to the three domains of monoclinic $\text{BaFeO}_{2.50}$ following the (a) \bar{g}_{211c} , (b) \bar{g}_{112c} and (c) \bar{g}_{121c} directions.

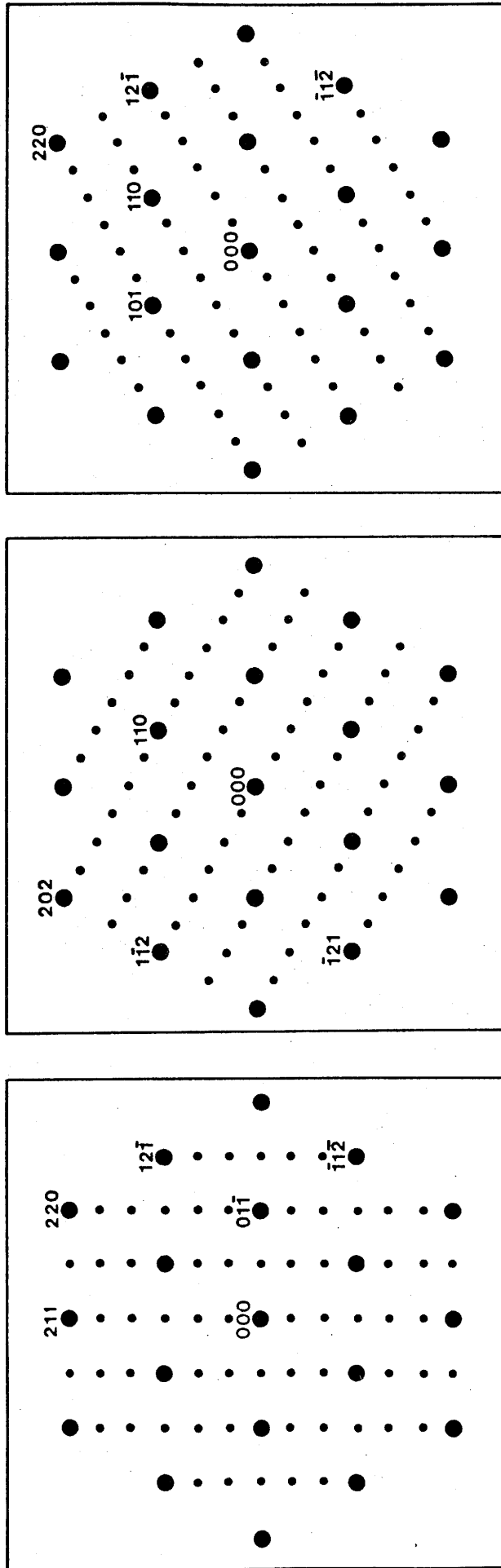
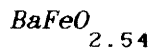


Fig. 6. Schematic representation of the ED patterns corresponding to the three domains of orthorhombic $\text{BaFeO}_{2.50}$ following the (a) \bar{g}_{211c} (b) \bar{g}_{112c} and (c) \bar{g}_{121c} directions.



Increasing the amount of Fe^{4+} the monoclinic phase disappears, as it can be seen in the ED pattern along $[1\bar{1}\bar{1}]_c$ of $\text{BaFeO}_{2.54}$ (Fig. 7a). All the spots can be indexed according to the three domains of the orthorhombic phase. The corresponding electron micrograph (Fig. 7b) shows only the three domains of the orthorhombic phase at angles of 60° according to the observed fringes, which are along the \bar{g}_{211c} , $\bar{g}_{12\bar{1}c}$ and $\bar{g}_{1\bar{1}2c}$ directions.

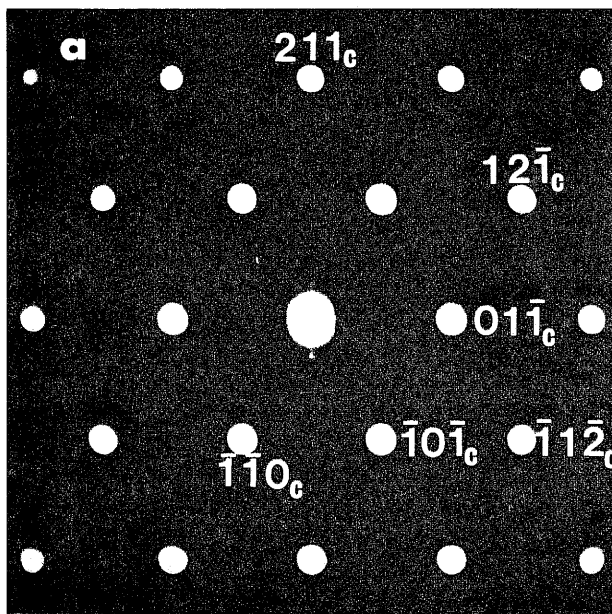
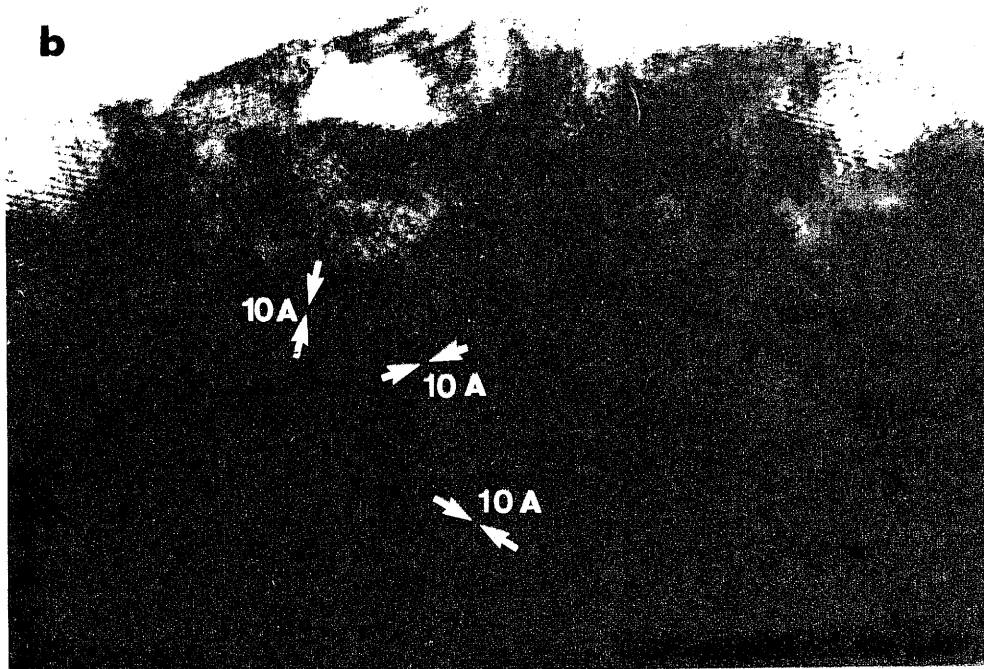


Fig. 7

a. ED pattern of the $\text{BaFeO}_{2.54}$ material along the $[1\bar{1}\bar{1}]_c$ zone axis. Only weak superstructures spots of the orthorhombic phase are visible.

b. Corresponding electron micrograph showing three sets of domains in which interplanar distances of 10 Å are seen.



By tilting around the $(211)_c^*$ axis, the electron diffraction pattern along the $[01\bar{1}]_c$ zone axis is obtained (Fig. 8a). No more than one domain is observed since in this projection, as schematically represented in Fig. 8b, only the sixfold superlattice along the $(211)_c^*$ direction is seen.

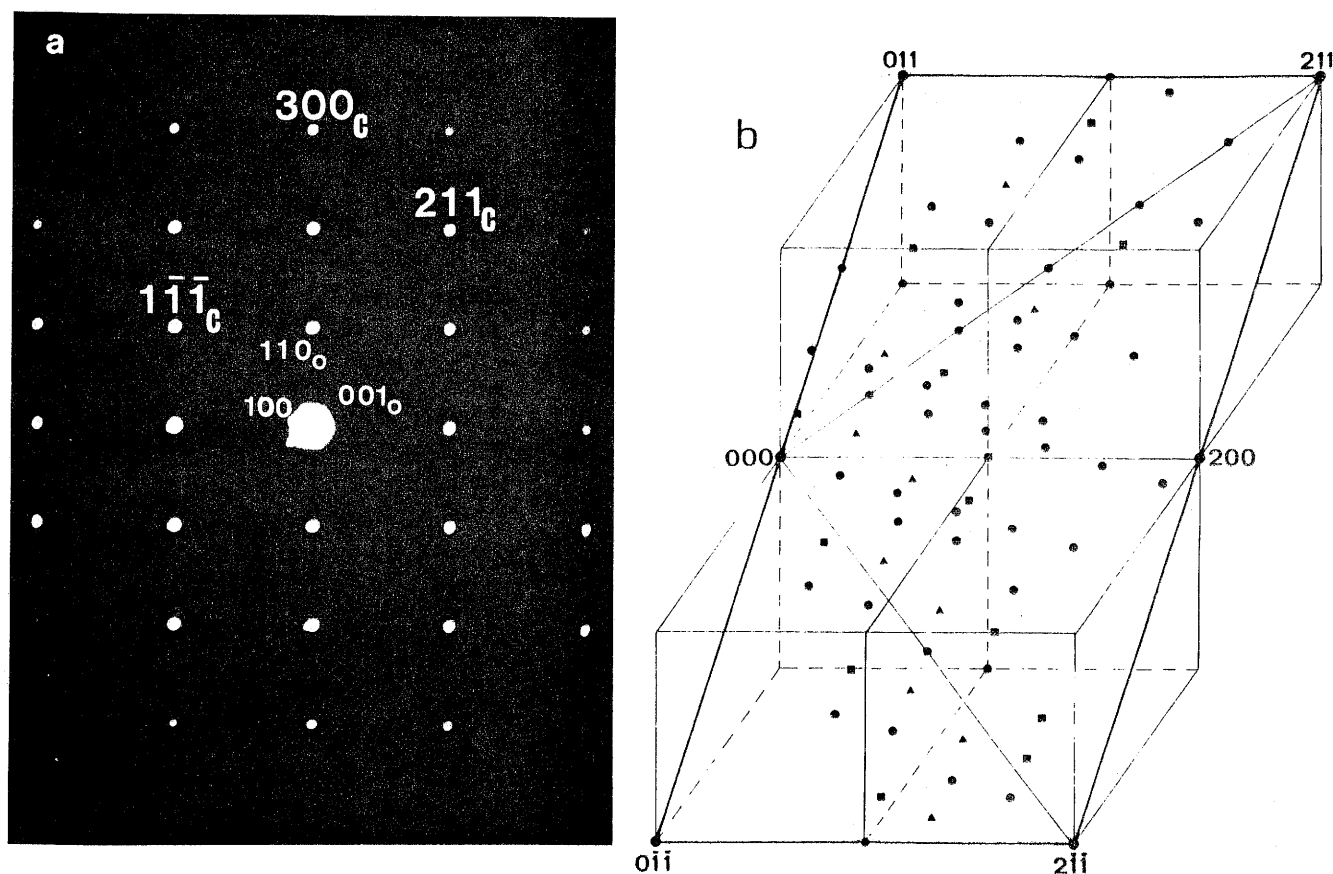


Fig. 8 a. ED pattern of $\text{BaFeO}_{2.54}$ along the $[01\bar{1}]_c$ zone axis. Very weak superstructure spots are seen along the $(211)_c^*$ direction. b. Schematic representation of the $(01\bar{1})_c$ reciprocal plane.

In agreement with ED results, XRD pattern of $\text{BaFeO}_{2.54}$ is likely characteristic of the orthorhombic phase. Due to the observed domain texture, the diffraction peaks corresponding to the cubic sublattice are broadened and even splitted and additional weak peaks appear. This pattern can be indeed indexed with the orthorhombic cell parameters determined by ED data ($a \approx 7 \text{ \AA}$, $b \approx 5.7 \text{ \AA}$ and $c \approx 10 \text{ \AA}$) but refinement is not worthwhile as cell parameters are large and peaks little resolved as a consequence of the domain texture.

At this point it is worth mentioning that other perovskite-related ferrites (22-26) showing a domain texture gave also XRD patterns formed by relatively broad peaks indexable with a cubic perovskite-type unit cell, the real superstructure cell being determined only by electron diffraction. The formation of this type of crystals is due to a random distribution of structural entities; due to the basic cubic symmetry of the perovskite sublattice, this can happen in any of the three directions of the space.

When $\text{BaFeO}_{2.54}$ material is left for a few minutes under the electron beam a progressive decreasing of the superstructure spots is observed. Fig. 9a shows the ED pattern along the $[1\bar{1}\bar{1}]_c$ in the course of the transformation and Fig.9b the same projection after complete transformation. Only the diffraction maxima corresponding to the cubic subcell remain. It is reasonable to think that the position of heavy atoms such as barium and iron remain almost unchanged. After transformation under the electron beam, oxygen vacancies are likely distributed at random within the crystal and vacancy ordering of the orthorhombic phase has disappeared. Both phenomena give obviously cubic ED pattern.

In a previous work it has been shown that $\text{Ca}_{2/3}\text{LaFeO}_{3/8+z}$ reduces under the electron beam into two perovskite-related line-phases, $\text{Ca}_{2/5}\text{FeO}_{3/2}$ and LaFeO_3 , which, under these conditions, appear to be thermodynamically more stable (25). In such a process, the elimination of oxygen is accompanied by the simultaneous diffusion of calcium and lanthanum ions, which according to diffusion data move somewhat faster

than Fe ions (27,28). In $\text{BaFeO}_{2.54}$ only diffusion of oxygen ions must occur, as it is difficult to determine if a reduction process takes place since none ordered material is obtained.

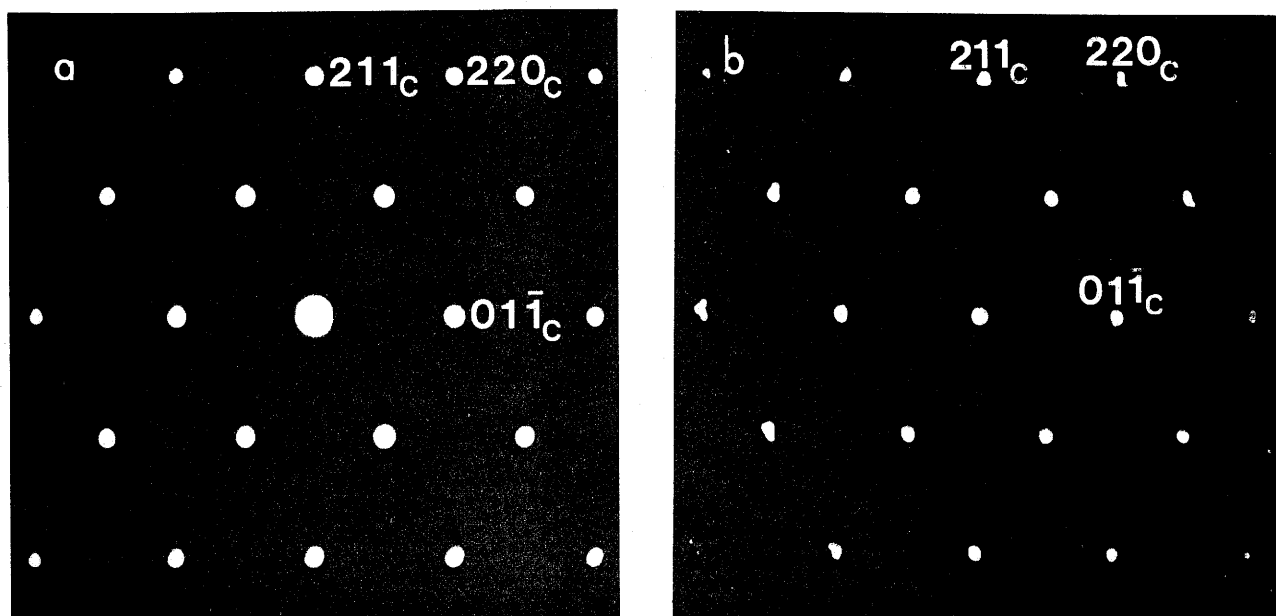
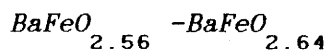


Fig. 9 ED pattern of $\text{BaFeO}_{2.54}$ along $[1\bar{1}\bar{1}]_c$ (a) at the beginning of the transformation under the electron beam and (b) after complete transformation.



Two types of crystals are observed in the $\text{BaFeO}_{2.56}$ material. The first one, which is by far the most abundant, shows ED patterns and micrographs similar to those previously described for the $\text{BaFeO}_{2.54}$. The second type are of the 6H structural type. The amount of this phase is so small that it cannot be observed by X-ray diffraction. It is worth recalling that this XRD pattern, indexed on the basis of a tetragonal phase by M. Zanne (10), corresponds in fact to the orthorhombic phase.

A similar situation is observed in $\text{BaFeO}_{2.57}$, $\text{BaFeO}_{2.60}$ and $\text{BaFeO}_{2.64}$ samples; the amount of the 6H phase gradually increases with the Fe^{4+} content. As mentioned above, this is reflected in the corresponding XRD patterns characteristic of a two phase composition range.

Conclusion

According to these results, the $0.35 < y < 0.50$ composition range can be divided in to three domains :

- $0.35 < y \leq 0.44$: a phase mixture of the 6H hexagonal phase and of $\text{BaFeO}_{2.65-2.56}$ the orthorhombic phase with a microdomain texture.
- $0.44 < y \leq 0.46$: a phase of orthorhombic symmetry in which the $\text{BaFeO}_{2.56-2.54}$ nonstoichiometry is accommodated through the formation of microdomain.
- $0.46 < y < 0.50$: a phase showing the intergrowth of six type of $\text{BaFeO}_{2.54-2.50+\delta}$ domains : three corresponding to monoclinic $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and three to the previous orthorhombic phase.

It should be pointed out that the orthorhombic phase only exists in a very narrow composition range, 8 to 12% Fe^{4+} ($0.44 \leq y < 0.46$).

In a previous work (19), we have shown that the limit of composition of pure hexagonal phases was $\text{BaFeO}_{2.65}$ (30% Fe^{4+}). We should note that for lower Fe^{4+} content, no other structural type intermediate between the 6H and 3C seems to appear. We really think that either the orthorhombic phase or the monoclinic phase have close cubic packing, but vacancy ordering in these phases is obviously different and still unknown.

REFERENCES

1. J. Frankuchen, R. Ward and H. Erchark, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2805 (1946).
2. W. Malinofsky and H. Kedesdey, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3090 (1954).
3. S.W. Debyshire, A.C. Fraker and H. Staldermaier, *Acta Crystallogr.*, **14**, 1293 (1961).
4. H.J. Van Hook, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3786 (1965).
5. J.B. MacChesney, J.F. Potter, R.C. Sherwood and H.J. Williams, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3317 (1965).
6. S. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 600 (1966).
7. S. Mori, *J. Phys. Soc. Japon*, **28**, 44 (1970).
8. T. Negas and R. Roth, *J. Res. N.B.S.* **73A**, 4, 425 (1969).
9. B.E. Gushe, J. Frankuchen and R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5601 (1971).
10. M. Zanne, Ph D Thesis, University of Nancy (1973).
11. M. Vallet-Regi, M. Parras, J.M. Gonzalez-Calbet and J.C. Grenier, *Proceeding of the Fifth International Conference on Ferrites, Bombay, (India) (1989)*.
12. M. Parras, M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, J.C. Grenier, P. Hagemuller and J.R. Carvajal, *J. Eur. Inorg. Chem.*, 1989 (submitted).
13. B.L. Chamberland, *Inorg. Chem.*, **8**, 286 (1968).
14. M. Parras, M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, and J.C. Grenier, *J. Solid State Chem.*, 1989 (submitted)
15. R.D. Burbank and H.T. Evans, *Acta Crystallogr.*, **1**, 330 (1948).
16. M. Parras, M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, M.A. Alario-Franco, J.C. Grenier and P. Hagemuller, *Mat. Res. Bull.*, **22**, 1413 (1987).
17. M. Parras, Ph D Thesis, University of Madrid , 1988.
18. H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **22**, 151 (1967).
19. J.C. Grenier, A. Wattiaux, M. Pouchard, P. Hagemuller, M. Parras, M. Vallet, J.M. Gonzalez-Calbet and M. Alario, *J. Solid State Chem.*, **80**, 6 (1989).
20. L. Katz and R. Ward, *Inorg. Chem.*, **3**(2), 205 (1964).

21. J.M. Gonzalez-Calbet, M. Parras, M. Vallet-Regi, and J.C. Grenier, J. Solid State Chem., 1989 (in the press).
22. M. Alario-Franco, M.J.R. Henche, M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet J.C. Grenier, A. Wattiaux and P. Hagemuller, J. Solid State Chem., 46, 23 (1983).
23. M.A. Alario-Franco, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi and J.C. Grenier, J. Solid State Chem., 49, 219 (1983).
24. M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, J. Verde and M.A. Alario-Franco, J. Solid State Chem.;, 57, 197 (1985).
25. J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi and M.A. Alario-Franco, J. Solid State Chem., 60, 320 (1985).
26. J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, J. Alonso, J.R. Carvajal and J. Fontcuberta, J. Solid State Chem., (1989) in the press.
27. I.E. Shimanovich, M.M. Paulyuchenko, B.O. Filonov and S.A. Prokudina Vesti Akad. Navuk B SSR, Ser. Khim. Navak, No 6, 61 (1969).
28. T. Ishigaki, S. Yamauchi, J. Mizusaki, K. Fueki, H. Naito and T. Adachi, J. Solid State Chem., 55, 50 (1984).
29. V.H. Goldschmidt "Geochemische Verteilungs Gesetze der Elements VII-VIII" (1927-28).
30. R.D. Shannon and C.T. Prewitt, Acta Crystallogr., B25, 925 (1969).

III.4. ETUDE DE LA PHASE DE SYMETRIE HEXAGONALE TYPE 6H

III.4.1. OXYGEN VACANCY DISTRIBUTION IN 6H BaFeO_{3-y} ($0.20 < y \leq 0.35$)

acceptée dans le JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY

ABSTRACT

An electron diffraction and microscopy study in the BaFeO_{3-y} ($0.25 \leq y \leq 0.35$) system has been performed. For $0.25 \leq y \leq 0.3$ values a phase of average composition $\text{BaFeO}_{2.75}$ intergrows, in a disordered way with a cubic type phase of composition close to $\text{BaFeO}_{2.50}$. For $0.20 \leq y < 0.25$ only a single 6H-type structure is observed. On the basis of these results and of a previous Mössbauer resonance study several models of vacancy ordering are discussed.

INTRODUCTION

AMO_3 perovskites are usually described as a stacking sequence of AO_3 layers, M cations occupying a fraction of the octahedral holes. If the packing is close cubic, a cubic perovskite is obtained and only three layers are necessary to describe the unit cell so-called ccc sequence. For a hexagonal close packing the $BaNiO_3$ structural type is obtained (1), only two layers being necessary to complete the unit cell (hhh sequence). Between both terms, several phases can be described (2,3). Thus the 6H structural type characteristic of $BaTiO_3$ (4) is formed by a sequence hcchcc of AO_3 layers, i.e., two octahedra sharing faces linked by octahedra sharing corners.

In the $BaFeO_{3-y}$ system, the 6H-type is, as previously reported (5,6), stable in a wide composition range. We have observed that, according to the method of preparation, materials between $BaFeO_{2.80}$ and $BaFeO_{2.65}$ show this structural type, all their powder X-ray diffraction data being similar to that of $BaTiO_3$.

We describe in this paper a study of the $BaFeO_{3-y}$ system by electron diffraction and microscopy which allows to establish the relationship between the 6H structural type and the AMO_3 cubic perovskite. These results and those obtained by Mössbauer spectroscopy (7) lead to propose several models for describing the vacancy accommodation as a function of the coordination of Fe atoms.

EXPERIMENTAL

Samples were prepared either by solid state reaction from BaO_2 and $\alpha-Fe_2O_3$ or from the decomposition of a solution of barium and iron nitrates solution (8). In both cases, the starting materials were heated at $890^\circ C$, a material with $BaFeO_{2.56}$ composition being obtained. Then, several annealings were performed; the obtained materials are listed in Table I.

Table I

Obtained materials in the BaFeO_{3-y} system ($0.20 < y \leq 0.35$)

T(°C)	Fe ⁴⁺ (%)	Composition
650	56	BaFeO _{2.78}
680	50	BaFeO _{2.75}
700	46	BaFeO _{2.73}
750	38	BaFeO _{2.69}
780	30	BaFeO _{2.65}

The chemical composition has been obtained by determining the iron oxidation state with a $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution after dissolving the sample in 3 HCl with an excess of Mohr salt.

Electron diffraction and microscopy have been performed on a JEOL 200 CX electron microscope fitted with a double tilting goniometer stage kindly lent to us by the INPG (Saint Martin d'Heres, France).

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 shows the electron diffraction pattern of $\text{BaFeO}_{2.75}$ along the $[010]_h$ zone axis which is parallel to the $[01\bar{1}]_c$ projection of the cubic perovskite sublattice. The electron diffraction pattern of the same sample corresponding to the $[001]_h // [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_c$ zone axis is shown in Fig. 2 (Subindexes h and c refer to hexagonal and cubic type unit cells, respectively). A sixfold superlattice along the $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_c^*$ and two threefold superlattices along the $[211]_c^*$ and $[12\bar{1}]_c^*$ are seen.

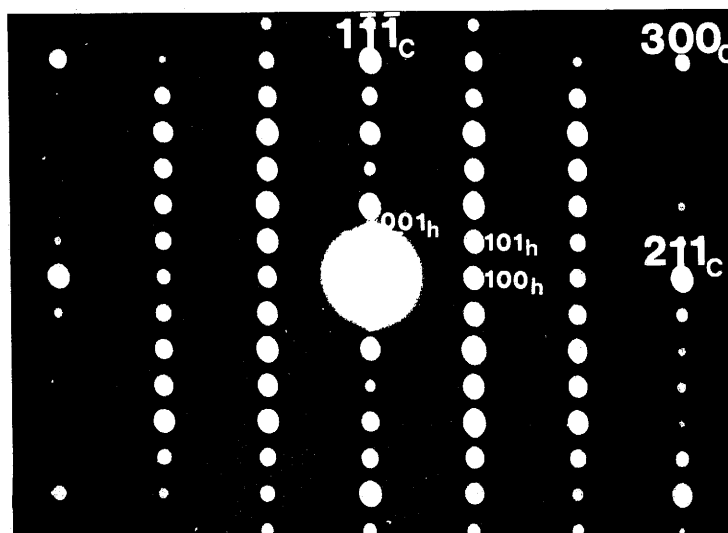


Fig. 1. Electron diffraction pattern of $\text{BaFeO}_{2.75}$ along the $[010]_h // [01\bar{1}]_c$ zone axis.

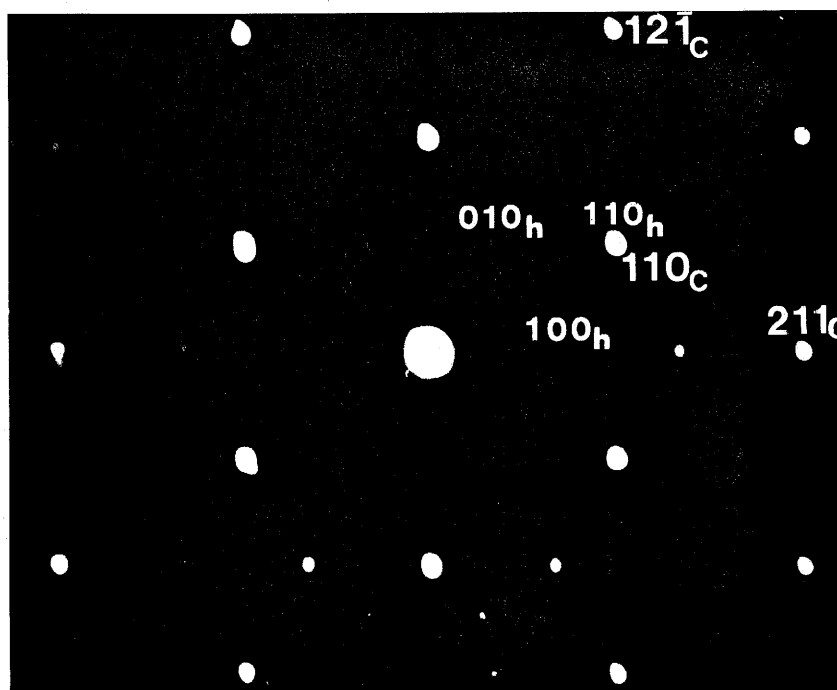


Fig. 2. Electron diffraction pattern of $\text{BaFeO}_{2.75}$ corresponding to the $[001] // [1\bar{1}\bar{1}]$ zone axis.

From these results the following relationship between the pseudocubic reciprocal subcell and the 6H hexagonal type reciprocal cell can be established :

$$\begin{aligned} a_h^* &= 1/3 [211]_c^* \\ b_h^* &= 1/3 [12\bar{1}]_c^* \\ c_h^* &= 1/6 [1\bar{1}\bar{1}]_c^* \end{aligned} \quad \begin{matrix} M \\ \left[\begin{matrix} a \\ b \\ c \end{matrix} \right]_h^* = \left[\begin{matrix} 2/3 & 1/3 & 1/3 \\ 1/3 & 2/3 & \bar{1}/3 \\ 1/6 & \bar{1}/6 & \bar{1}/6 \end{matrix} \right] \left[\begin{matrix} a \\ b \\ c \end{matrix} \right]_c^* \end{matrix} \quad [1]$$

As it is well known if $[a]_h^* = M [a]_c^*$ the relationship between both direct cells is expressed by $[a]_h = ([M]^{-1})^t [a]_c$, which, according to eq. [1], is :

$$\left[\begin{matrix} a \\ b \\ c \end{matrix} \right]_h = \left[\begin{matrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 2 & \bar{2} & \bar{2} \end{matrix} \right] \left[\begin{matrix} a \\ b \\ c \end{matrix} \right]_c \quad [2]$$

From these results a relationship between both cubic and hexagonal structural parameters can be obtained :

$$\begin{aligned} \bar{a}_h &= \bar{a}_c + \bar{c}_c ; & a_h &= \sqrt{2} a_c \\ \bar{b}_h &= \bar{b}_c - \bar{c}_c ; & b_h &= \sqrt{2} a_c \\ \bar{c}_h &= 2\bar{a}_c - 2\bar{b}_c - 2\bar{c}_c ; & c_h &= 2\sqrt{3} a_c \end{aligned}$$

Fig. 3a schematizes the relationship between the cubic and the hexagonal reciprocal cells while Fig. 3b shows such a relation between both direct cells.

Fig. 4a shows the hexagonal cell structural model along $[110]_h$. It can be observed that, following the c axis, couples of octahedra sharing faces and tilted 180° with respect to the next octahedra couple, are separated by a cubic layer, i.e., an octahedron sharing vertices. This sequence justifies the sixfold superlattice along this direction.

On the other hand $[211]_c$ and $[12\bar{1}]_c$ are equivalent to the $[100]_h$ and $[010]_h$ directions. As a consequence of the octahedra relative disposition schematically represented in Fig. 4b, a threefold superlattice with respect to the cubic cell appears in both directions.

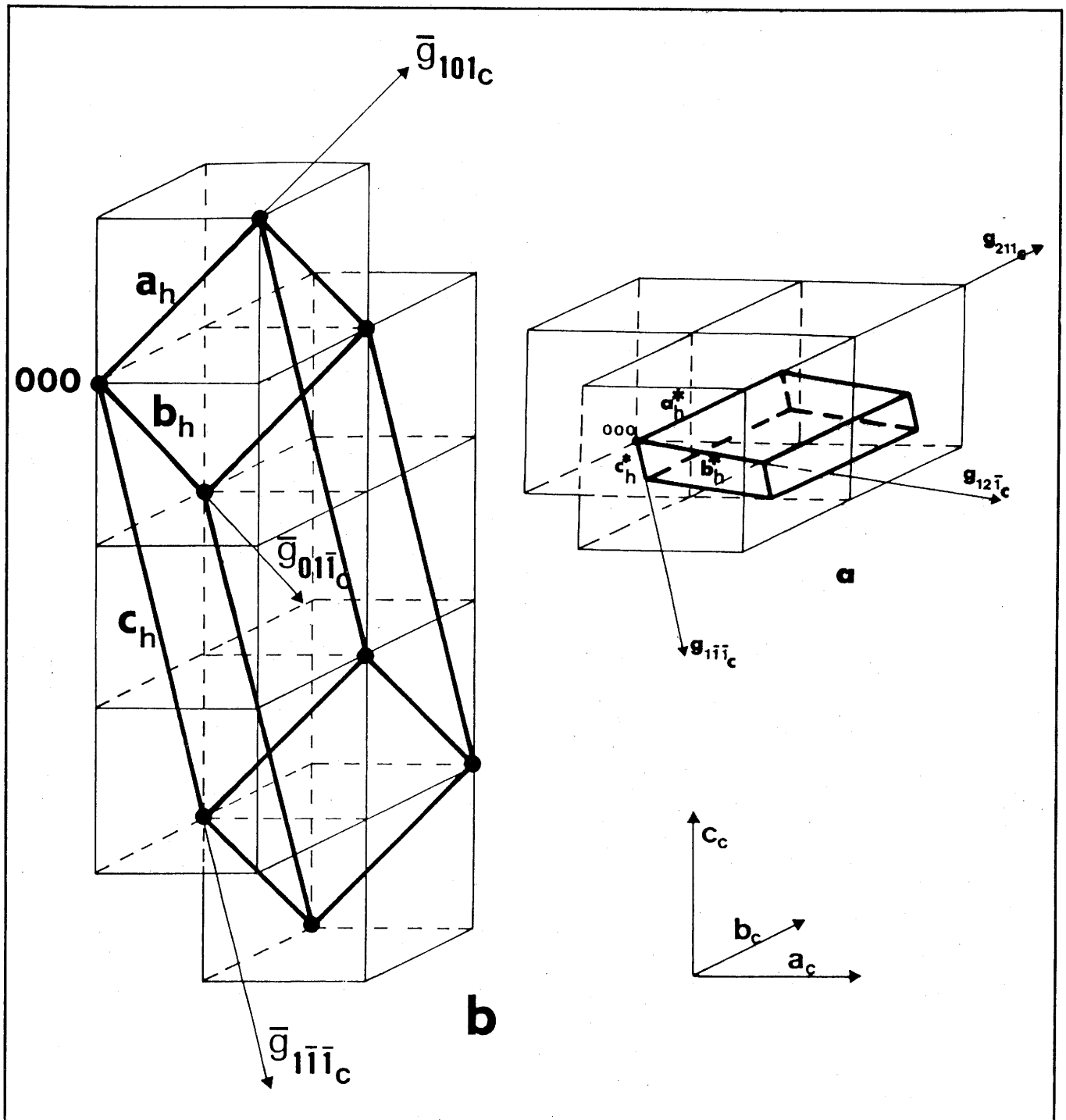


Fig. 3 a. Schematic representation of the 6H-type reciprocal lattice showing their relative orientation with respect to the cubic perovskite reciprocal cell.

b. Schematic representation of both hexagonal and cubic direct cell.

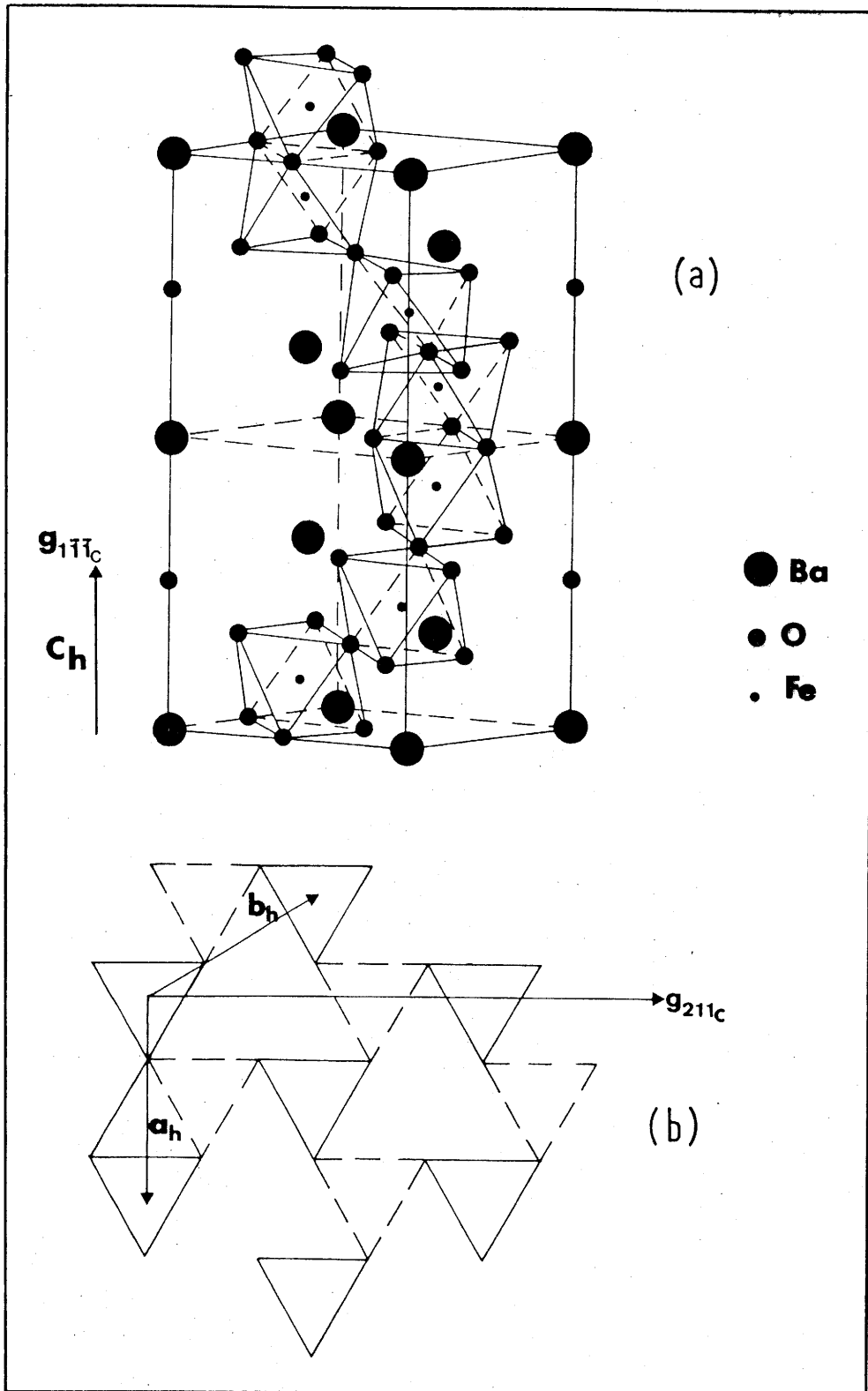


Fig. 4 a. Structural model of the 6H-type phase.

b. Schematic representation of the (ab) plane corresponding to the 6H structural type.

As we have previously mentioned, powder X-ray diffraction patterns of materials in the $\text{BaFeO}_{2.80}$ - $\text{BaFeO}_{2.65}$ composition range were similar and identical to that shown by BaTiO_3 . Even the electron diffraction patterns of this stoichiometric compound are identical to those observed for $\text{BaFeO}_{2.75}$ (8.3% of vacancies). Fig. 5a and 5b show the electron diffraction patterns along $[010]_h$ and corresponding micrographs for $\text{BaFeO}_{2.75}$ and BaTiO_3 , respectively.

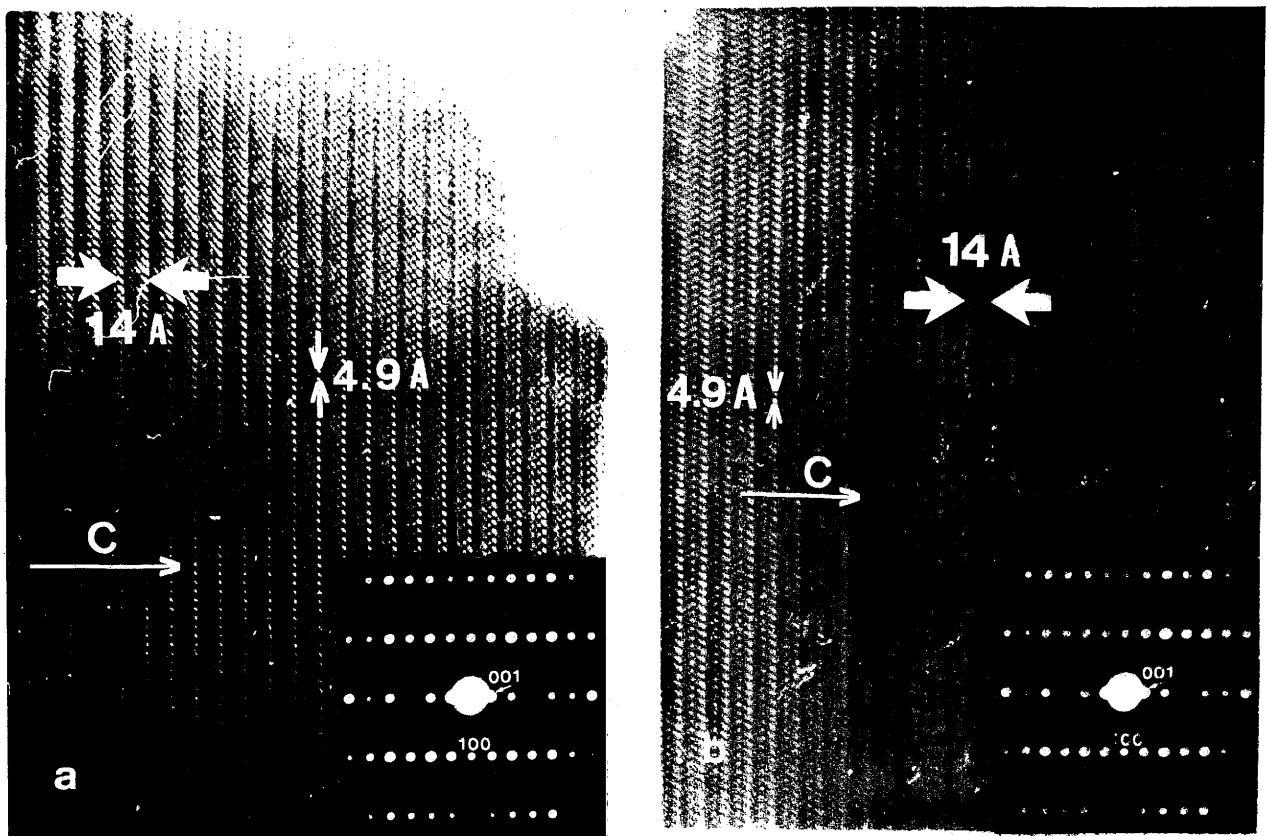


Fig. 5 a. Electron micrograph and corresponding electron diffraction pattern of $\text{BaFeO}_{2.75}$ along the $[010]_h$ zone axis.
b. Idem for BaTiO_3 .

However, when the Fe^{4+} amount decreases, some differences appear. Fig 6 shows the structure image corresponding to $\text{BaFeO}_{2.70}$ along $[010]_h$. It can be observed that $\text{BaFeO}_{2.75}$ is apparently ordered while $\text{BaFeO}_{2.70}$ shows stacking faults along the c_h axis which are marked by an arrow. In these areas, d-spacings of 4\AA making 45° with the $(001)_h$ planes are observed, which can be attributed to a cubic sublattice. Both samples have been annealed following an identical path (8), suggesting that the differences observed can be related to their different composition. If this is true, and we assume that the composition in the ordered phase is close to $\text{BaFeO}_{2.75}$, the composition in the arrowed domains must correspond to a lower oxygen content leading to a composition of $\text{BaFeO}_{2.70}$. These results seem to indicate that when the Fe^{4+} amount decreases, the AO_3 packing changes from hexagonal to cubic, since the Goldschmidt factor decreases (9) due to the increasing of the atomic radius of M cations.

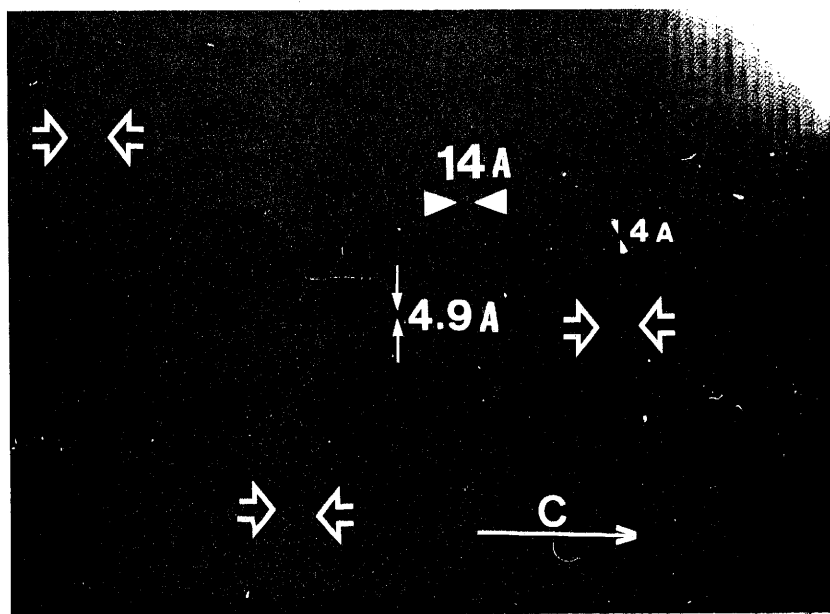


Fig. 6. Electron microscopic image of $\text{BaFeO}_{2.70}$ showing a disordered intergrowth of $\text{BaFeO}_{2.75}$ with a cubic phase.

In a previous study (7), the interpretation of the Mössbauer spectrum obtained for a composition close to $\text{BaFeO}_{2.75}$ (7), had led to the following ideal cationic distribution :

- 50% of high spin Fe^{4+} in [V] coordination
- 50% of Fe^{3+} in [VI] coordination
- No tetrahedral coordination was detected.

The ensemble of results obtained by electron diffraction and microscopy and Mössbauer spectroscopy allows to propose the following conclusions :

-The phase without extended defects shows a chemical composition close to $\text{BaFeO}_{2.75}$ with 50% Fe^{4+} in [V] coordination and 50% Fe^{3+} in octahedral sites.

-No differences are observed by electron diffraction between $\text{BaFeO}_{2.75}$ and BaTiO_3 , suggesting that vacancies are either at random or ordered in such a manner that a 6H-type cell is maintained.

In order to keep a 6H-type unit cell for the $\text{BaFeO}_{2.75}$ composition without formation of a superlattice due to oxygen vacancy ordering, two solutions can be imagined :

1. To choose a sequence that yields to obtain the same 6H-type cell (hcchcch) in such a way that the oxygen composition in the h planes (and in the c planes) is different.

h	AO_{3-x}	This leads to several solutions ($0 \leq x \leq 0.25$) supposing in every case a disorder of the vacancies in the (ab) planes. The only restriction is that the partial ordering cannot result in the formation of tetrahedra.
c	$\text{AO}_{2.5+x}$	
c	AO_{3-x}	
h	$\text{AO}_{2.5+x}$	
c	AO_{3-x}	
c	$\text{AO}_{2.5+x}$	
h	AO_{3-x}	

Among these possibilities, it is interesting to consider more carefully one particular case. When $x=0$, the anionic distribution in the AO_3 layers is as follows:

<p>h AO_3 c $\text{AO}_{2.5}$ c AO_3 h $\text{AO}_{2.5}$ c AO_3 c $\text{AO}_{2.5}$ h AO_3</p>	<p>In this case, we could suppose that oxygen vacancies are either distributed at random in the $\text{AO}_{2.75}$ layers, as shown in Fig. 7a, or ordered, as schematized in Fig. 7b, inducing an orthorhombic superlattice in the (ab) hexagonal plane. This ordering leads to a unit cell with two parameters that are parallel to the b and c hexagonal axes and the third one, perpendicular to them, would follow the $[210]_h$ direction.</p>
---	--

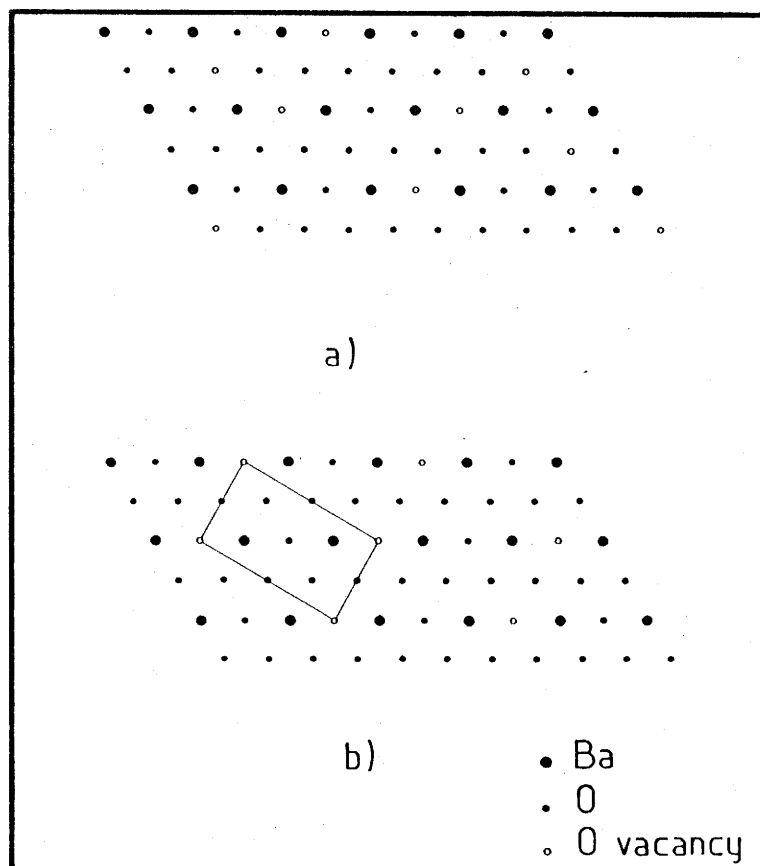


Fig. 7. Schematic representation of an $\text{AO}_{2.50}$ layer showing :
a. Anionic distribution at random.
b. Ordering of the oxygen vacancies. The orthorhombic cell resulting is outlined.

If we represent schematically the patterns of Figs. 1 and 2, all the spots can be indexed on the basis of an orthorhombic cell (Fig 8a and b) in such a way that if we consider the extinctions shown in both figures, no differences can be detected between the patterns of this new phase and of that corresponding to the previous 6H type cell. Besides, only reflections (hkl) when $(h+k)=2n$ appear in the electron diffraction pattern corresponding to the $[01\bar{1}]_h // [011]_o$ zone axis (Fig 9a) which is schematized in Fig.9b (Subindex o refers to the orthorhombic cell). According to these extinctions C222, Cmm and Cmm2 space groups are possible (10).

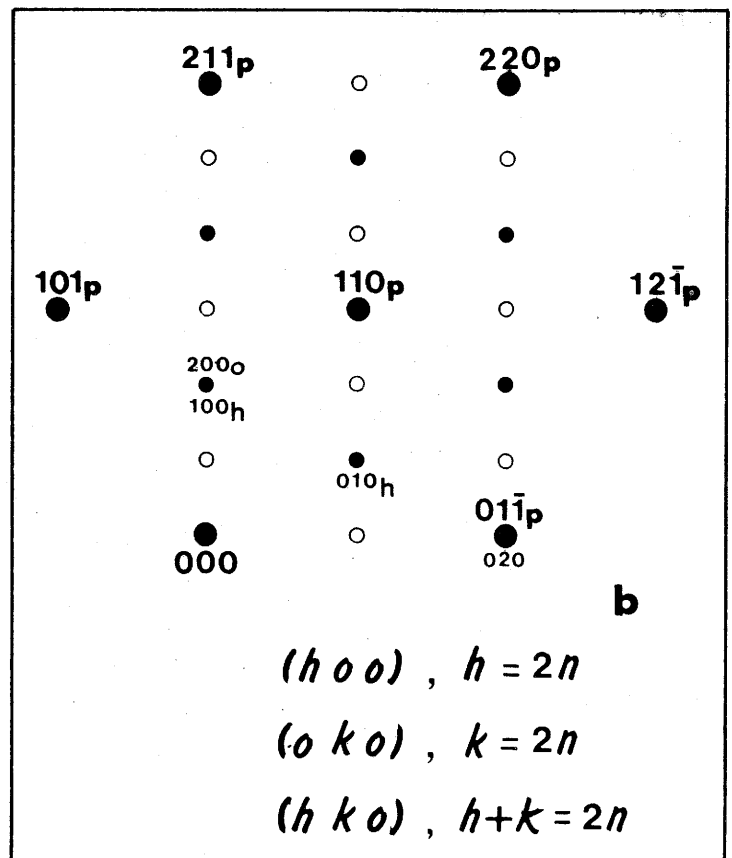
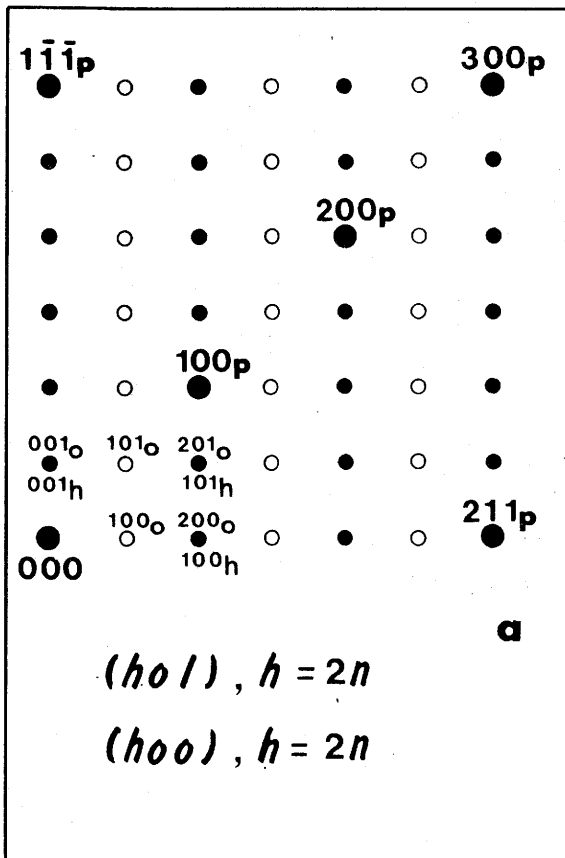


Fig. 8. Schematic representation of the electron diffraction patterns shown in Figs. 1 and 2. Void dots correspond to systematic extinctions. Zone axis :

a. $[010]_h // [010]_o$

b. $[001]_h // [001]_o$

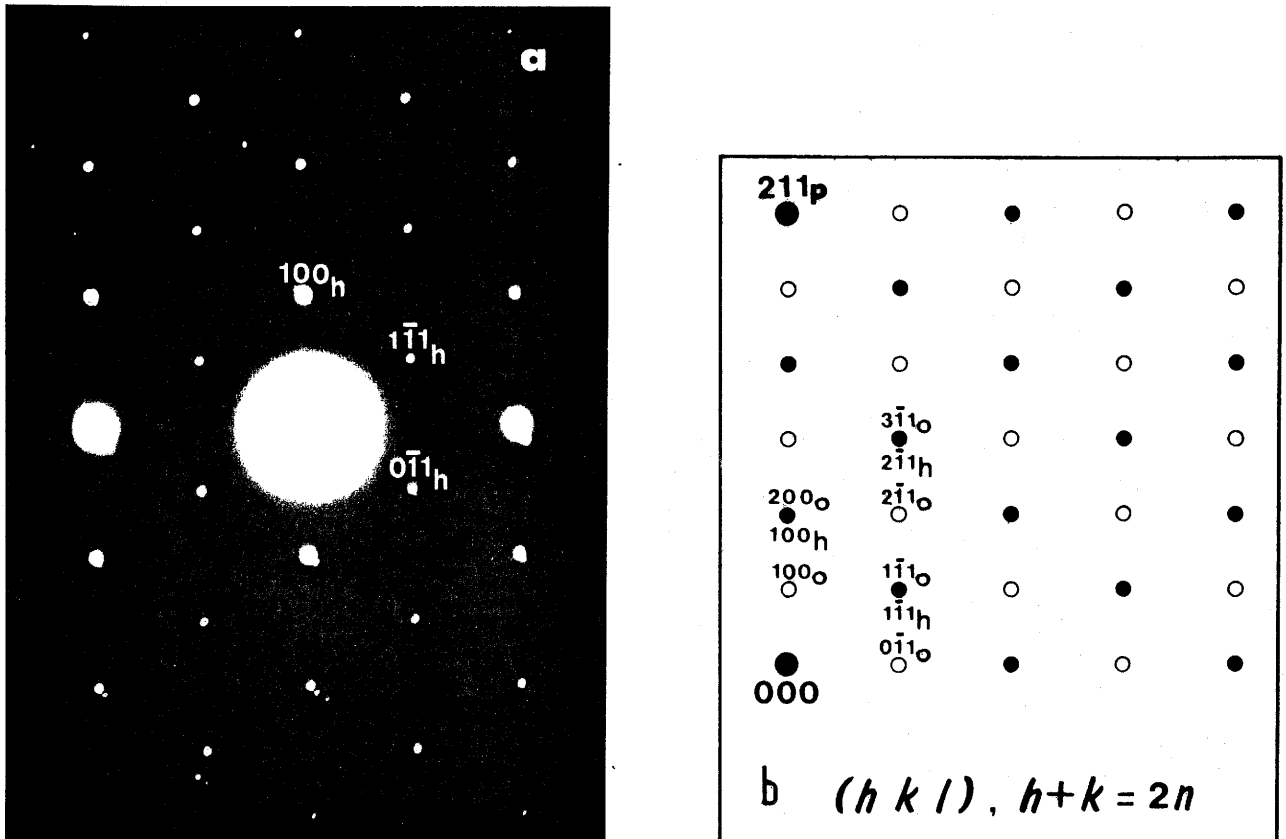


Fig. 9 a. Electron diffraction pattern of $\text{BaFeO}_{2.75}$ along $[01\bar{1}]_h // [011]_o$.
 b. Schematic representation of the above pattern showing the extinctions for the orthorhombic cell.

From these results, it follows that the relationship between the orthorhombic and hexagonal reciprocal cells (see Fig. 10a) is given by the expression :

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_o^* = \begin{bmatrix} 1/2 & 0 & 0 \\ \bar{1}/2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_h^* \quad [4]$$

And the corresponding relationship between both direct cells (Fig.10b) by :

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_o = \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_h \quad [5]$$

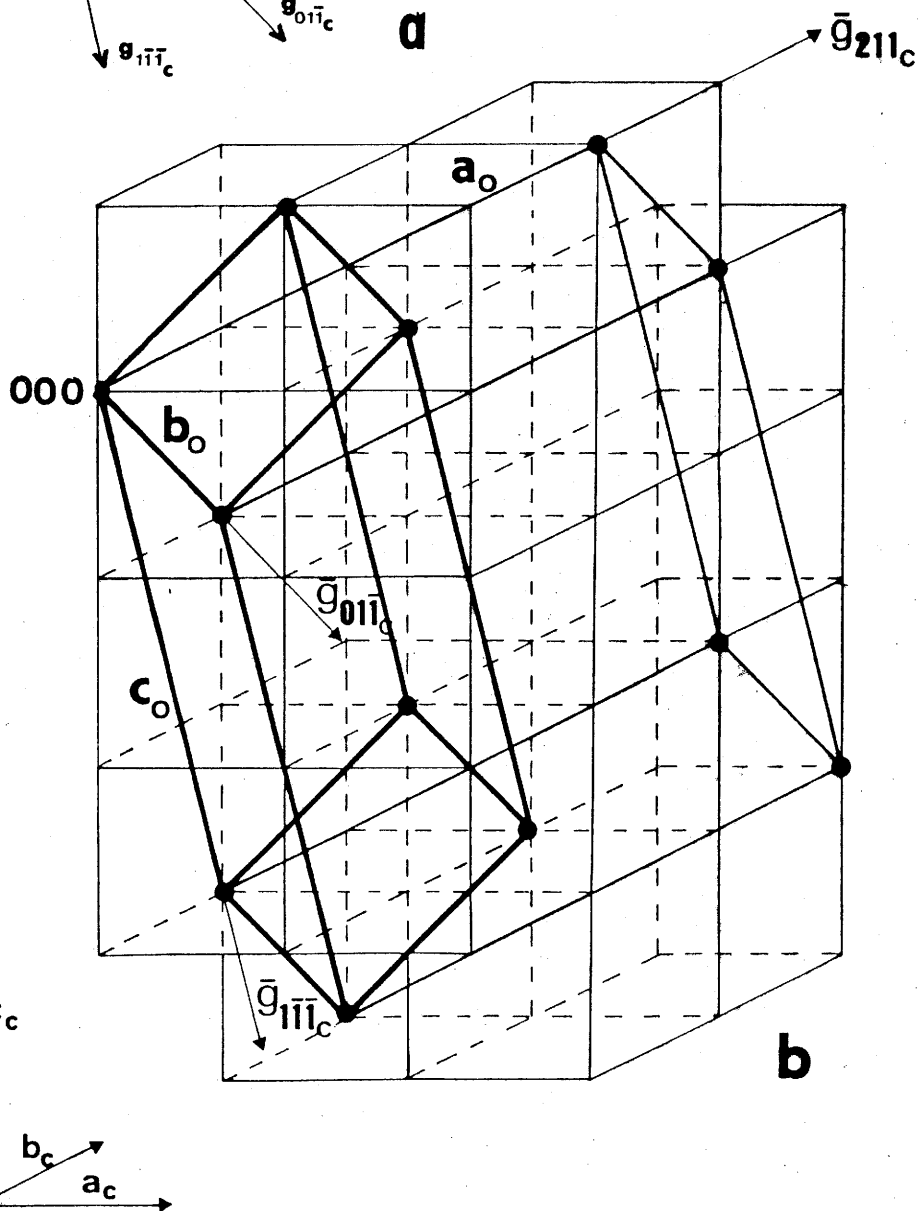
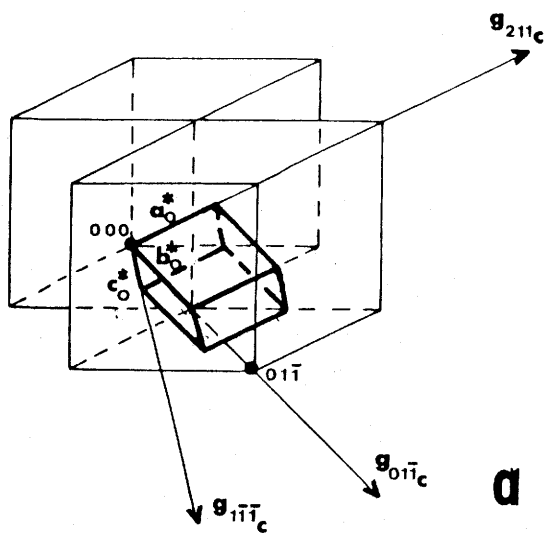
Then, the structural parameters are related by means of the expressions :

$$\begin{aligned} \bar{a}_o &= 2\bar{a}_h + \bar{b}_h & ; & \quad a_o = \sqrt{3} a_h \\ \bar{b}_o &= \bar{b}_h & ; & \quad b_o = b_h \\ \bar{c}_o &= \bar{c}_h & ; & \quad c_o = c_h \end{aligned} \quad [6]$$

Fig. 10

a. Schematic representation of the relationship between the orthorhombic and pseudocubic reciprocal cell.

b. Idem for the direct cells.



2. The second solution consists in considering that all h planes (and in the same way all the c planes) have the same composition. In order to obtain a $\text{BaFeO}_{2.75}$ average composition following the stacking sequence $(\text{hcc})_2$, it is necessary to solve the following equation :

$$2\text{AO}_x + \text{AO}_y = \text{AO}_{3 \cdot 8.25} \quad [7]$$

x and y being the oxygen of the c and h layers, respectively.

According to previous results (11) it can be supposed that the lower composition for a given layer is $\text{AO}_{2.5}$. Thus, the possible values for x and y will be in the $2.5 \leq x \leq 3.0$ range.

Among several solutions we would like to emphasize the following anionic distribution which was previously proposed by Jacobson (11) from neutron diffraction results.

h $\text{AO}_{2.5}$
c $\text{AO}_{2.875}$
c $\text{AO}_{2.875}$
h $\text{AO}_{2.5}$
c $\text{AO}_{2.875}$
c $\text{AO}_{2.875}$
h $\text{AO}_{2.5}$

The oxygen vacancy distribution was interpreted in terms of formation of tetrahedra which were not observed in our samples by Mössbauer spectroscopy.

According to the composition and considering the X-ray and electron diffraction, electron microscopy and Mössbauer spectroscopy results, the anionic vacancies (4.16%) should

be distributed at random along the c layers. On the other hand, the concentration of oxygen vacancies in the h layers (16.6%) could lead to some type of ordering. However, since tetrahedra are not observed by Mössbauer spectroscopy, vacancies in the h layers must be also disordered in such a way that IV coordination is avoided. According to this distribution, superstructure spots are not observed in electron diffraction patterns.

Previous studies on nonstoichiometry in AMO_{3-y} perovskites have clearly shown that the vacancy ordering is a function of y. For

instance, Komornicki et al (12) hypothesized in perovskite-related ferrites, that for values of y close to 0.15, oxygen vacancies were thought to be ordered along rows of various lengths in a statistical fashion, preserving the perovskite symmetry, these developing into vacancy rows of infinite length as y approach ca. 0.20. When y is ca. 0.25, the vacancy rows order into planes; and for still large values of y the number of tetrahedral planes increases giving rise, as seen by electron diffraction and high resolution electron microscopy, to either disordered intergrowths (13,14) or new ordered phases (15,16).

This model seems to be satisfactory for perovskite-related ferrites as Fe^{3+} cations fit perfectly either octahedral or tetrahedral sites. But for other transition metal cations such as manganese or copper, different structural model should be envisaged for describing the non stoichiometry accommodation. This obviously depends on the electronic structure of 3d transition metal cations (17). For instance, for CaMnO_{3-y} materials, it has been given evidence of square pyramidal coordination which ideally suits Mn^{3+} cations due to Jhon-Teller effect (18).

In the BaFeO_{3-y} system the accommodation of the nonstoichiometry follows a different model from that proposed by Komornicki et al (12), and even for y values higher than 0.25, no superstructure spots indicative of some kind of ordering with respect to the stoichiometric BaTiO_3 6H-type compound, are seen. Thus, although Fe^{4+} in [V] coordination is detected, the structural feature governing the anionic distribution seems to be the presence of coordination polyhedra sharing faces, since in the materials formed by geometric environments sharing corners, the high resolution lattice image contrast is easily used as a criterion to distinguish among the various possibilities of vacancy ordering even at low y values.

More studies on nonstoichiometric hexagonal perovskites are necessary to hypothesize about the kind of vacancy ordering as a function of y .

REFERENCES

1. J.J. Lander, *Acta Crystallogr.*, 4 , 148 (1951).
2. L. Katz and R. Ward, *Inorganic Chem.*, 3,2, 205 (1964).
3. T. Negas and R.S. Roth, *J. Solid State Chem.*, 3, 323 (1971).
4. R.D. Burbank and H.T. Evans, *Acta Crystallogr.*, 1, 330 (1948).
5. S. Mori, *J. Am. Ceram.Soc.*, 49, 600 (1965).
6. C. Gleitzer, M. Zanne and C. Zeller, *C.R Acad. Scien. Paris*, t.270, 1496 (1970).
7. J.C. Grenier, L. Fournes, M. Pouchard, P. Hagenmuller, M.Parras, M. Vallet and J. Calbet, *Z. Anorg. allg. Chem.* 1989 (in press).
8. J.C. Grenier, A. Wattiaux, M. Pouchard, P Hagenmuller, M. Parras, M. Vallet-Regi, J. Gonzalez-Calbet and M.A. Alario, *J. Solid State Chem.*, 1989 (in press).
9. V.H. Goldschmidt "Geochem. Verteilungsgesetze der elements VII, VII " (1927,1928).
10. " International Tables for Crystallography " Vol A, Publishing Company (1987).
11. A.J. Jacobson, *Acta Crystallogr.*, B32, 1087 (1976).
12. S. Komornicki, J.C. Grenier, M. Pouchard and P. Hagenmuller, *Nouv. J. Chimie.*, 5, 161 (1981).
13. J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, M. Alario-Franco and J.C. Grenier, *Mat. Res. Bull.*, 18, 285 (1983).
14. M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Alario-Franco, J.C. Grenier and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* 55, 251 (1984).
15. J.C. Grenier, J. Darriet, M. Pouchard and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull*, 11, 1219 (1976).
16. J.M. Gonzalez-Calbet and M. Vallet-Regi, *J. Solid State Chem.*, 68 266 (1987).
17. P. Hagenmuller, M. Pouchard and J.C. Grenier, *Proc. of 2nd International Symposium on Solid State Chemistry*, Pardubice, (Tchécoslovaquie), 1989.
18. K.R. Poeppelmeier, M.E. Leonowic and J.M. Longo, *J Solid State Chem.*, 44, 89 (1982).

III.4.2. A MÖSSBAUER RESONANCE STUDY OF THE 6H-TYPE $\text{BaFeO}_{2.72}$

acceptée dans ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE (UND ALLGEMEINE) CHEMIE

ABSTRACT

The BaFeO_{3-y} phase whose the structure is related to the 6H-type hexagonal perovskite has been investigated for $y = 0.28$ using in particular Mössbauer Spectroscopy. An X-ray diffraction analysis of $\text{BaFeO}_{2.72}$ reveals a quite similar pattern to that of the stoichiometric 6H- BaTiO_3 , but Mössbauer resonance data show the oxygen vacancies to result likely in the formation of distorted pyramidal sites containing high spin iron (IV).

INTRODUCTION

The barium-iron-oxygen system has been rather extensively investigated since Ward et al. obtained for the first time in 1946 the non-stoichiometric cubic perovskite $\text{Ba}_8\text{Fe}_8\text{O}_{21}$ (i.e. $\text{BaFeO}_{2.62}$) (1). Several phases formulated $\text{BaFe}_{1-\tau}^{3+}\text{Fe}_\tau^{4+}\text{O}_{3-y}$ have been characterized; their composition -i.e. the Fe^{4+} rate (τ) and correlatively the oxygen deficiency $y = \frac{1-\tau}{2}$ - depend largely on the way in which the compounds have been prepared (thermal treatment (T , p_{O_2}), nature of the starting materials) (2-8).

Most previous results were in fact contradictory and recently we have reinvestigated the system having in mind indentifying the various phases and their composition range as a function of y ($0 < y \leq 0.5$) (9).

According to the composition, the following phases have been identified :

- $\text{BaFeO}_{2.93-2.87}$ ($0.74 \leq \tau \leq 0.86$) : a hexagonal 12H-type phase,
 - $\text{BaFeO}_{2.80-2.65}$ ($0.30 \leq \tau \leq 0.60$) : a hexagonal 6H-type phase,
 - $\text{BaFeO}_{2.57-2.51}$ ($0.02 \leq \tau \leq 0.14$) : "cubic-type" phases corresponding to complex microstructures,
 - $\text{BaFeO}_{2.50}$ ($\tau = 0$) : a monoclinic phase.
- Intermediate compositions belong to two-phase domains.

In the non-stoichiometric perovskites of the $\text{SrFeO}_{3-(1/n)}$ series (SrFeO_{3-y} phases) (10) or of the $(\text{La},\text{A})\text{FeO}_{n/3n-1}$ series ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) (11,12) vacancy ordering occurs in a cubic-type stacking according to Ward's nomenclature (13). Substitution of barium for calcium or strontium, whose ionic radius is somewhat larger ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.34 \text{ \AA}$; $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.44 \text{ \AA}$; $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1.61 \text{ \AA}$) (14) leads usually to new structures containing partially or totally hexagonal stackings. Thus in a recent research we have found that $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ corresponding to the upper limit value of y , i.e. 0.50, does not crystallize with the well-known brownmillerite structure of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ or $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ but in a

structure involving certainly a more complex vacancy ordering which has not been so far established (15-17). When the Fe^{4+} rate increases, hexagonal stackings induced by the increase of the so-called tolerance factor of Goldschmidt, arise and the $y = 0.35$ composition appears in any case to be the limit of pure cubic stacking.

This work deals with a Mössbauer resonance study of the 6H-type phase which is the most stable phase in this system.

EXPERIMENTAL

Two 6H- BaFeO_{3-y} phases were prepared by solid state reaction starting from a stoichiometric mixture of ^{57}Fe enriched $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and BaO_2 . This mixture was first ground and then fired at 900°C for two days and ground again and finally annealed for two more days at 800°C (sample A) or 700°C (sample B).

The composition was determined using a chemical analysis (Mohr salt method) of the Fe^{4+} rate.

The X-ray diffraction patterns were typical of the 6H-structure of the isostructural stoichiometric BaTiO_3 phase. A representation is given in Fig. 1 (18). It should be pointed out that no superstructure lines were observed in the sample B pattern (a HRTEM study which will be soon published is consistent with this result). Sample A pattern was roughly similar but with some small additional peaks characteristic of a cubic perovskite.

Crystallographic data are reported in Table I.

The Mössbauer resonance spectra were obtained with a constant acceleration Halder-type spectrometer with a room temperature geometry. The samples contained less than $0.5 \text{ mg } ^{57}\text{Fe} \text{ per cm}^2$, a concentration for which line broadening due to thickness effects is hardly noticeable.

The spectrum at 4.2 K was recorded using a variable temperature cryostat.

All isomer shifts reported in this work refer to natural iron at room temperature.

Table I

Crystallographic data of BaFeO_{3-y} phases.

Sample	Composition	Crystallographic parameters
A	$\text{BaFeO}_{2.63}$	$a = 5.686 \pm 0.001$ $c = 13.96 \pm 0.01$
B	$\text{BaFeO}_{2.72}$	$a = 5.690 \pm 0.003$ $b = 13.98 \pm 0.01$

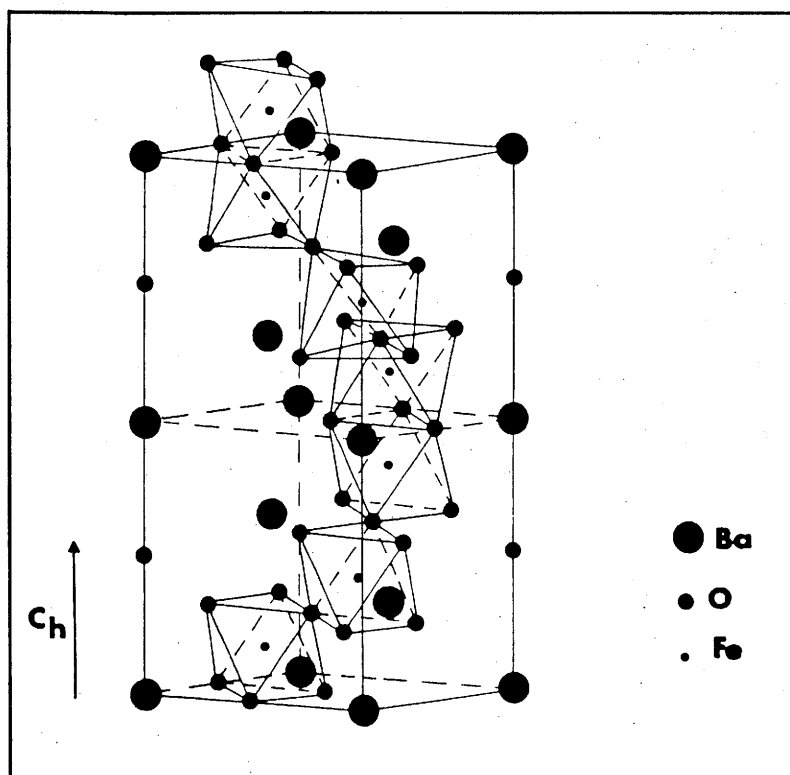


Fig. 1

Schematic representation of the structure of the 6H-type perovskite.

The Mössbauer spectrum of sample A (i.e. with a $\text{BaFeO}_{2.63}$ composition) recorded at room temperature is reported in Fig. 2b. It clearly shows the existence of a two-phase mixture confirming the previous X-ray diffraction results and the composition limit of the 6H-phase ($y \approx 0.35$). The main paramagnetic component is quite similar to the spectrum of sample B (Fig. 2 c). Additional peaks correspond to a phase magnetically ordered at room temperature and are likely those of $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (Fig. 2a). (A Mössbauer resonance study of this compound will be reported elsewhere).

The spectra obtained for pure $\text{BaFeO}_{2.72}$ (sample B) are reported in Fig. 3.

At 293 K the spectrum (Fig. 3a) characterizes a paramagnetic sample but the broad non-symmetrical peak observed shows the existence of distinct types of iron.

At low temperature the spectrum indicates a magnetic ordering (as expected from magnetic measurements which give $T_N \approx 40$ K) and two different sextuplets can be detected (19).

In a first step a mathematical fitting assuming Lorentzian peaks has led to consider two types of iron (type # 1 and # 2). Then refinement of the Mössbauer parameters showed an important and abnormal widening of the peaks, to such an extent that the spectra had to be fitted assuming for both sites a distribution either of quadrupolar splittings at room temperature. The isomer shifts were preliminarily determined for a given type (δ_1 and δ_2) then fixed as well as the width of the peaks ($\Gamma = 0.25 \text{ mm.s}^{-1}$). The amount of the various iron species were determined from the area ratio assuming identical recoil free fractions.

The results of the refinement are reported in Table II.

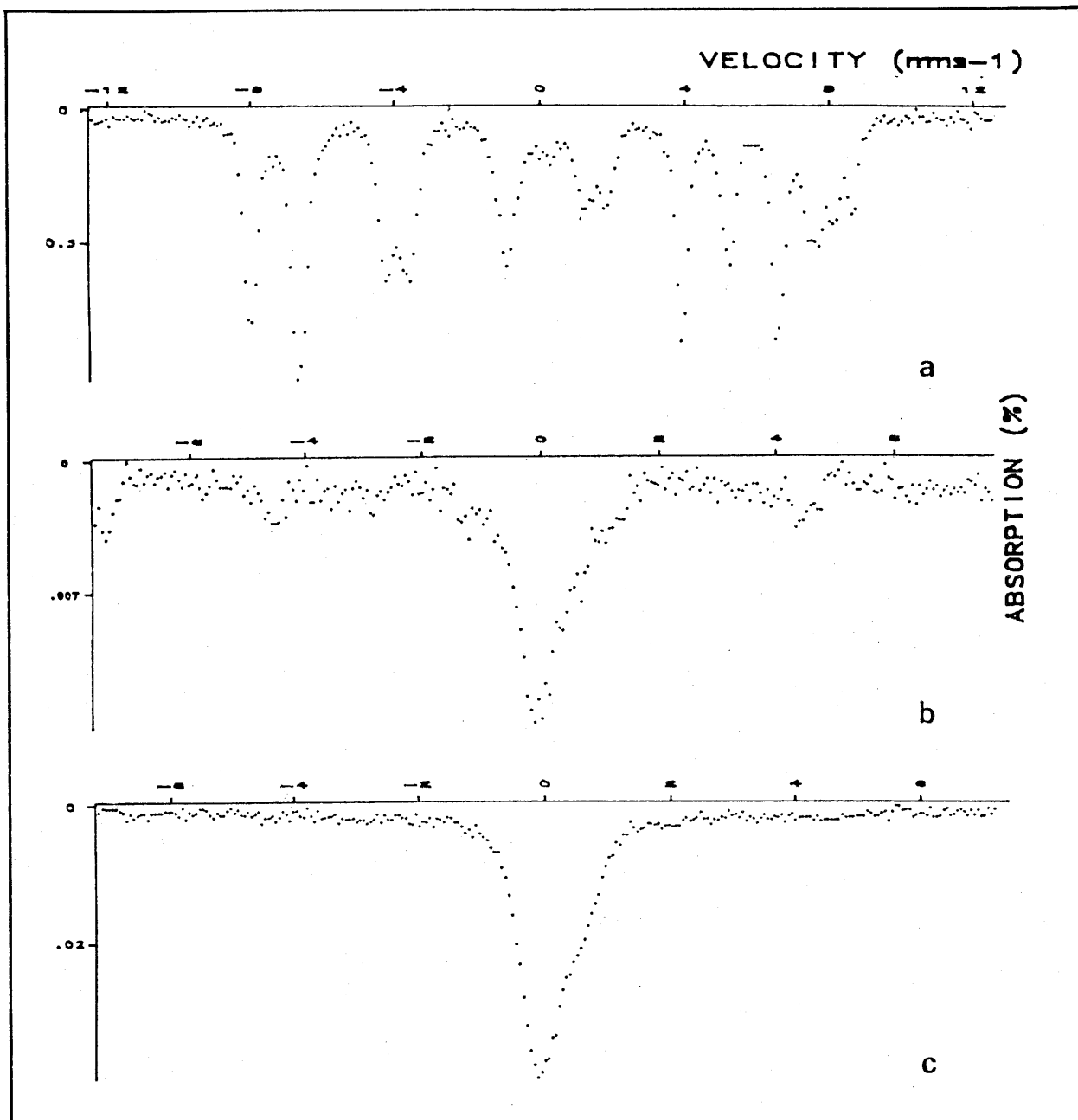


Fig. 2 Mössbauer spectra at 293 K of:

- (a) $\text{Ba}_{2.5}\text{Fe}_2\text{O}_5$
- (b) $\text{BaFeO}_{2.63}$
- (c) $\text{BaFeO}_{2.72}$

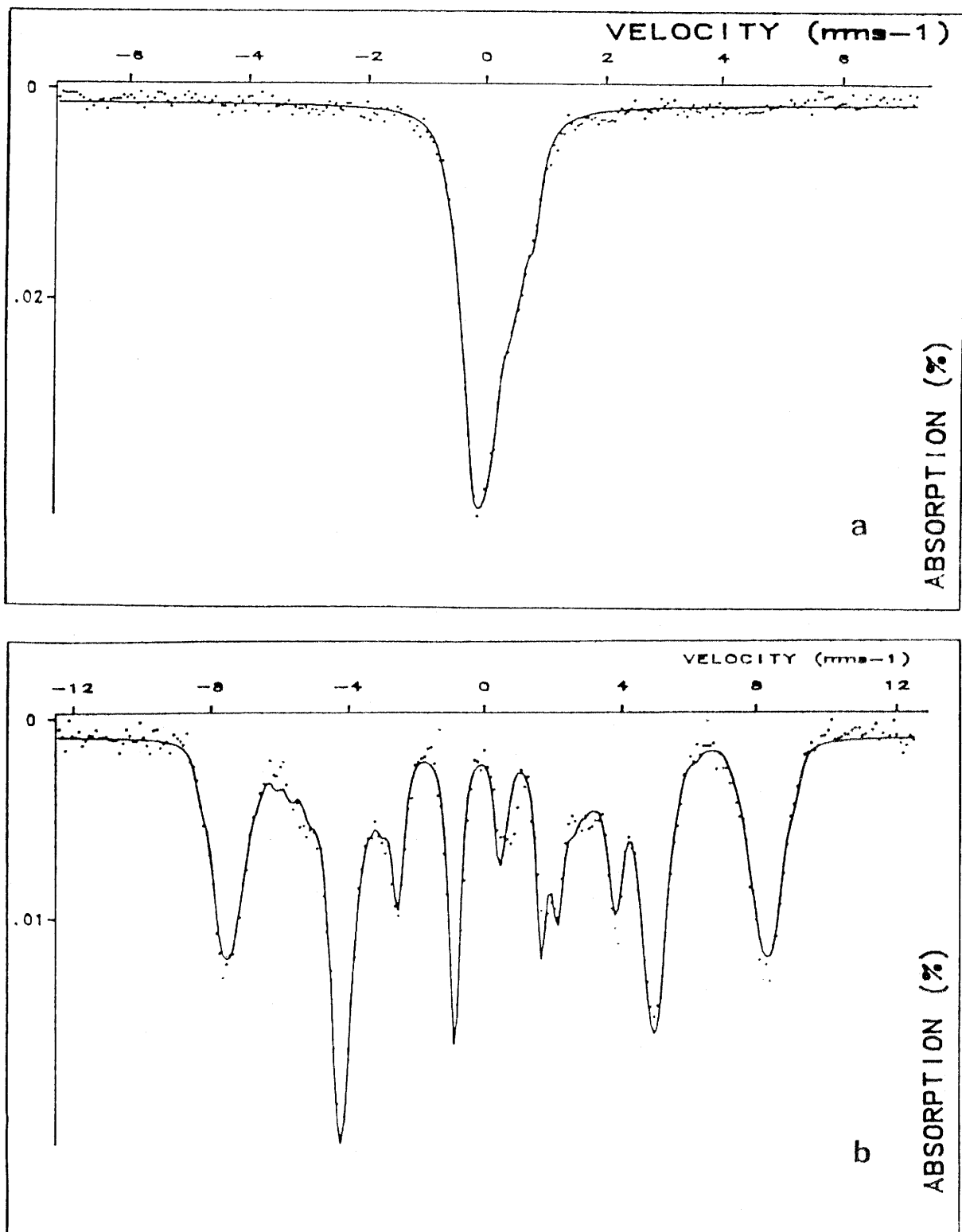


Fig. 3 Mössbauer spectra of $\text{BaFeO}_{2.72}$

(a) at 293 K

(b) at 4.2 K

TABLE II
Mössbauer parameters of BaFeO_{2.72}

T(K)	Iron type	δ ($\pm 0.01 \text{ mm.s}^{-1}$)	$\langle \Delta \rangle$ ($\pm 0.02 \text{ mm.s}^{-1}$)	H(T) ($\pm 0.5T$)	% (± 2)
293	# 1	0.36	0.36	-	49
	# 2	-0.06	0.32	-	51
4.2	# 1	0.47	-	48.8	59
	# 2	-0.15	-	28.1	41

DISCUSSION

Iron type # 1

The respective values of the hyperfine field at 4.2 K and of the isomer shift at 293 K are indeed typical of iron (III) in octahedral oxygen surrounding (20). Similar values had been previously obtained in non-stoichiometric ferrite of general formula $\text{La}_{1-2y}\text{Ca}_{2y}\text{FeO}_{3-y}$ or SrFeO_{3-y} (21-23).

Furthermore the thermal variation of the isomer shift ($\Delta\delta_{(T)} \approx +0.11 \text{ mm.s}^{-1}$) is consistent with a Debye temperature ($\Theta_D \approx 500 \text{ K}$) which characterizes strong covalent bonds in a barium iron oxide (23).

Iron type # 2

At room temperature the value of the isomer shift close to 0 mm.s^{-1} allows to conclude that the oxidation state of iron is nearly 4. This value was usually found for typical iron (IV) oxides such as CaFeO_3 or SrFeO_3 or in mixed valency compounds in which the oxidation state of

iron is close to 4. (24-26).

Nevertheless at 4.2 K the isomer shift is much lower ($\delta = -0.15 \text{ mm.s}^{-1}$) than the corresponding value obtained for SrFeO_3 ($\delta = +0.10 \text{ mm.s}^{-1}$). It should be noticed, however, that in the latter compound d-electrons are itinerant and that the spin configuration is not clearly established. Conversely the obtained value is higher than the isomer shifts detected for various other iron species (see Fig. 4 (20)). It appears that the value for iron type # 2 is relatively close to that mentioned in $\text{Ba}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Li}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_4$ ($\delta \approx -0.10 \text{ mm.s}^{-1}$) (27,28). In this iron (IV) compound, Demazeau et al. showed that a high spin configuration of tetravalent iron can be stabilized in a strongly elongated octahedral site. In addition the value of the hyperfine field is rather similar, so that it can be assumed that in $\text{BaFeO}_{2.72}$, iron type # 2 corresponds to high spin iron (IV).

With an O_h symmetry the Tanabe-Sugano diagram shows that the high spin configuration of tetravalent iron ($^5\text{E}_g$ ground term) is stabilized if the Dq/B ratio is lower than 2.7, the low spin configuration (i.e. with a $^3\text{T}_{1g}$ term) being stabilized when the $Dq/B > 2.7$.

On the other hand, on the basis of simple assumptions B. Buffat et al. have proposed a model and new diagrams for lower symmetry sites (29). For instance, for the d^4 electronic configuration (e.g. that of Fe^{4+}) the high spin state can be stabilized in an oxygen surrounding provided that a structural distortion gives rise to an orbital splitting as represented in Fig. 5a. Such a splitting may result from a D_{4h} symmetry of an elongated octahedron or can be the consequence of a pyramidal site (C_{4v} symmetry). which arises indeed easily from the oxygen vacancies occurring in the $\text{BaFeO}_{2.72}$ lattice (Fig. 5b). Such an assumption appears actually the most realistic.

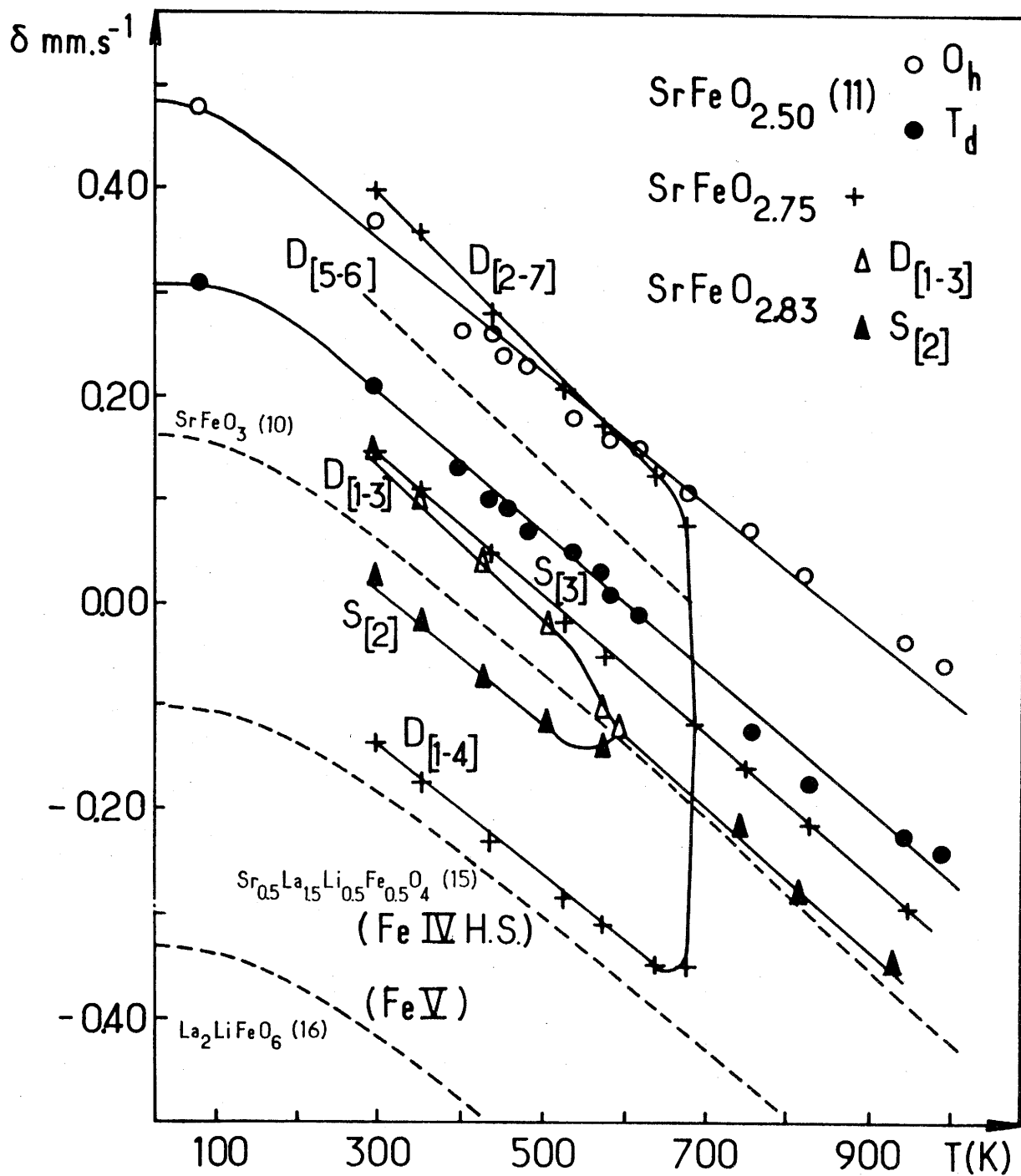


Fig. 4. Temperature dependence of isomer shifts of some iron oxides.

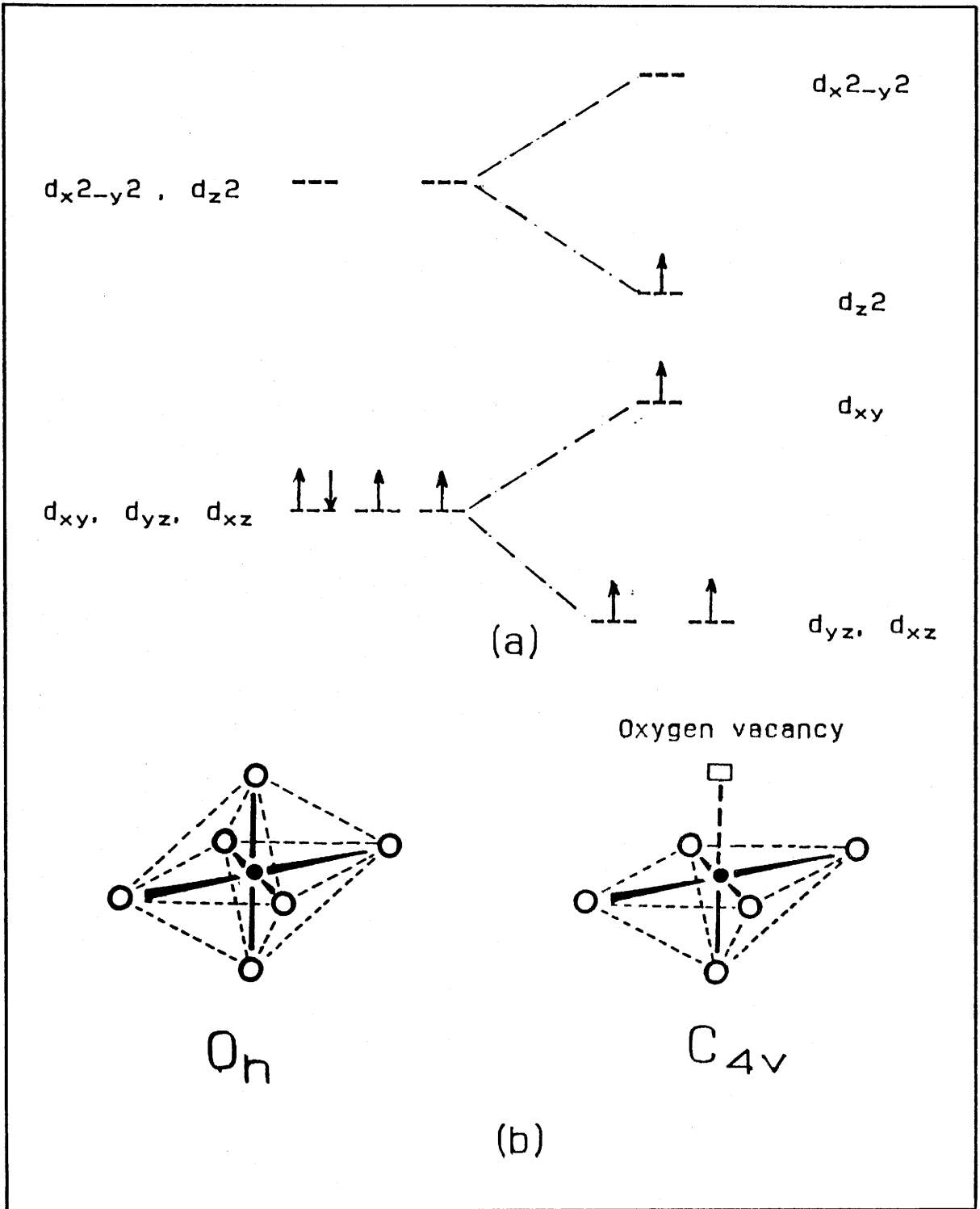


Fig. 5. Orbital splitting for O_h (a) and C_{4v} (b) symmetries of the coordination polyhedron of a d^4 ion.

In addition the value of the isomer shift, slightly lower than that relative to an octahedral site strengthens the hypothesis of a lower coordination.

It may be surprising indeed that Fe^{4+} -O bonds are broken rather than weaker Fe^{3+} -O bonds, but the smaller size of the iron (IV) may in fact account for the coordination drop.

CONCLUSION

The interpretation of the Mössbauer spectrum of $\text{BaFeO}_{2.72}$ at 4.2 K which corresponds to a 6H-phase in the BaFeO_{3-y} system, led us to conclude that two iron sites containing preferentially iron (III) and (IV), both with a high spin configuration, appear; the last one is stabilized with CN [5]. Therefore, according to the peak surface area (see Table II) the composition obtained from the refinement of Mössbauer parameters is $\text{BaFe}_{0.59}^{3+}\text{Fe}_{0.41}^{4+}\text{O}_{2.71}$, a value very close to that deduced from the chemical analysis ($\text{BaFeO}_{2.72 \pm 0.01}$).

On the other hand, on the base of our data (Table II), we can propose as a first approximation the following cationic distribution :

- 41% Fe (IV) would be in pyramidal or geometrically related C_{4v} sites (i.e. " $\text{FeO}_{2.50}$ " composition).
- 49% Fe(III) in O_h sites (" FeO_3 ") and 10% Fe (III) in related C_{4v} sites (" $\text{FeO}_{2.50}$ ").

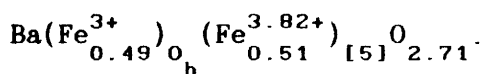
leading to a $\text{BaFeO}_{2.745}$ composition in good agreement too with the chemical composition.

At rising temperature the isomer shifts should normally decrease as observed for iron (III) (type # 1 in Table II). But for iron (IV) (type # 2) it increases and the value obtained at room temperature ($\delta \simeq -0.06 \text{ mm.s}^{-1}$) is intermediate between those usually expected for Fe^{3+} ($\delta \simeq 0.35 - 0.40 \text{ mm.s}^{-1}$) or Fe^{4+} (for a high spin state $\delta \simeq -0.16 -$

0.20 mm.s⁻¹) (20).

Thus we can assume that at room temperature still subsist both Fe³⁺ ions trapping electrons in O_h sites and average valency iron with "short range delocalized electrons".

According to the chemical composition, the mean oxidation state of these ions could be +3.82. Starting from the respective percentages calculated for both sites, the general formula at room temperature can be formally written in the following form :



Electrical conductivity measurements (Fig. 6) characterize thermally activated mechanism with a rather high activation energy ($\Delta E \approx 0.30$ eV) confirming the existence of an electron localization at low temperature and involving probably a hopping mechanism at room temperature. It implies indeed both iron types.

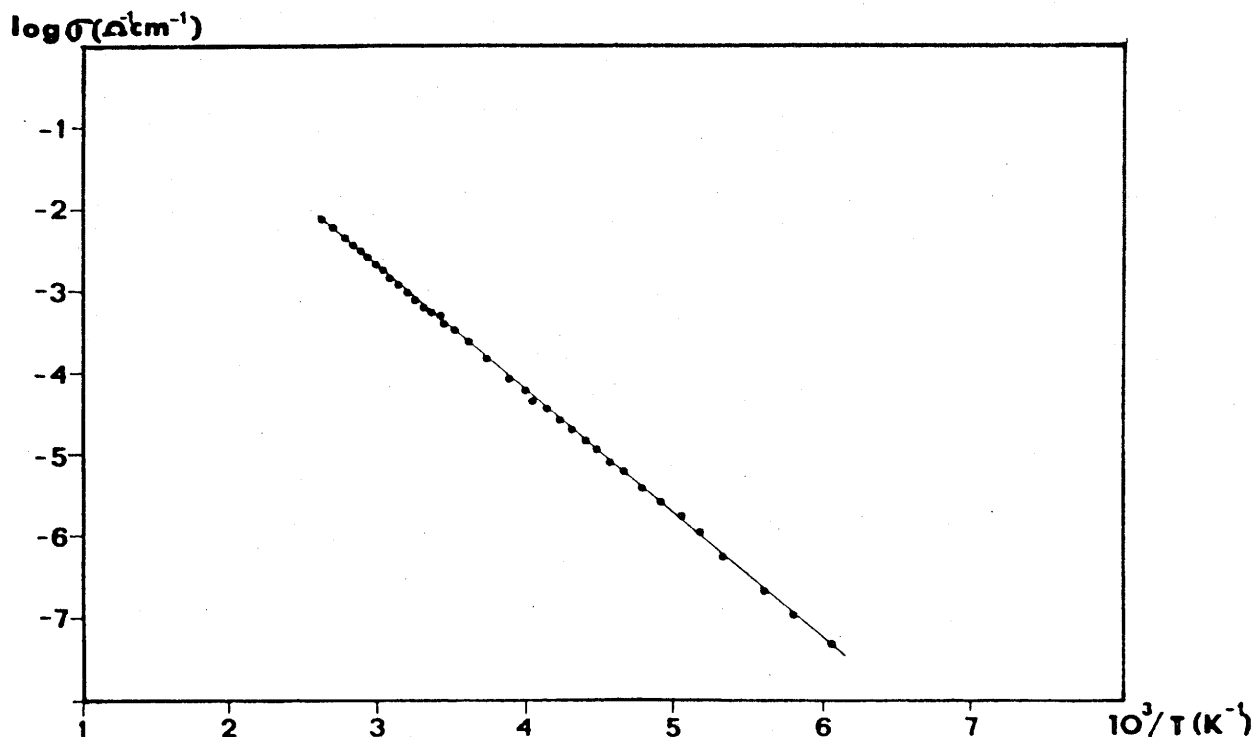


Fig. 6. Variation of the electrical conductivity of BaFeO_{2.72} vs. reciprocal absolute temperature.

Finally it appears that the oxygen non-stoichiometry results mainly in the formation of 5-fold coordinated sites. The ideal composition should be $\text{BaFeO}_{2.75}$ for which half of iron atoms would be Fe^{3+} in O_h sites and half Fe^{4+} in more or less distorted pyramidal sites.

This type of non-stoichiometry distinguishes clearly the barium oxides from the homologous calcium and strontium ones where departure of oxygen gives rise to tetrahedral Fe^{3+} sites and where disproportionation of octahedrally surrounded iron (IV) into iron (III) and (V) have been reported (12, 21-23). This major behavior difference should be related indeed to the structure modification, i.e. the formation of blocks of two face sharing octahedra in a 6H-type lattice.

REFERENCES

1. ERCHAK, M. ; FANKUCHEN, J.I. and WARD, R. : J. Amer. Chem. Soc., 68 (1946) 2805.
2. MALINOFSKY, W.W. and KEDESDEY, H. : J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 3090.
3. Mac CHESNEY, J.B. ; POTTER, J.F. ; SHERWOOD, R.C. and WILLIAMS, H.J. : J. Chem. Phys., 43 (1956) 516.
id. 43 (1956) 3317.
4. MORI, S. : Amer. Ceram. Soc., 49 (1966) 600.
5. GLEITZER, C. AND ZANNE, M. : C.R. Acad. Sc. Paris, 267(C) (1968) 1601.
6. ICHIDA, T. : J. Sol. State Chem., 7 (1973) 308.
7. ZANNE, M. and GLEITZER C. : Bull. Soc. Chem. Fr., 5 (1971) 1567.
8. TAKEDA, Y. ; SHIMADA, M. ; KANAMURU, F. AND KOIZUMI, M. : Mat. Res. Bull. 9 (1974) 537.
9. GRENIER, J.C. ; WATTIAUX, A. ; POUCHARD, M. ; HAGENMULLER, P. ; PARRAS, M. ; VALLET, M. ; CALBET, J. and ALARIO-FRANCO, M.A. : J. Sol. State Chem., 80, 6 (1989).
10. TAKEDA, Y. ; KANNO, K. ; TAKADA, T. ; YAMAMOTO, O. ; TAKANO, M. ;

- NAKAYAMA, N. and BANDO, Y.: J. Sol. State Chem., 64 (1986) 237.
11. POUCHARD, M. AND GRENIER, J.C. : C. R. Acad. Sc. Paris, 248(C) (1977) 311.
 12. GRENIER, J.C. ; POUCHARD, M. and HAGENMULLER, P. : Structure and Bonding (Springer Verlag Berlin, Heidelberg) 47 (1981) 1.
 13. KATZ, L. and WARD, R. : Inorg. Chem., 3(2) (1961) 205.
 14. SHANNON, R.D. : Acta Crystallogr., A32 (1976) 751.
 15. PARRAS, M. ; VALLET, M. ; GONZALEZ, J.C. ; ALARIO-FRANCO, M.A. and HAGENMULLER, P. : Mat. Res. Bull. 22 (1987) 1413.
 16. BERTAUT, E.F. ; BLUM, P. and SAGNIERES, A. : Acta crystallogr., 12 (1959) 1490.
 17. GREAVES, C. ; JACOBSON, A.J. ; TOFIELD, B.C. and FENDER, B.E.F. : Acta Crystallogr., B31 (1975) 641.
 18. BURBANK, R.D. and EVANS, H.T. : Acta crystallogr., 1 (1948) 330.
 19. PARRAS-VAZQUEZ, M. : Doctoral thesis (Univ. Complutense, Madrid) 1988.
 20. FOURNES, L. ; POTIN Y. ; GRENIER, J.C. ; DEMAIZEAU, G. and POUCHARD, M. : Sol. State Com., 62 (1987) 239.
 21. KOMORNICKI, S. ; FOURNES, L. ; GRENIER, J.C. ; MENIL, F. ; POUCHARD, M. and HAGENMULLER, P. : Mat. Res. Bull., 17 (1982) 55.
 22. GIBB, T.C. : J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1985) 1455.
 23. MENIL, F. : J. Phys. Chem. Solids, 46(7) (1985) 763.
 24. TAKANO, M. ; NAKANISHI, N. ; TAKADA, Y. ; NAKA, S. and TAKADA, T. : Mat. Res. Bull., 12 (1977) 763.
 25. Mac CHESNEY, J.B. ; SHERWOOD, R.C. and POTTER, J.F. : J. Chem. Phys., 43 (1965) 1907.
 26. TAKANO, M. and TAKEDA, Y. : Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 61(5) (1983) 406.
 27. DEMAIZEAU, G. ; BUFFAT, B. ; MENIL, F. ; FOURNES, L. ; POUCHARD, M. ; DANCE, J.M. ; FABRITCHNYI, P. and HAGENMULLER, P. : Mat. Res. Bull., 16 (1981) 1465.
 28. DEMAIZEAU, G. ; CHEVREAU, N. ; FOURNES, L. ; SOUBEYROUX, J.L. ; TAKEDA, Y. THOMAS, M. and POUCHARD M. : Rev. Chim. Min. 20 (1983) 155.
 29. BUFFAT, B. ; DEMAIZEAU, G. ; POUCHARD, M. and HAGENMULLER, P. : Proc. Indian Acad. Sc. (Chem. Sci.), 93(3) (1984) 313.

III.4.3. PROPRIETES MAGNETIQUES

La figure 1 représente l'évolution thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire, χ_M^{-1} de la phase 6H de composition $\text{BaFeO}_{2.75}$. Cette courbe montre l'existence d'un large minimum dans le domaine 50-60 K. En deçà de 50 K, l'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique est caractéristique d'un composé antiferromagnétique avec une très faible composante ferromagnétique ($10^{-4} \mu_B$). Ceci confirme les résultats de spectroscopie Mössbauer qui montrent à basse température la présence d'un ordre magnétique (cf. Chap. III.4.2).

Dans le domaine paramagnétique, deux comportements peuvent être distingués:

$$\begin{aligned} - 50 \text{ K} < T < 240 \text{ K} : C_M &= 0.885 \text{ uem.CGS} \\ \theta_p &= -40 \text{ K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - 250 \text{ K} < T < 350 \text{ K} : C_M &= 1.320 \text{ uem.CGS} \\ \theta_p &= -211 \text{ K} \end{aligned}$$

C_M et θ_p sont respectivement les valeurs expérimentales de la constante de Curie et de la température de Curie paramagnétique.

Compte tenu des valeurs négatives de θ_p , il semble que les interactions magnétiques antiferromagnétiques soient prépondérantes au sein de ce composé. En revanche, sur la base des résultats de spectroscopie Mössbauer (1 Fe^{3+} spin fort, 1 Fe^{4+} spin fort (cf. chap. III.4.2.)), les valeurs expérimentales des constantes de Curie au demeurant très faibles apparaissent incohérentes et difficiles à expliquer.

Ceci pourrait provenir d'une structure magnétique très

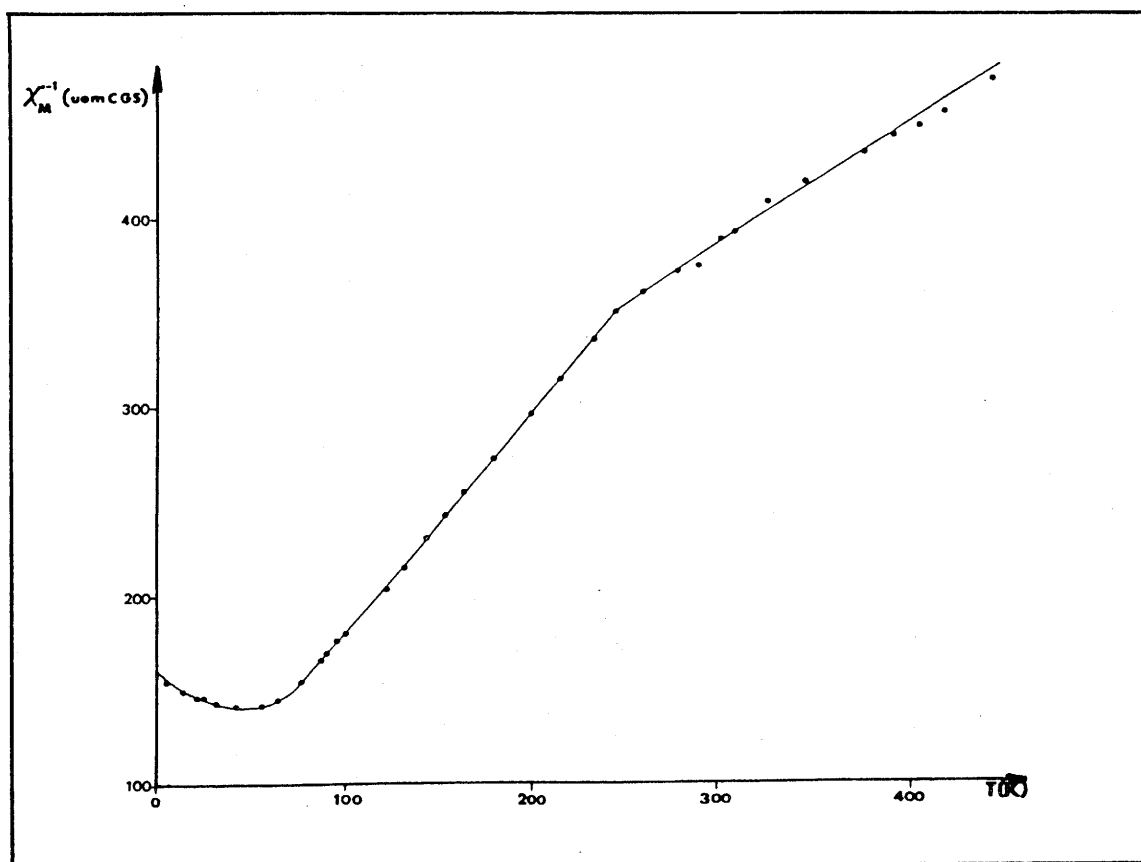


Fig. 1. Evolution thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire de $\text{BaFeO}_{2.75}$.

particulière dans laquelle on aurait deux types d'interactions magnétiques : des interactions antiferromagnétiques très fortes entre les octaèdres (ou les pyramides) à sommets communs et de faibles interactions entre les octaèdres (ou les pyramides) à faces (ou arêtes) communes. Dans ce dernier cas, les interactions Fe-O-Fe (d^4 - d^4 ou d^5 - d^5) à 90° peuvent être à la fois ferro- ou antiferromagnétiques (1) conduisant finalement à un couplage relativement faible. De ce fait, le large maximum de susceptibilité (50-60 K) pourrait correspondre à la disparition de ces couplages faibles, le véritable domaine paramagnétique n'étant obtenu qu'au delà de 260 K.

Les valeurs calculées de la constante de Curie dans diverses hypothèses, sont rassemblées dans le tableau suivant :

TABLEAU I

Hypothèse	C_M (uem.CGS)
Fe^{3+} (sp. fort) Fe^{4+} (sp. fort)	$\simeq 3.7$
Fe^{3+} (sp. fort) Fe^{4+} (sp. faible) $(n = 2)$	$\simeq 2.7$
Fe^{3+} (sp. fort) Fe^{4+} (sp. faible) $(n = 0)$	$\simeq 2.2$
Fe^{3+} (sp. faible) $(n = 1)$ Fe^{4+} (sp. faible) $(n = 2)$	$\simeq 0.7$

Ces résultats montrent que la constante de Curie expérimentale anormalement faible ne peut s'expliquer qu'en considérant des configurations électroniques très inusuelles du Fe^{3+} et du Fe^{4+} . M. Zanne (2) avait déjà constaté ce phénomène et suggéré des structures électroniques spin faible pour Fe^{3+} et Fe^{4+} .

Ceci est en contradiction avec l'interprétation des résultats de spectroscopie Mössbauer qui nous ont conduits à considérer le Fe^{3+} et Fe^{4+} dans un état spin fort. Une étude de cette phase par diffraction de neutrons est grandement nécessaire.

REFERENCES

1. J.M. Dance, Thèse de 3^{ième} cycle, Université de Bordeaux I (1973).
2. M. Zanne, Thèse, Université de Nancy (1972).

III.5. ETUDE DE LA PHASE DE SYMETRIE HEXAGONAL TYPE 12H

III.5.1. A STRUCTURAL STUDY OF 12H-BaFeO_{2.93}

acceptée dans le EUROPEAN JOURNAL OF SOLID STATE
AND INORGANIC CHEMISTRY

ABSTRACT-- A study by electron diffraction and high resolution microscopy of the BaFeO_{3-y} system shows that in the $0.07 < y < 0.13$ range a perovskite-related phase appears with 12H hexagonal symmetry. The structure of the BaFeO_{2.93} compound has been refined using the Rietveld method on the basis of the R3m space group. The main structural features and its relationship with the cubic perovskite subcell are discussed.

INTRODUCTION

AM₃ perovskite-related phases may be described as formed by a close packing of [AO₃] layers where the oxygen octahedral holes are occupied by M atoms. For a c.f.c. oxygen packing, octahedra share corners and the symmetry is cubic if the Goldschmidt tolerance factor is equal to 1 or slightly smaller [1]. For $t > 1$, [AO₃] layers have either a cubic (c) or a hexagonal (h) packing leading to several stacking sequences so that [MO₆] octahedra can share either corners or faces along the c axis.

The substitution of either A or M cations by other ions of lower oxidation state can lead to AMO_{3-y} type perovskites when the M cations are able to adopt several coordinations. Thus, orthorhombic perovskite-like ferrites AFeO_{3-y} ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}$) give rise to new ordered perovskite-related phases for $y = 0.5$ [2,3], $y = 0.33$ [4] and $y = 0.25$ [5], Fe^{3+} being in octahedral and tetrahedral layers sharing vertices according to various stacking sequences. For other y values, nonstoichiometric compounds with more complex microstructures are obtained [6,7].

However, the accommodation of nonstoichiometry seems to be less obvious when $[\text{FeO}_6]$ octahedra share faces. This is the case of the BaFeO_{3-y} system where, due to the bigger size of barium occupying A sites, hexagonal phases are frequently obtained. Most of the previous studies have reported the occurrence of a 6H-type phase depending on the y value and requiring six $[\text{AO}_3]$ hexagonal layers for describing the unit cell [8-10]. However, very few studies refer to a 12H structural type. Zanne et al. [11] prepared BaFeO_{3-y} phases which, according to X-ray powder diffraction data, were described as isostructural with 12H- BaCrO_3 [12], having $R\bar{3}m$ space group. The 12H structural type shows actually a rhombohedral symmetry and can be described as formed by chains of three octahedra sharing faces linked by corner sharing octahedra. Twelve $[\text{AO}_3]$ layers form the $(\text{hhcc})_3$ stacking sequence necessary to describe the unit cell. Later on, Takeda et al. [13,14] have also reported the existence of a 12H-type phase on the basis of crystal X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy data.

In order to understand the nonstoichiometry mechanism in the BaFeO_{3-y} system, we have undertaken a systematic investigation of the $0 < y \leq 0.5$ composition range by X-ray diffraction, electron diffraction, HREM and Mössbauer spectroscopy. As a result of this study, we have pointed out that in the $0.07 \leq y \leq 0.13$ range, only a 12H hexagonal-type phase appears [15]. We describe in this paper the structural features

of $\text{BaFeO}_{2.93}$.

EXPERIMENTAL

$\text{BaFeO}_{2.93}$ was prepared by treating under high oxygen pressure ($p_{\text{O}_2} = 1.5$ kb.) at 750°C for 48 hours the $\text{BaFeO}_{2.75}$ compound whose preparation has previously been described [15].

Powder X-ray characterization was performed on a SIEMENS D-500 diffractometer equipped with a secondary graphite monochromator and using $\text{CuK}\alpha$ radiation. The pattern for the Rietveld method refinement was achieved by steps of 0.05° (2θ) in the angle range 18° - 120° , using a counting time of ten seconds per point.

Electron diffraction and microscopy have been performed on a SIEMENS ELMISKOP 102 microscope, fitted out with a double tilting goniometer stage, kindly lent to us by the " Instituto de Materiales ", CSIC, Madrid.

The oxidation state of iron was determined by titration after dilution in 3N HCl with an excess of Mohr salt.

RESULTS AND DISCUSSION

The X-ray powder diffraction pattern of $\text{BaFeO}_{2.93}$ can be indexed on the basis of a hexagonal cell with $a = 5.7 \text{ \AA}$ and $c = 27.9 \text{ \AA}$ in good agreement with the results obtained by Zanne [16] for a phase of a similar composition.

As pointed out in the appendix of reference (17), the reciprocal unit cell of hexagonal perovskites can be described in terms of the reciprocal cell of a cubic perovskite, even when

such a cell is not the true subcell of the hexagonal one. We use systematically this method in the interpretation of our electron patterns.

Fig. 1a shows the electron diffraction pattern along the $[010]_h$ zone axis, where a twelvefold superstructure along the $[1\bar{1}\bar{1}]_c^*$ and other threefold superstructure following the $[211]_c^*$ direction can be observed with respect to the perovskite sublattice. On the other hand, Fig. 1b shows the electron diffraction pattern corresponding to the $[001]_h$ zone axis where a threefold superlattice of the perovskite structure can be seen along $[12\bar{1}]_c^*$. According to these patterns only (hkl) reflections with $-h+k+l = 3n$ appear, confirming the rhombohedral symmetry

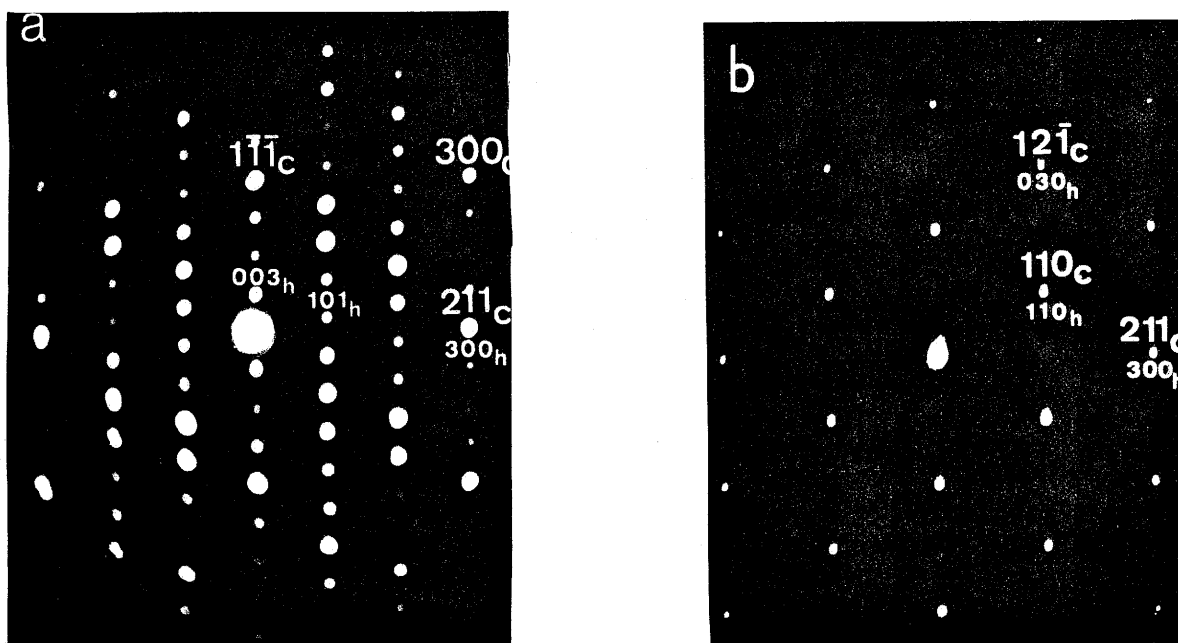


Fig. 1a - Electron diffraction patterns of $\text{BaFeO}_{2.93}$
 -a- $[010]_h$ zone axis -b- $[001]_h$ zone axis

previously proposed [11]. In the following, we will describe this material, for convenience, in the hexagonal cell.

From the previous electron diffraction patterns, a relationship between the 12H and the cubic perovskite reciprocal cell (which is represented in Fig. 2a) can be established according to the following expression :

$$\begin{aligned} a &= 1/3 [211]_c^* \\ b &= 1/3 [12\bar{1}]_c^* \\ c &= 1/12 [1\bar{1}\bar{1}]_c^* \end{aligned} \quad \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_h = \begin{bmatrix} 2/3 & 1/3 & 1/3 \\ 1/3 & 2/3 & \bar{1}/3 \\ 1/12 & \bar{1}/12 & \bar{1}/12 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_c$$

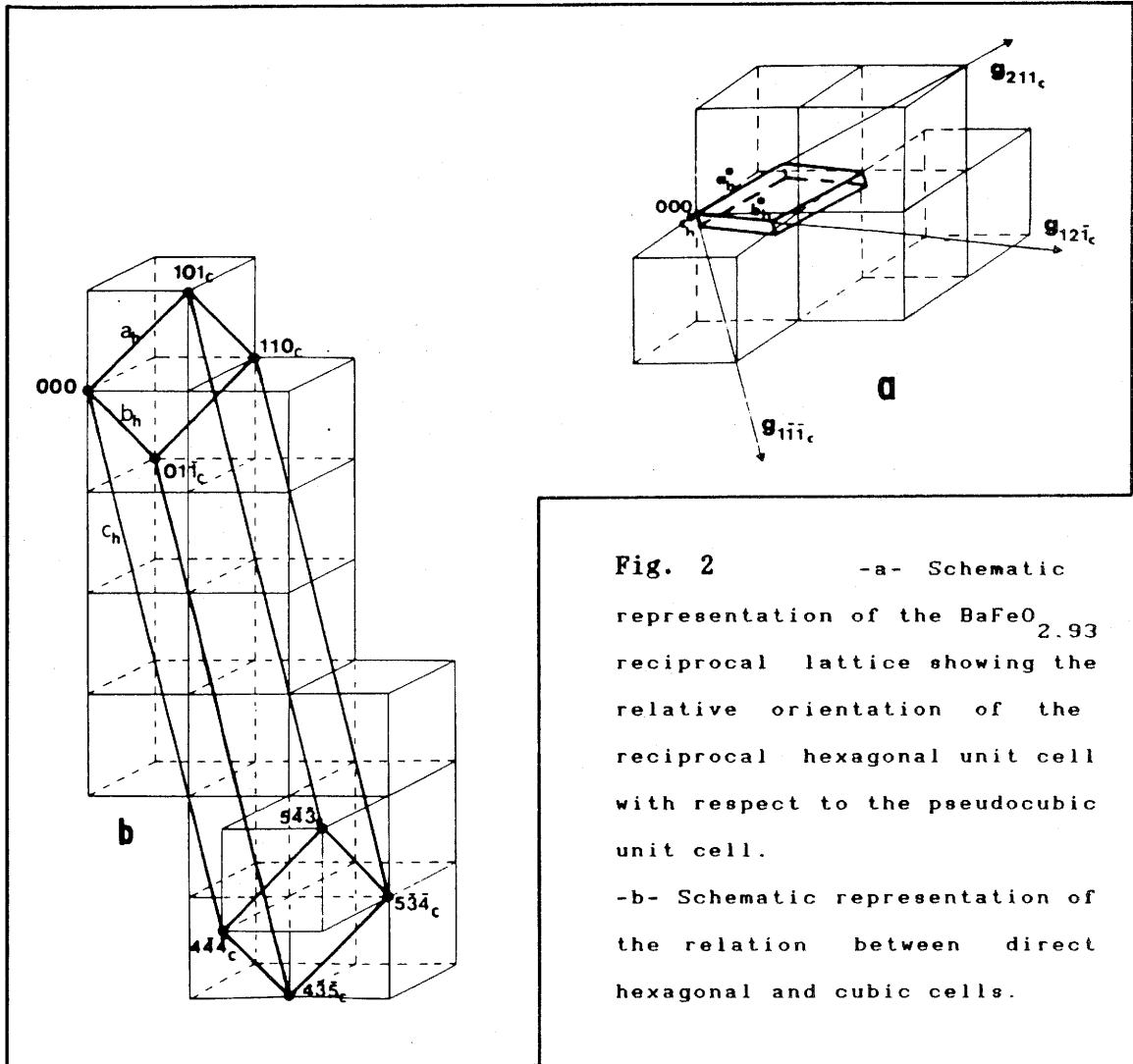


Fig. 2 -a- Schematic representation of the BaFeO_{2.93} reciprocal lattice showing the relative orientation of the reciprocal hexagonal unit cell with respect to the pseudocubic unit cell.

-b- Schematic representation of the relation between direct hexagonal and cubic cells.

As $[a]_h^* = [M].[a]_c^*$ implies that $[a]_h = [(M)^{-1}]^t.[a]_c$, the relationship between both direct cells (Fig. 2b) is :

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_h = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 4 & \bar{4} & \bar{4} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_c$$

the following relationship between both unit cell parameters being : $\bar{a}_h = \bar{a}_c + \bar{c}_c$, $\bar{b}_h = \bar{b}_c - \bar{c}_c$, $\bar{c}_h = 4\bar{a}_c - 4\bar{b}_c - 4\bar{c}_c$

Fig.3 shows the electron micrograph corresponding to the $[010]_h$ zone axis. All the observed crystals show a good order. This feature and the lack of streaking in the electron diffraction patterns indicates that the anionic vacancies (whose concentration in the sample is small (2.3%)) are either randomly dispersed giving an average 12H structure characteristic of long-distance disorder of these vacancies , or, if some kind of ordering exists, it would be non periodic and its contribution to

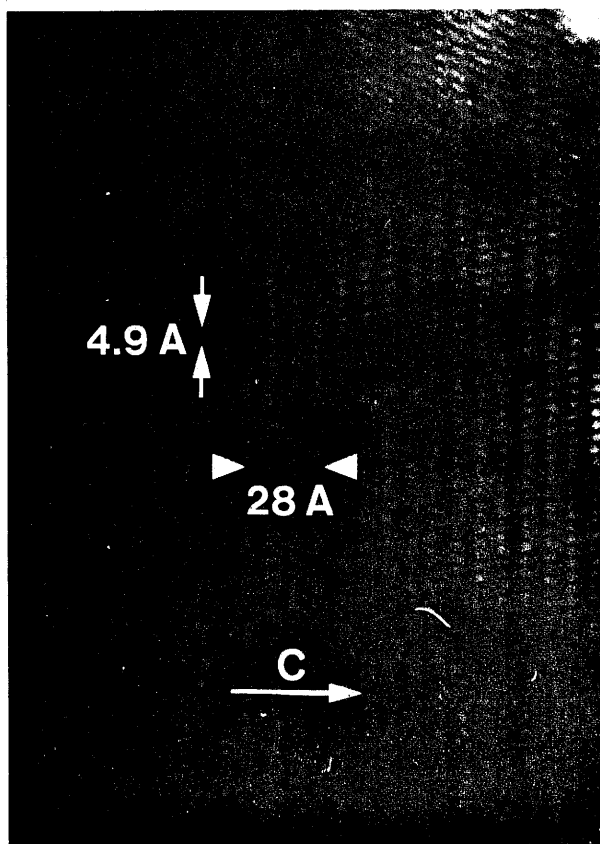


FIG. 3

Electron microscopic
image of $\text{BaFeO}_{2.93}$
viewed along $[010]_h$

the diffraction patterns would appear in the incoherent background between Bragg reflections. On the other hand, although a better resolution seems to be necessary to confirm from this image [17,18] the stacking sequence proposed by Zanne [11], the interplanar spacings are coherent with the $[AO_3]$ layer sequence of the 12H structural type.

In order to confirm the structure previously proposed [11], we have used the Rietveld method [19] for the X-ray powder diffraction data for refining the structure of $BaFeO_{2.93}$. In a first attempt, we have considered the $R\bar{3}m$ space group proposed by Zanne [11]. Although the fit of the pattern using this space group is reasonably good, the final result leads to sites for Ba and Fe separated only by 0.96 Å. This assumption should be obviously ruled out.

It is why we performed a new fitting on the basis of the $R3m$ space group, which is non-centrosymmetrical and can describe the stacking sequence $(hhcc)_3$ without disorder. In these conditions the number of atoms in the asymmetrical unit is higher which obviously results in an increase of the structural parameters. According to the electron microscopy results, the oxygen vacancy distribution was assumed to be at random and the selected starting parameters were those corresponding to the ideal close packing of the BaO_3 layers in the sequence $(hhcc)_3$. Background contributions were fitted with a polynomial function, an overall temperature factor being considered.

With these starting parameters, two refinements were performed. Only in the second one, some restrictions in the structural parameters were considered as explained in the following. Fig.4 shows the experimental and calculated profiles with the difference plotting in absence of any restriction. R_B and R_{WP} values which are 8.59 and 17.77 respectively, ($R_E = 7.28$) can be considered as acceptable in

this kind of refinement [21]. The resulting positions are listed in Table I, while Table II shows the interatomic angles and distances. The lattice parameters obtained from these results are : $a = 5.6915(5) \text{ \AA}$ and $c = 27.981(1) \text{ \AA}$.

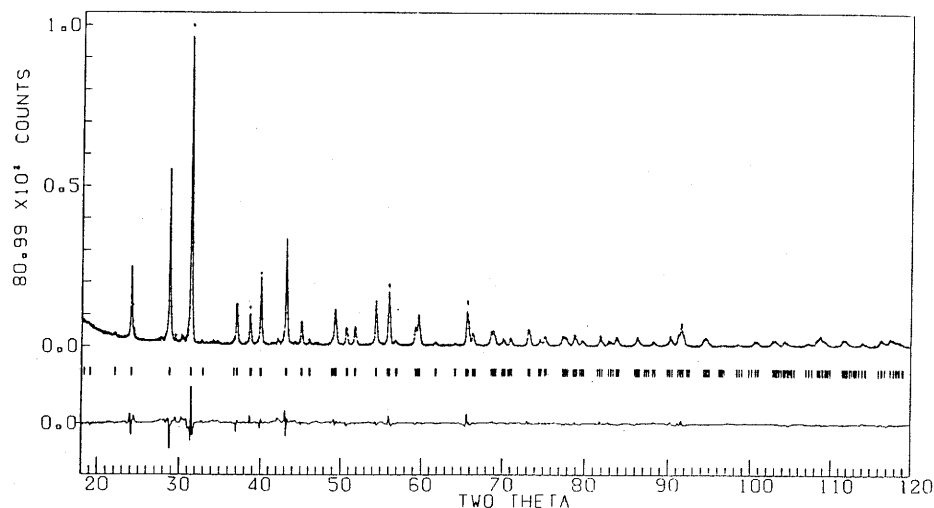


Fig. 4 - X-ray powder diffraction profile for $\text{BaFeO}_{2.93}$ after the first refinement. Small circles are the experimental points and the continuous line goes through the calculated points.

TABLE I

Atomic positions for $\text{BaFeO}_{2.93}$ (first refinement)

ATOM	x	y	z
Ba(1)	0	0	0
Ba(2)	0	0	0.8353(5)
Ba(3)	0	0	0.4260(3)
Ba(4)	0	0	0.5815(5)
Fe(1)	0	0	0.117(1)
Fe(2)	0	0	0.204(1)
Fe(3)	0	0	0.305(1)
Fe(4)	0	0	0.713(1)
O(1)	0.156(8)	-0.156(8)	0.342(1)
O(2)	0.177(5)	-0.177(5)	0.168(2)
O(3)	-0.198(5)	0.198(5)	0.094(1)
O(4)	-0.140(5)	0.140(5)	0.252(2)

TABLE II

Bond distances (Å) and angles (°) in BaFeO_{2.93}

Ba(1)-O(1)	2.85(4)	Fe(1)-Fe(2)	2.43(3)
Ba(1)-O(3)	3.28(4)	Fe(1)-O(2)	2.25(5)
Ba(1)-O(4)	2.94(5)	Fe(1)-O(3)	2.06(4)
Ba(2)-O(2)	2.85(3)	Fe(2)-Fe(3)	2.84(3)
Ba(2)-O(3)	2.47(5)	Fe(2)-O(2)	2.02(4)
Ba(2)-O(4)	3.02(5)	Fe(2)-O(4)	1.94(5)
Ba(3)-O(1)	2.82(5)	Fe(3)-Fe(4)	3.89(2)
Ba(3)-O(2)	2.62(5)	Fe(3)-O(1)	1.84(5)
Ba(3)-O(3)	2.86(3)	Fe(3)-O(4)	2.03(5)
Ba(4)-O(1)	3.14(5)	Fe(4)-O(1)	2.05(5)
Ba(4)-O(2)	2.71(5)	Fe(4)-O(3)	1.88(5)
Ba(4)-O(4)	2.86(3)		
O(1)-O(1)	2.68(6)	O(3)-Fe(1)-O(2)	84.3
O(1)-O(3)	2.88(7)	O(2)-Fe(2)-O(4)	92.17
O(1)-O(4)	2.89(8)	O(4)-Fe(3)-O(1)	96.27
O(2)-O(2)	2.66(4)	Fe(3)-O(1)-Fe(4)	164.35
O(2)-O(3)	2.79(6)	O(1)-Fe(4)-O(3)	94.08
O(2)-O(4)	2.86(7)		
O(3)-O(3)	2.31(4)		
O(4)-O(4)	2.40(4)		

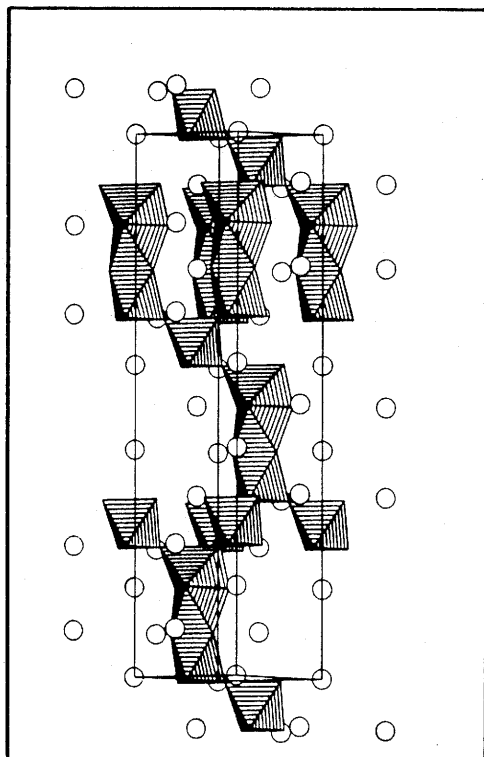


Fig. 5 Structural model of BaFeO_{2.93} as a result of the first refinement

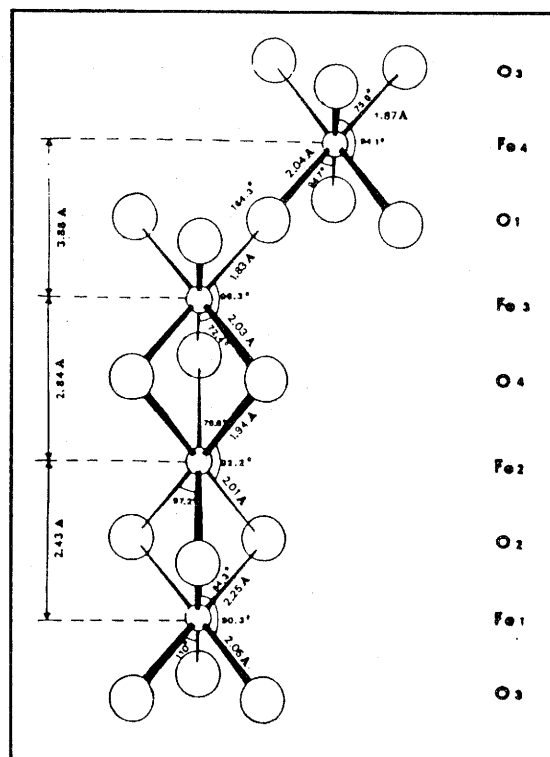


Fig. 6 Fe environment after the first fit.

This fitting leads to a quite irregular structure in which, as shown in Fig. 5, some octahedra surrounding Fe atoms should be strongly distorted with respect to others. Fig. 6 shows the Fe environment in $\text{BaFeO}_{2.93}$ as a result of this first fitting.

At that stage, two Fe atoms ,Fe(2) and Fe(4), should be centered in their coordination polyhedra with six similar Fe-O distances and of the same order of magnitude than those observed in this kind of oxides [21]. On the contrary, Fe(1) and Fe(3) should be slightly shifted from the center of the octahedron, showing three short distances, Fe(1)-O(3) and Fe(3)-O(1) and three longer ones, Fe(1)-O(2) and Fe(3)-O(4).

In the second refinement, we have considered as a restriction that the moduli of x coordinates were the same for the oxygen atoms. Fig. 7 shows the experimental and calculated profiles with the obtained difference plotting. The R_B and R_{wp} values in this case, are 7.47 and 18.04 respectively ($R_E = 7.47$). The refined atomic positions are reported in Table III, while the more significant angles and bond distances are listed in Table IV.

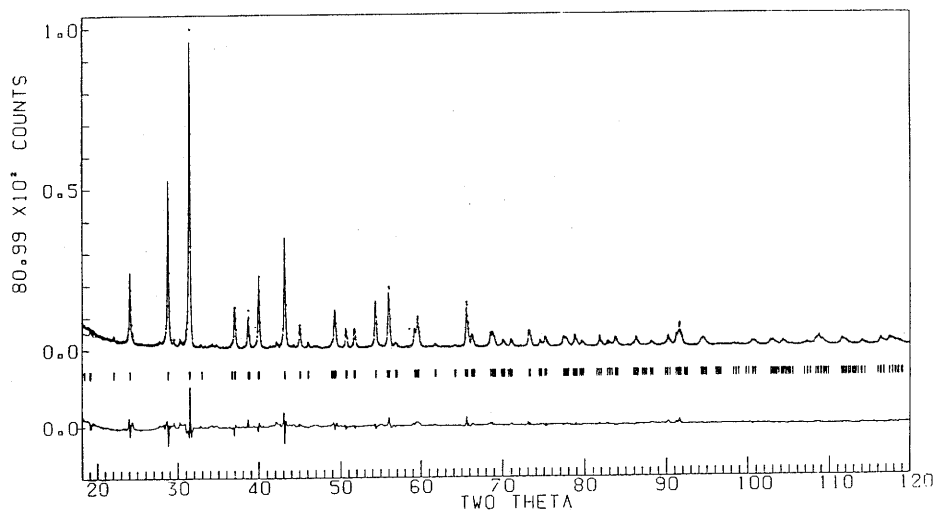


Fig.7 X-ray powder diffraction profile as a result of the second fit.

TABLE III.

Atomic positions for BaFeO_{2.93} (second refinement)

ATOM	x	y	z
Ba(1)	0	0	0
Ba(2)	0	0	0.8936(8)
Ba(3)	0	0	0.4259(3)
Ba(4)	0	0	0.5854(8)
Fe(1)	0	0	0.123(1)
Fe(2)	0	0	0.207(1)
Fe(3)	0	0	0.310(1)
Fe(4)	0	0	0.710(1)
O(1)	0.178(2)	-0.178(2)	0.337(4)
O(2)	0.178(2)	-0.178(2)	0.176(1)
O(3)	-0.178(2)	0.178(2)	0.090(1)
O(4)	-0.178(2)	0.178(2)	0.263(1)

TABLE IV

Bond distances (Å) and angles (°) in BaFeO_{2.93}

Ba(1)-O(1)	2.85(1)	Fe(1)-Fe(2)	2.35(4)
Ba(1)-O(3)	3.09(9)	Fe(1)-O(2)	2.30(3)
Ba(1)-O(4)	2.49(3)	Fe(1)-O(3)	1.98(5)
Ba(2)-O(2)	2.85(1)	Fe(2)-Fe(3)	2.89(4)
Ba(2)-O(3)	2.76(9)	Fe(2)-O(2)	1.96(2)
Ba(2)-O(4)	2.95(4)	Fe(2)-O(4)	2.35(3)
Ba(3)-O(1)	3.04(9)	Fe(3)-Fe(4)	3.78(2)
Ba(3)-O(2)	2.80(3)	Fe(3)-O(1)	1.90(4)
Ba(3)-O(3)	2.85(1)	Fe(3)-O(4)	2.21(3)
Ba(4)-O(1)	2.83(1)	Fe(4)-O(1)	1.90(7)
Ba(4)-O(2)	2.62(4)	Fe(4)-O(3)	2.01(7)
Ba(4)-O(4)	2.86(1)		
O(1)-O(1)	2.65(1)		
O(1)-O(3)	2.87(1)	O(3)-Fe(1)-O(2)	87.5
O(1)-O(4)	2.71(9)	O(2)-Fe(2)-O(4)	87.7
O(2)-O(2)	2.65(1)	O(4)-Fe(3)-O(1)	82.3
O(2)-O(3)	2.97(9)	Fe(3)-O(1)-Fe(4)	166.2
O(2)-O(4)	2.99(5)	O(1)-Fe(4)-O(3)	94.6
O(3)-O(3)	2.65(1)		
O(4)-O(4)	2.65(1)		

As it can be seen in Fig.8, the structural model thus obtained is much more symmetrical than the previous one, all octahedra being identical in this case. The Fe environment is shown in Fig. 9.

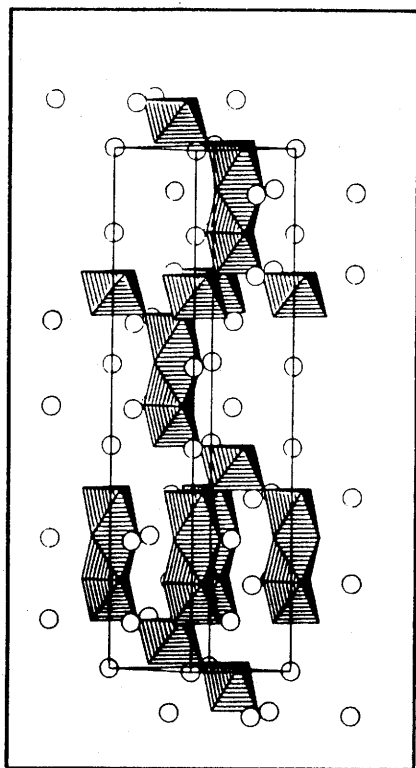


Fig. 8 Structural model for $\text{BaFeO}_{2.93}$ as a result of the second refinement.

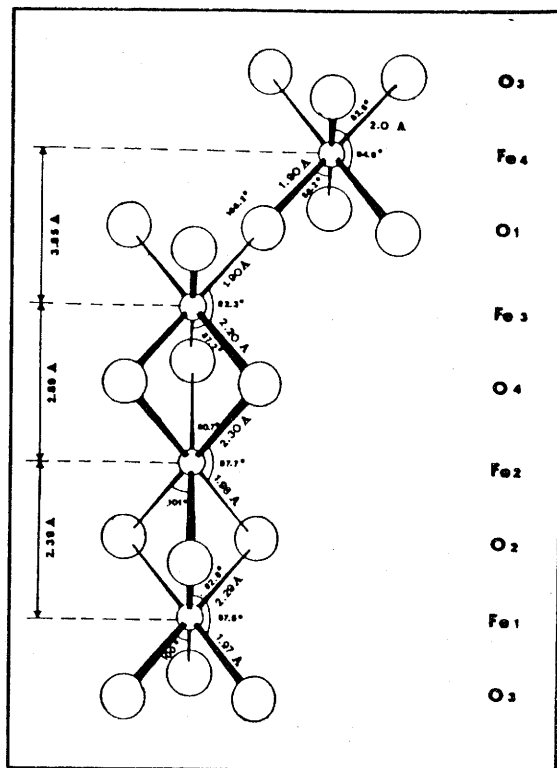


Fig. 9 Iron environment for the second structural model.

Only Fe(4) whose octahedron shares corners with other six ones, is almost centered within its coordination polyhedron. The six Fe-O distances are of the same order of magnitude than those observed in the previous structural model. On the contrary, Fe(1), Fe(2) and Fe(3) are shifted from their polyhedron center showing three short distances Fe(1)-O(3), Fe(2)-O(2) and Fe(3)-O(1) and three longer ones Fe(3)-O(2), Fe(2)-O(2) and Fe(3)-O(4) originating between face sharing octahedra a Fe(1)-Fe(2) distance shorter than the Fe(2)-Fe(3) distance which surprisingly does not minimize the electrostatic interactions.

We have to bear in mind that the smaller value of the oxygen diffusion factor with respect to those of either barium or iron implies that the atomic positions and occupancy factors cannot be perfectly determined from X-ray powder diffraction

data, leading to relatively large errors in the interatomic distances and bond angles involving the oxygen. For instance, the average Fe-O distances in face sharing octahedra appears too much long for Fe³⁺ and Fe⁴⁺ cations.

It is worthwhile emphasizing that the second refinement gives lower R-values than the first one. This could be due to the fact that in the first refinement there are more oxygen positions to be refined and the sensitivity to the oxygen structure parameters is not sufficient to allow us converging to an acceptable minimum. For this reason we consider the constrained refinement as the more reliable one. However, a study by neutron diffraction, now in progress, seems to be necessary to determine a more accurate structure and consequently, the oxygen positions and the vacancy location. In any case, in spite of the impossibility to describe correctly the oxygen sublattice, the cationic arrangement shows that the average structure can be described as an ordered (hhcc)₃ stacking sequence which accounts well for the R3m space group.

REFERENCES

- [1] V.H.GOLDSCHIMDT " *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII-VIII* " (1927-1928).
- [2] E.F. BERTAUT, P. BLUM and A. SAGNIERES, *Acta Crystallogr.*, (1959), 12, p.149.
- [3] C. GREAVES, A.J. JACOBSON, A.J. TOFIELD and B.E.F. FENDER, *Acta Crystallogr.*, (1975), B31, p.641.
- [4] J-C. GRENIER, J. DARRIET, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, (1976), 11, p.1219.
- [5] J.M. GONZALEZ-CALBET, and M. VALLET-REGI, *J. Solid State Chem.*, (1987), 68, p.266.
- [6] M. VALLET-REGI, J.M. GONZALEZ-CALBET, M. ALARIO-FRANCO, J-C. GRENIER and P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, (1984), 55, p.251.
- [7] M. ALARIO-FRANCO, M.J. RODRIGUEZ-HENCHE, M. VALLET-REGI, J.C. GRENIER, A. WATTIAUX and P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, (1983), 46, p.23.
- [8] J.B. MAC CHESNEY, P.K. GALLAGHER and D.N.E. BUCHANAN, *J. Chem. Phys.*, (1965), 43, p.516.

- [9] S. MORI, *J. Amer. Ceram. Soc.*, (1966), 49, p.600.
- [10] T. NEGAS and R.S. ROTH,
J. Res. Nat. Bur. Stand., (1969), 73, p.425.
- [11] M. ZANNE and C. GLEITZER,
Bull. Soc. Chimique (France), (1971), 5, p.1568.
- [12] B.L. CHAMBERLAND
Inorganic. Chem., (1968), 8, p.286.
- [13] Y. TAKEDA, M. SHIMADA, F. KANAMARU and M. KOIZUMI,
J. Solid. State. Chem., (1973), 7, p.229.
- [14] Y. TAKEDA, M. SHIMADA, F. KANAMARU and M. KOIZUMI,
Mat. Res. Bull., (1974), 9, p.537.
- [15] J.C. GRENIER, A. WATTIAUX, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER,
M. PARRAS, M. VALLET-REGI, J.M. GONZALEZ-CALBET and
M. ALARIO-FRANCO,
J. Solid State Chem, 1988, 79 (in press).
- [16] M. ZANNE, *Thesis, Nancy University*, (1973).
- [17] A.J. JACOBSON and H.L. HUTCHISON,
J. Solid State Chem., (1980), 35, p.334.
- [18] A. J. JACOBSON,
Acta Crystallogr., (1976), B32, p. 1087.
- [19] H. M. RIETVELD, *J. Appl. Cryst.*, (1969), 2, p.65.
- [20] D.B. WILES and R.A. YOUNG,
J. Appl. Cryst., (1981), 14, p.149.
- [21] J.L. HUTCHISON and A.J. JACOBSON,
J. Solid State Chem., (1977), 20, p.417

III.5.2. ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES

La figure 1 représente l'évolution thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire de $\text{BaFeO}_{2.93}$ entre 4 et 600 K, température au-delà de laquelle cette phase n'est plus stable.

Le maximum de susceptibilité observé autour de 280 K et associé à la disparition d'une faible composante ferromagnétique ($\simeq 4.10^{-3} \mu_B$ à 4,2 K) pourrait correspondre à la température d'ordre magnétique de ce composé. De plus, ceci semble en bon accord avec les résultats antérieurs obtenus par M. Zanne (1) et T. Takeda (2) qui annonçaient des températures d'ordre respectivement de 250 et 270 K.

Au delà de cette température, on observe un comportement paramagnétique de type Curie-Weiss avec une constante de Curie molaire, $C_M = 0.75 \text{ uem.CGS}$ et une température de Curie paramagnétique positive $\theta_p \simeq 270 \text{ K}$; cette valeur relativement élevée caractérise des interactions ferromagnétiques fortes.

En revanche, la faible valeur de la constante de Curie ne pourrait s'expliquer que par la présence de Fe^{4+} et Fe^{3+} dans des configurations électroniques à spin faible ($C_{th} \simeq 0.90 \text{ uem.CGS}$). Une telle hypothèse semble toutefois en désaccord avec des valeurs aussi élevées de la température d'ordre magnétique et de la susceptibilité molaire ($\chi_M \simeq 1500 \text{ uem.CGS}$) qui laissent supposer la participation d'un nombre d'électrons plus important, c'est-à-dire de configurations électroniques de spin plus élevé.

Ce comportement magnétique pourrait aussi provenir d'une structure magnétique particulière due à la structure 12 H. Des études par diffraction de neutrons sont nécessaires.

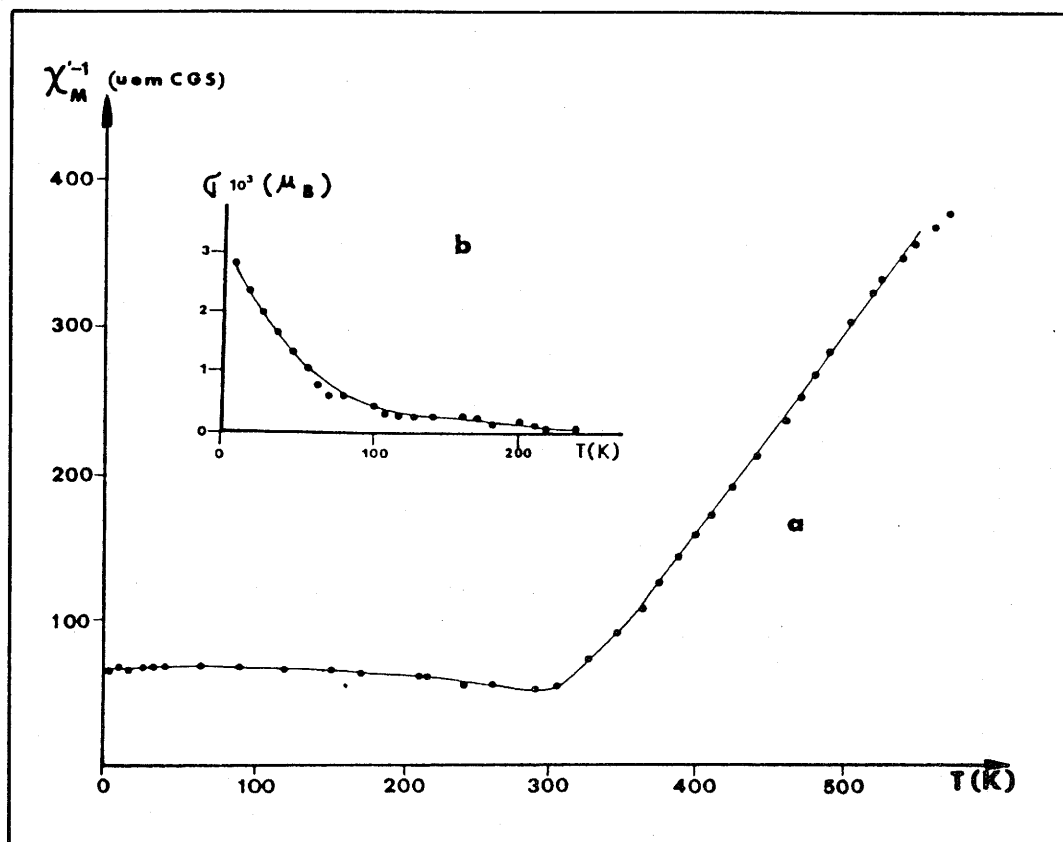


Fig. 1. Evolutions thermiques (a) de l'inverse de la susceptibilité molaire, (b) du moment magnétique de $\text{BaFeO}_{2.93}$.

REFERENCES

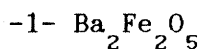
1. M. Zanne, Thèse, Université de Nancy (1972)
2. Y. Takeda, M. Shimada, F. Kanamuru, M. Koizumi et N. Yamamoto, Mat. Res. Bull., 9, 537 (1974)

III.6. COMPORTEMENT DES PHASES BaFeO_{3-y} A HAUTE TEMPERATURE

Le comportement des phases BaFeO_{3-y} à haute température a été étudié par trois techniques:

- l'analyse thermique différentielle (ATD).
- l'analyse thermogravimétrique (ATG).
- la diffraction de rayons X.

Les mesures d'ATD et ATG ont été réalisées simultanément avec un appareillage STA781 étalonné avec de l'alumine recuite à 1400°C. Pour la diffraction X, nous avons utilisé un diffractomètre à compteur (MRC monté sur un spectrogoniomètre Philips PW 1050) avec une anticathode de Co. L'échantillon était déposé en film mince sur un résistor de Pt dont la température était connue.



Dans un premier temps des études réalisées sous atmosphère d'azote pour laquelle $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-3}$ atm. entre 25 et 1200°C, ne montrent aucune variation de masse aussi bien à température croissante que décroissante. En revanche, une transition endothermique réversible est observée à 870°C. Le diffractogramme du produit résiduel est identique à celui de la phase monoclinique de départ.

Les mêmes études réalisées sous air ($P_{\text{O}_2} = 0.2$ atm.) ne révèlent aucune variation de masse à température croissante et une légère oxydation à température décroissante correspondant à l'apparition de 8% de Fe^{4+} (Fig.1). L'ATD est sensiblement identique à celle réalisée sous azote si ce n'est que la température de transition est légèrement plus basse (840°C). Le diffractogramme du produit résiduel confirme l'oxydation, il est identique à celui de $\text{BaFeO}_{2.54}$.

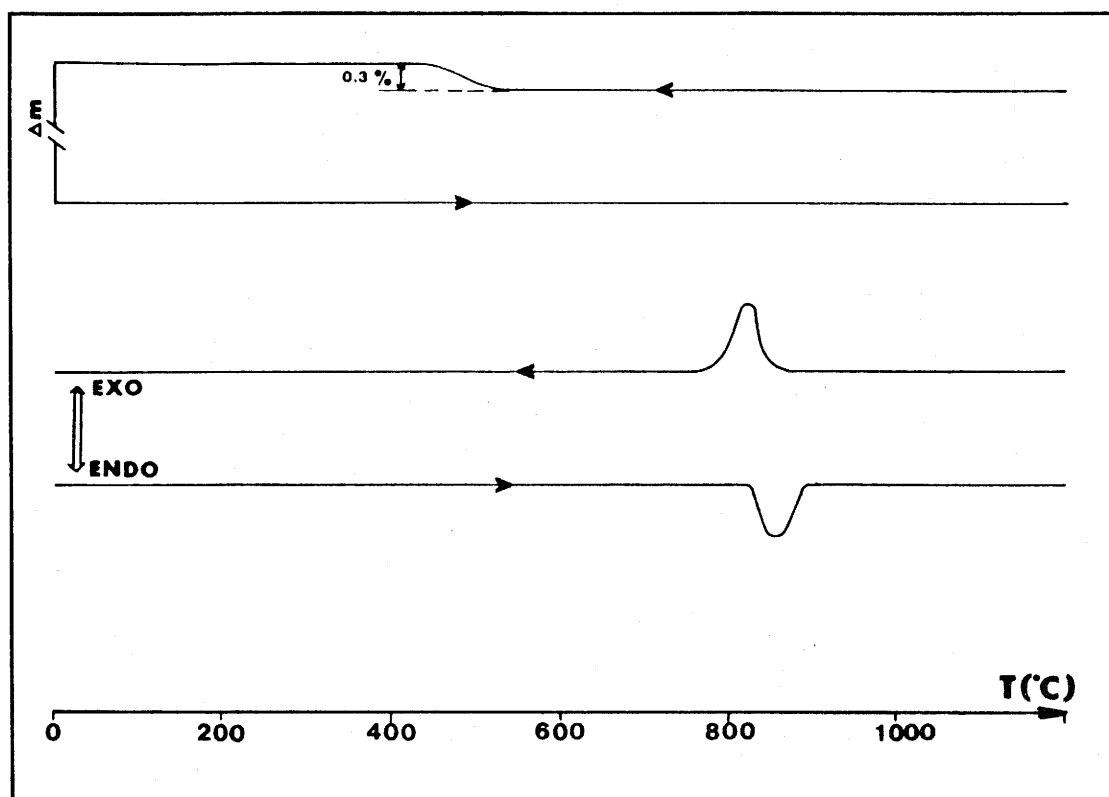


Fig. 1. Courbes d'ATD et d'ATG relatives à $\text{BaFeO}_{2.50}$

Les diffractogrammes obtenus à diverses températures (Fig.2) ne montrent aucun changement important avant 600°C . Au-delà de cette température, l'intensité relative de certains pics, plus précisément, ceux correspondant à une perovskite cubique, augmente. A température voisine de 900°C , le spectre est celui d'une phase de type perovskite cubique dont les raies de diffraction sont fines et de paramètre réticulaire $a = 4.10 \text{ \AA}$ (Fig. 3).

Ce type de transition avait déjà été observé dans des phases homologues du cobalt ($\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ (1)) et de fer ($\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (2)). Cette transition, qui se produit sans changement de composition, avait été interprétée en termes de disparition de l'ordre des lacunes comme celui observé dans la structure brownmillérite. Il est raisonnable de penser qu'un phénomène similaire a lieu dans $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

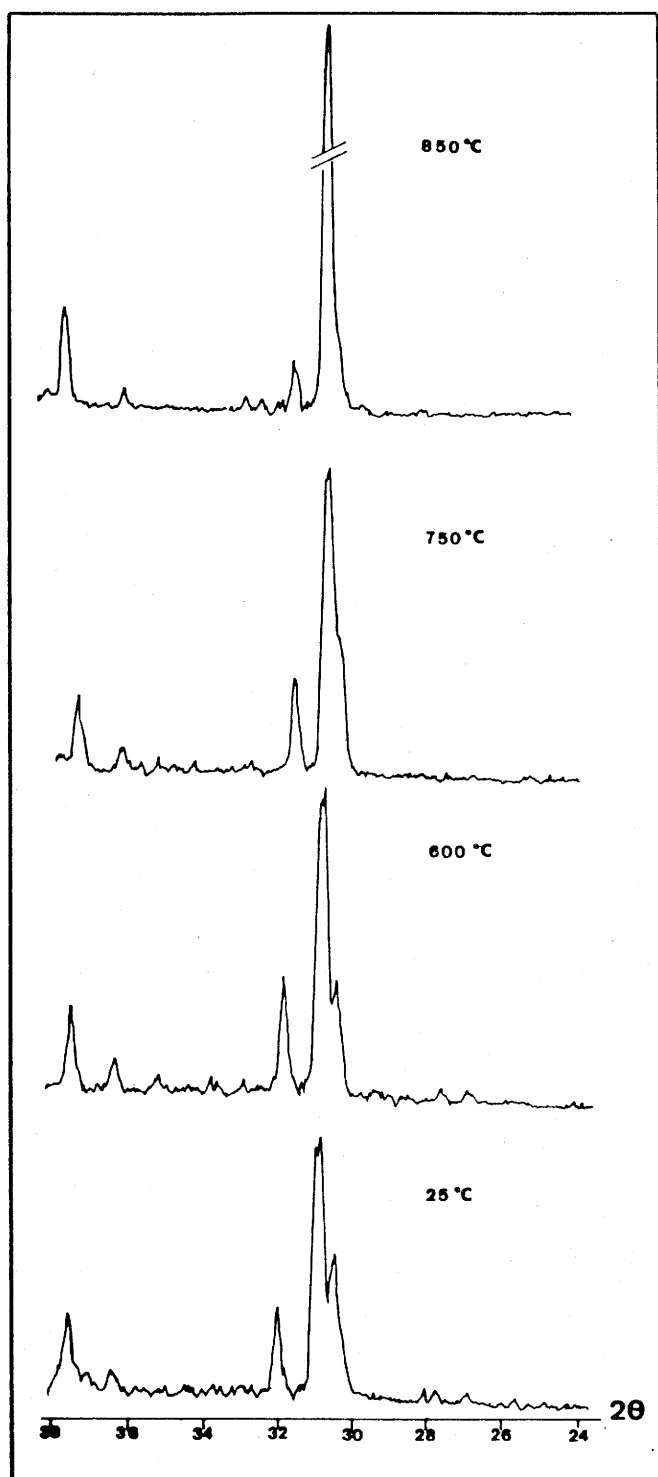


Fig. 2.

Diffractogrammes de $\text{BaFeO}_{2.50}$
obtenus à diverses
températures.

Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer la symétrie cubique à haute température :

- La formation de microdomaines de symétrie interne monoclinique, comme cela l'avait été observé dans le système Ca-La-Fe-O (3,4). Il faut néanmoins souligner que ces microdomaines ne se forment de manière stable que grâce à l'apparition de Fe^{4+} .

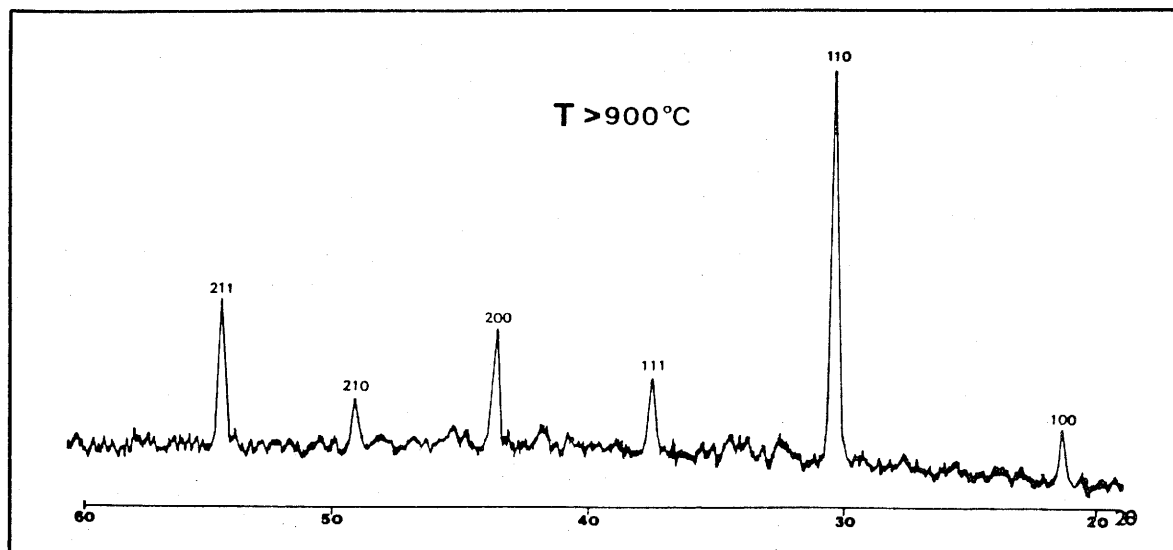


Fig. 3. Diffractogramme typique de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ à température supérieure à 900°C .

- un désordre des lacunes d'oxygène à haute température avec occupation statistique de l'oxygène (5/6) dans tous les sites de la perovskite.

Cette dernière hypothèse semble être corroborée par un étude récente (L. Fournés et al.(5)) par spectroscopie Mössbauer des phases SrFeO_{3-y} dont le spectre de la phase cubique à haute température ne comporte qu'un seul singulet caractéristique d'un seul site pour le fer.

Il faut noter que dans le ferrite de baryum $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ deux transitions ont été observées, l'une réversible à 900°C (monoclinique \leftrightarrow cubique), l'autre non-réversible (monoclinique \rightarrow orthorhombique) sous le faisceau électronique. Bien que les conditions expérimentales soient très différentes, on peut se demander s'il existe une relation entre les phases concernées, c'est-à-dire si la phase orthorhombique est un stade intermédiaire de l'ordre des lacunes entre les phases monoclinique et cubique.

A ce jour, nous n'avons pas pu isoler la phase orthorhombique qui semble nécessiter des conditions expérimentales particulières, à

savoir, une trempe brutale de l'échantillon après une irradiation sous le faisceau électronique.

-2- Phases de symétrie hexagonale

La Fig. 4, représente les courbes obtenues en ATG et ATD pour la phase 12H de composition $\text{BaFeO}_{2.93}$.

Entre 25 et 400°C, le matériau semble très stable. Au-delà de 400°C une perte de masse est observée ($\Delta m = -0.91\%$ correspondant à une réduction $\text{BaFeO}_{2.93} \rightarrow \text{BaFeO}_{2.80}$) et un large pic endothermique se produit vers 600-650°C. Au-delà de 700°C, la perte d'oxygène, ou encore la réduction se poursuit jusqu'à 900°C, température pour laquelle la variation totale Δm est -2.9% et correspond à la réduction en $\text{BaFeO}_{2.50}$. On notera aussi la présence d'un faible phénomène endothermique à 900°C.

La diffraction X en fonction de la température (Fig.5) montre à partir de 600°C, dans le spectre de la phase 12H de départ, l'apparition de raies correspondant à la phase 6H. A température croissante les pics de la phase 12H diminuent et apparaissent des pics de la phase cubique $\text{BaFeO}_{2.50}$ de haute température qui subsistent seuls à partir de 900°C.

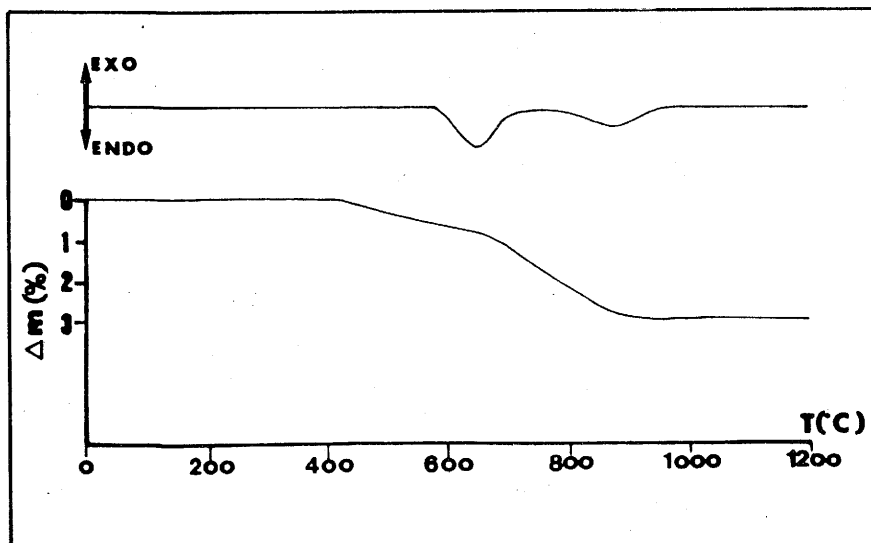


Fig. 6.

Courbes d'ATD et d'ATG
relatives à $\text{BaFeO}_{2.93}$.

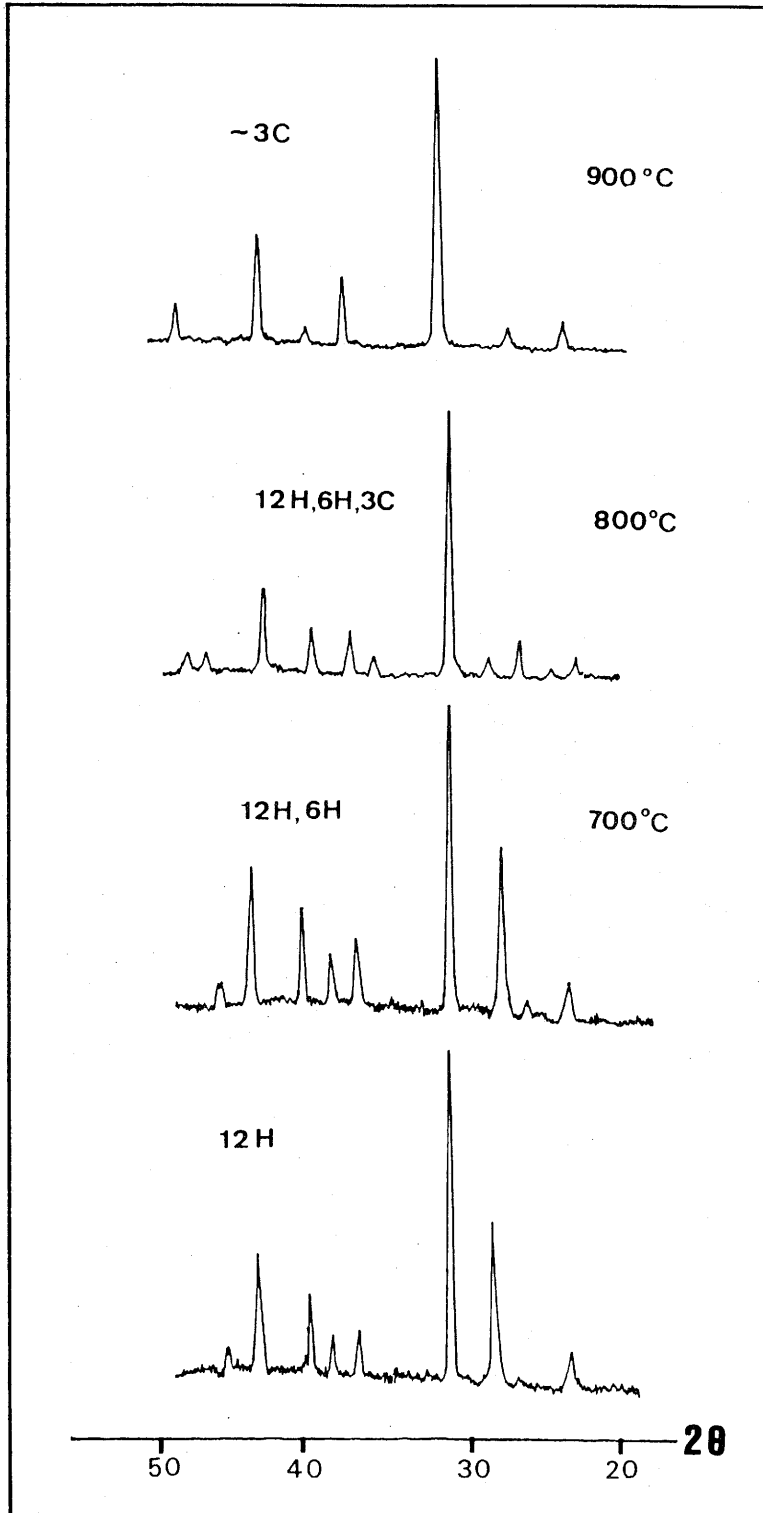


Fig. 7. Diffractogrammes de $\text{BaFeO}_{2.93}$ obtenus à diverses températures.

REFERENCES

1. N. Ea, Thèse 3^{ième} cycle, Université de Bordeaux I (1983)
2. J.M. Gonzalez-Calbet et J.R. Carvajal, Solid State Com., 62(4), 231 (1987).
3. M. Alario-Franco, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi et J.C. Grenier, J. Solid State Chem., 49, 219 (1983).
4. J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, M. Alario-Franco and J.C. Grenier, Mat. Res. Bull., 18, 285 (1983).
5. L. Fournés, Y. Potin, J.C. Grenier, G. Demazeau and M. Pouchard, Solid State Com., 62(4), 239 (1987).

IV. SYSTEME $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)

IV.1. Electron Microscopy and Diffraction of Barium-Lanthanum Ferrites: Ba_xLa_{1-x}FeO_{3-y}

M. PARRAS,* M. VALLET-REGI,* J. M. GONZÁLEZ-CALBET,^{1,*}
M. ALARIO-FRANCO,* AND J. C. GRENIER†

**Facultad de Ciencias Químicas, Dpto. Química Inorgánica, Universidad Complutense, 28040-Madrid, Spain; and †Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, 33405 Talence-Cedex, France*

Received August 6, 1987; in revised form November 18, 1987

The system formed by Ba₂Fe₂O₅ and LaFeO₃ has been studied at the microstructural level. Four different phases, which are metrical multiples of the perovskite cubic cell, appear as a function of the Ba/La ratio. Their microstructure ranges from three-dimensional multitwinning, as in LaFeO₃, to an apparently stoichiometric line phase of Ba₂Fe₂O₅ composition with parameters $a = 23.40(1) \text{ \AA}$, $b = 11.71(1) \text{ \AA}$, $c = 7.05(1) \text{ \AA}$, and $\beta = 98^\circ 3(1)'$. For $0 < x < 0.25$, cubic regions appear within a LaFeO₃ matrix. When $x = 0.33$, a double perovskite cell is intergrown with a single one. Such a single cubic perovskite is the only phase obtained in the $0.33 < x < 0.66$ range. © 1988 Academic Press, Inc.

Introduction

Due to the interest in perovskite-related ferrites, much work has been devoted to nonstoichiometry in orthoferrites (1-3). In particular, our recent work in the Ca_xLa_{1-x}FeO_{3-y} system has shown interesting and novel ways of accommodating compositional variations (4, 5). On the other hand, the Ba-Fe-O phase diagram has also been widely investigated though not conclusively (6-8). Recent work (9) has shown that presumably due to the bigger size of barium, oxygen vacancy ordering occurs in an original way, as recently seen in the case of Ba₂Fe₂O₅ whose structure has a unit cell different from the usual brownmillerite structure of Ca₂Fe₂O₅ and Sr₂Fe₂O₅ (10, 11).

In an attempt to clarify some of the microstructural aspects of these ferrites, we have undertaken a study of the substitution of lanthanum by barium in the Ba_xLa_{1-x}FeO_{3-y} system, in samples of intermediate composition between LaFeO₃ and nonstoichiometric BaFeO_{3-x}. As will be seen below, these materials contain mixed valencies of iron (Fe³⁺, Fe⁴⁺) and the ordered states observed along the composition range are very different.

Experimental

Samples of the Ba_xLa_{1-x}FeO_{3-y} system were prepared by heating stoichiometric mixtures of BaCO₃, La₂O₃, and α-Fe₂O₃ of analar quality in air at 1300°C for 3 days. The homogeneous black products were quenched to room temperature in the alumina crucibles used for synthesis.

¹ To whom correspondence should be addressed.

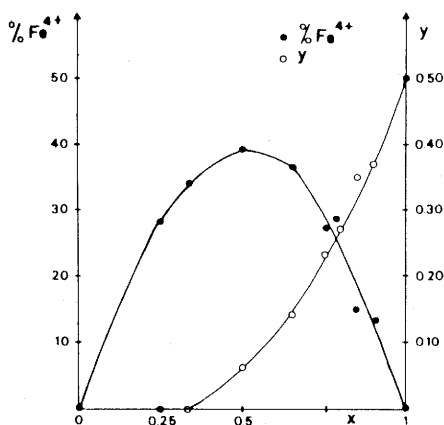
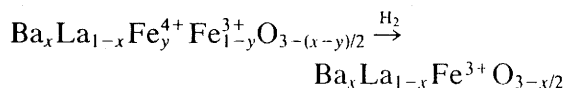


FIG. 1. Variation of the Fe^{4+} amount and of the oxygen deficiency versus x .

Powder X-ray diffraction was performed using a SIEMENS D-500 diffractometer with a graphite monochromator and $\text{CuK}\alpha$ radiation.

Electron diffraction and microscopy have been undertaken using a SIEMENS-ELMISKOP 102 electron microscopy fitted with a double tilting goniometer stage.

The average oxidation state of iron was determined by chemical analysis with $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution after reaction in 3N HCl with a known excess of Mohr's salt. The results were confirmed by thermogravimetric analysis using a Cahn balance equipped with a furnace allowing the simultaneous determination of the weight loss and reaction temperature. The sample (~ 80 mg) was usually reduced by hydrogen at 400°C and 250 Torr, according to the following reaction:



Results and Discussion

The average composition of the samples obtained by chemical and thermogravimetric analysis is shown in Fig. 1. It can be seen that the amount of Fe^{4+} increases

steadily with barium substitution until it attains 50%. Then, it decreases as steadily in the same manner. On the other hand, the oxygen deficiency with respect to the perovskite composition starts at a lanthanum substitution slightly above 33% and increases continuously.

The powder X-ray data shows three crystallographically distinct phases and an intermediate two-phase region. According to the stoichiometry, the unit cells are:

$0 \leq x \leq 0.25$: Lanthanum orthoferrite type (12) with parameters related to the a_c perovskite cell,² $a_c\sqrt{2} \times a_c\sqrt{2} \times 2a_c$; $a = 5.553(2)$ Å, $b = 5.567(2)$ Å, and $c = 7.867(3)$ Å for LaFeO_3 and $a = 5.554(4)$ Å, $b = 5.567(2)$ Å, and $c = 7.867(4)$ Å for $x = 0.25$.

$0.25 < x \leq 0.66$: Simple cubic perovskite. Cell parameter, a_c where $a = 3.933(1)$ Å for $x = 0.33$, $a = 3.942(1)$ Å for $x = 0.5$, and $a = 3.948(1)$ Å for $x = 0.66$.

$0.66 < x \leq 0.99$: Mixture of cubic perovskite and monoclinic $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

$x = 1$: Monoclinic $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (9). Cell parameters, $14a_c/\sqrt{6} \sin \beta \times 2\sqrt{2}a_c \times 7a_c/\sqrt{17} \sin \beta$, i.e., $a = 23.40(1)$ Å, $b = 11.71(1)$ Å, $c = 7.05$ Å, and $\beta = 98^\circ 3(1)'$.

If these cells are reduced to the basic perovskite cell we observe a continuous increase in a_c with the composition. This is an interesting result because in addition to the size difference between Ba^{2+} and La^{3+} —XII $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1.61$ Å and VIII $r_{\text{La}^{3+}} = 1.16$ Å (13)—some trivalent iron is oxidized at the early stages of the substitution (see Fig. 1). As, indeed, Fe^{4+} is smaller than Fe^{3+} —0.585 and 0.645 Å, respectively (13)—it appears that the size of the alkali-metal ion overrides the small decrease necessarily produced in the lattice by the smaller and more highly charged Fe^{4+} ions. This is enhanced by the fact that for substitutions

² Subindex c refers to the cubic perovskite unit cell.

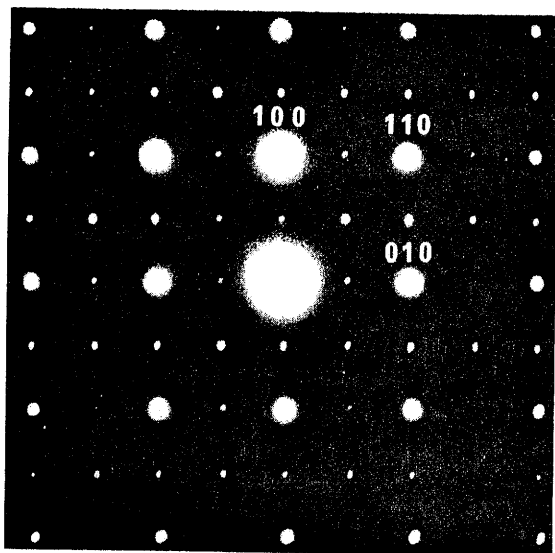


FIG. 2. Electron diffraction pattern of the $x = 0.25$ sample along the $[001]_c$ zone axis.

with $x > 0.50$, oxygen vacancies and the corresponding decreasing Fe^{4+} concentration (Fig. 1) should help to increase the basic cell size.

However, the electron diffraction and microscopy results show a somewhat different situation.

When $x = 0$, and as previously shown (5), we found a LaFeO_3 -type basic cell (henceforth called *L*) which is three-dimensionally multitwinned, that is to say, three-dimensional twin domains in which the double perovskite axis is randomly directed along one of the three possible directions.*

Introducing barium introduces an interesting case of an intergrowth "phase mixture" in which, within the same crystal, we can observe regions of *L* and of another phase which appears to be a double perovskite. Figure 2 shows a diffraction pattern of the $x = 0.25$ composition which seems similar to that of the *L*-phase along $[001]_c$. But, the corresponding micrograph (Fig. 3) reveals domains with the perovskite cell alternatively doubled in two directions and some areas where fringes separated by 3.9 \AA are crossing at 90° . Although these regions could be assigned to a single cubic

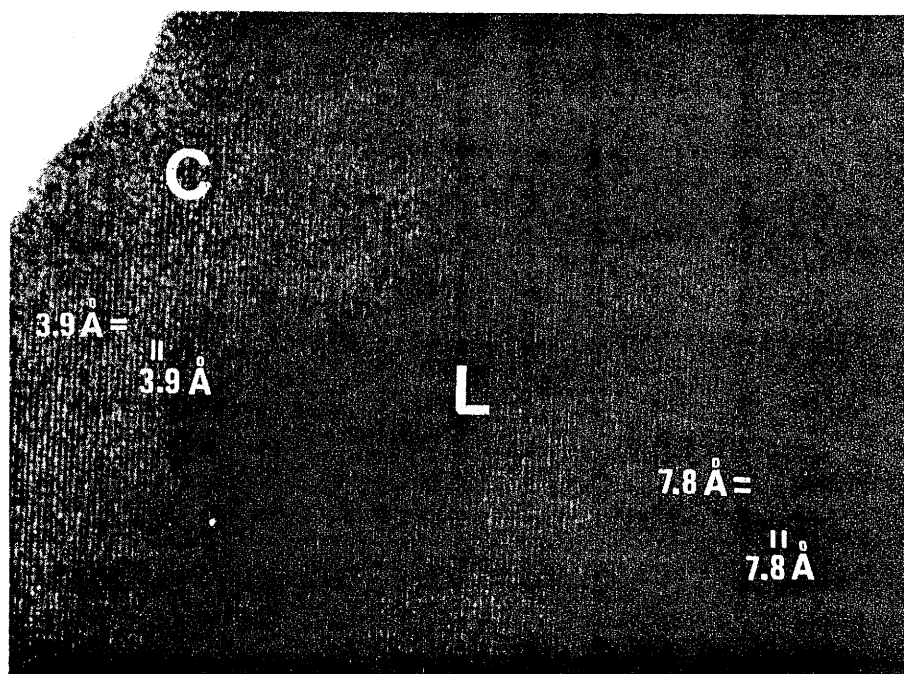


FIG. 3. Corresponding electron micrograph showing *L* twin domains intergrowth with a cubic perovskite (C).

*Voir ADDENDUM (p.151).

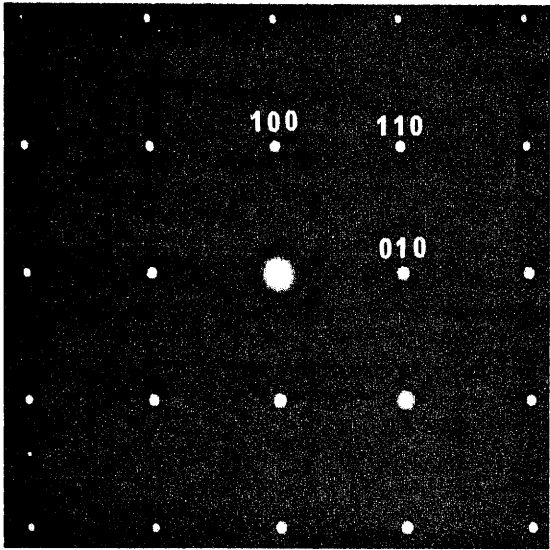


FIG. 4. Electron diffraction pattern of the crystal shown in Fig. 3 corresponding to the domain called C.

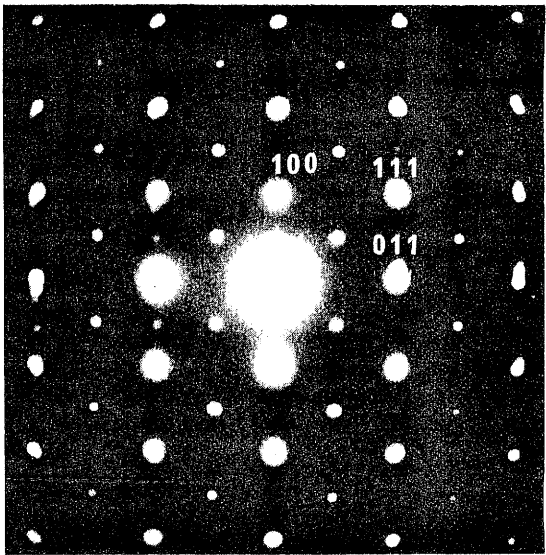


FIG. 6. Electron diffraction pattern of the crystal shown in Fig. 3 along the $[011]_c$ zone axis.

perovskite (Fig. 4), tilting 45° around a_c^* shows an extra spot (located at $1/2 \ 1/2 \ 1/2$) which should not appear unless this region corresponds to a double perovskite cell (Fig. 5). If we use a larger selected area aperture, a combined pattern is observed

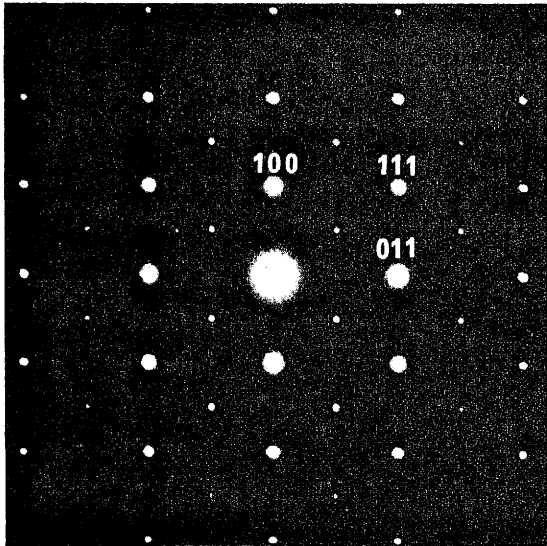


FIG. 5. Electron diffraction pattern of the C domain along the $[011]_c$ zone axis corresponding to a double perovskite.

(Fig. 6). Figure 7 shows the reciprocal sections corresponding to Figs. 2, 4, 5, and 6, respectively.

When $x = 1/3$, i.e., $\text{Ba}_{1/3}\text{La}_{2/3}\text{FeO}_3$ (or $\text{BaLa}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$), only a double perovskite pattern appears as opposed to the simple cubic pattern observed by X-ray diffraction. The corresponding image is given in Fig. 8. Some regions of this crystal, however, only show a single $3.9\text{-}\text{\AA}$ cubic cell. It is worth emphasizing that beginning with this barium content (33%), oxygen vacancies appear in the structure (Fig. 1).

This single cubic cell is the dominant characteristic of all samples with $1/2 \leq x \leq$

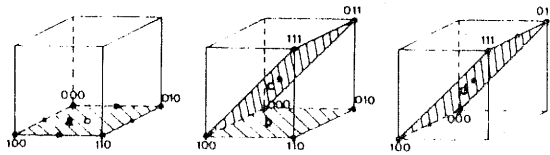


FIG. 7. Schematic representation of the above electron diffraction patterns within a reciprocal net corresponding to a single cubic perovskite substructure. Shaded planes in (a), (b), (c), and (d) correspond to Figs. 2, 4, 5, and 6, respectively.



FIG. 8. Electron micrograph of the $x = 1/3$ sample along the $[01\bar{1}]_c$ zone axis showing domains of a double perovskite in the matrix of a single one.

2/3, both in X-ray and electron diffraction patterns.

For higher barium content ($x > 2/3$) this cubic cell appears in a normal two-phase mixture, i.e., nonintergrowth, with $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ which is the only phase appearing at $x = 1$.

One of the most interesting compositions found in this system corresponds to $x = 1/3$ where, as we have already mentioned, a double perovskite cell coexists with crystal regions where the structure is simple cubic. Although in that kind of hybrid crystal it is very complicated, if at all possible, to establish in detail the real structure, the fact that, according to the chemical analysis we do not have oxygen vacancies at this composition (see Fig. 1), implies that the doubling of the unit cell is related to barium-lanthanum ordering in the A position. This is likely associated to a Fe^{3+} - Fe^{4+} ordering

provided that, for electrostatic reasons, those cations are also in a 1:1 ratio in the domains. If this is correct, the nondouble crystal regions should correspond to those where, for reasons which are not obvious, such order has not been established. In this way, the Ba-La ordering is such that each barium atom is surrounded by lanthanum atoms and therefore, a lanthanum atom has barium atoms as closest A neighbors; a similar situation may happen for Fe^{3+} and Fe^{4+} ions. Unfortunately, the electron scattering factors of Ba^{2+} and La^{3+} are so close that this order cannot be distinguished by X-ray or electron diffraction.

Nevertheless, one would expect that the size and charge differences existing between these two cations will strongly modify the structure around the A position. If in the most simple model, Ba (XII $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1.61 \text{ \AA}$) expands the lattice while La (XII $r_{\text{La}^{3+}} =$

1.36 Å) contracts it, this will introduce a distortion of the (Fe–O₆) octahedra which in the described Ba–La order will result in a double cell similar, for example, to that observed in $\text{Sc}(\text{OH})_3$ (14) where it happens due to H-bonding, or in $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ perovskites such as in $\text{Ba}_2\text{NaReO}_6$ (15). One may wonder why the whole crystal is not ordered in the same way. This seems simply due to the composition $\text{Ba}_{1/3}\text{La}_{2/3}\text{FeO}_6$ not being adequate for an ordering described since this requires equal proportion of Ba and La. If this is correct, it will then appear obvious that when $x = 0.50$ —when the Ba/La ratio is equal to 1—this ordering would naturally establish itself. However, as shown in Fig. 1, the experimental conditions that we have used in the synthesis give rise to some oxygen vacancies (6%) and this modifies the structure in such a way so that no order is achieved. Consequently, with a random distribution of La–Ba atoms, Fe^{3+} – Fe^{4+} ions and oxygen vacancies, the unit cell is simple cubic with $a = 3.942(1)$ Å.

We may note that the composition corresponding to $\text{Ba}_2\text{LaFe}_3\text{O}_9$ is cationically analogous to $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{9-x}$ of superconducting fame (16). Unfortunately, these ferrites do not seem to be superconducting, down 4.2 K but rather they show an anti-ferromagnetic order to a temperature of 370 K.

When $2/3 < x < 1$, a “classical phase mixture” is observed, that is, separate crystal of the simple cubic symmetry co-exist with those of monoclinic $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (9).

The results presented above show that the Ba–La–Fe–O system is complicated, particularly from a microstructural point of view. Indeed for just one temperature, 1300°C, and one oxygen pressure ($P_{\text{O}_2} = 0.2$ atm) no less than four different structures exist and they are either in microdomains of one phase or intergrowths of ordered and disordered regions within a single crystal; also as normal phase mixtures and at least

in one case, $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, as a single phase. This is certainly a behavior well away of the “classical” solid solution usually expected in this type of nonstoichiometric perovskites.

Accordingly, it can be concluded that, even if in formal terms the calcium and barium–lanthanum ferrites are similar, they are very different in microstructural terms. The ordered intergrowth between LaFeO_3 and $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ does not seem to occur between LaFeO_3 and $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. This is certainly due to the fact that although metrically $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ is a perovskite superstructure, its real structure (9) is very different from orthorhombic LaFeO_3 so that intergrowth is not possible. Nevertheless, some very interesting ordering states of the A cation have been observed in the basic system. There are, however, some intergrowths between ordered and disordered, i.e., double and single cubic perovskite type structure due to this A cation ordering.

Mössbauer spectroscopy is in progress and will be reported in due course.

Acknowledgments

We thank Dr. A. Wattiaux for valuable comments and A. García for technical assistance. We also thank the CAICYT (Spain) for financial support.

References

1. J. C. GRENIER, M. POUCHARD, AND P. HAGENMULLER, *Struc. Bonding* **47**, 1 (1981).
2. Y. BANDO, Y. SEKIKURA, H. YAMAMURA, AND Y. MATSUI, *Acta Crystallogr. A* **37**, 723 (1981).
3. J. MIZUSAKI, M. YOSHIHIRO, S. YAMAUCHI, AND K. FUEKI, *J. Solid State Chem.* **67**, 1 (1987).
4. J. M. GONZÁLEZ-CALBET, M. VALLET-REGI, M. ALARIO-FRANCO, AND J. C. GRENIER, *Mat. Res. Bull.* **18**, 285 (1983).
5. M. VALLET-REGI, J. M. GONZÁLEZ-CALBET, M. ALARIO-FRANCO, J. C. GRENIER, AND P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **55**, 251 (1984).
6. S. MORI, *J. Amer. Ceram. Soc.* **49**(11), 600 (1966).
7. M. ZANNE, Thesis, Université de Nancy (1973).
8. E. LUCCINNI, S. MERIANI, AND D. MINICELLI, *Acta Crystallogr. B* **29**, 1217 (1973).

9. M. PARRAS, M. VALLET-REGI, J. GONZÁLEZ-CALBET, M. ALARIO, J. C. GRENIER, AND P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* **22**, 1413 (1987).
10. E. F. BERTAUT, P. BLUM, AND A. SAGNIÉRES, *Acta Crystallogr.* **12**, 149 (1959).
11. M. HARDER AND H. MULLER-BUSCHBAUM, *Z. Allg. Chem.* **464**, 169 (1980).
12. M. MAREZIO AND P. D. DERNIER, *Mat. Res. Bull.* **6**, 23 (1971).
13. R. D. SHANNON AND C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. B* **25**, 925 (1969).
14. K. SCHUBERT AND A. SEITZ, *Z. Allg. Chem.* **256**, 226 (1948).
15. A. W. SLEIGHT AND R. WARD, *Inorg. Chem.* **3**, 292 (1964).
16. R. J. CAVA, B. BATTLOG, R. B. VAN DOVER, D. W. MURPHY, S. SUNSHINE, J. P. REMEIKA, S. ZAHARAK, AND G. P. ESPINOSA, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1676 (1987).

* ADDENDUM

La zone notée L (Fig. 3) est caractéristique d'une macle dans les trois directions de l'espace telle celle observée dans LaFeO_3 (5). L'axe c de la maille orthorhombique ($c \simeq 2a_c$) est dirigé statistiquement dans une de ces trois directions conduisant à la formation de trois types de domaines de taille variable. La Fig. 9 (a,b et c) représente les diagrammes de diffraction électronique correspondant à chaque type de domaine selon la direction $[001]_c$. Leur superposition donne celui observé à la Fig. 2. Chaque domaine est une surstructure de la maille unitaire cubique de la perovskite dont les paramètres cristallins sont respectivement :

$$\begin{aligned} \text{-domaine } \alpha &: \sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c \\ \text{-domaine } \beta &: \sqrt{2}a_c \times \sqrt{2}a_c \times 2a_c \\ \text{-domaine } \gamma &: 2a_c \times \sqrt{2}a_c \times \sqrt{2}a_c \end{aligned}$$

Les réseaux réciproques de chacun de ces domaines est représenté à la Fig. 10. Leur superposition donne le réseau réciproque total (Fig. 11).

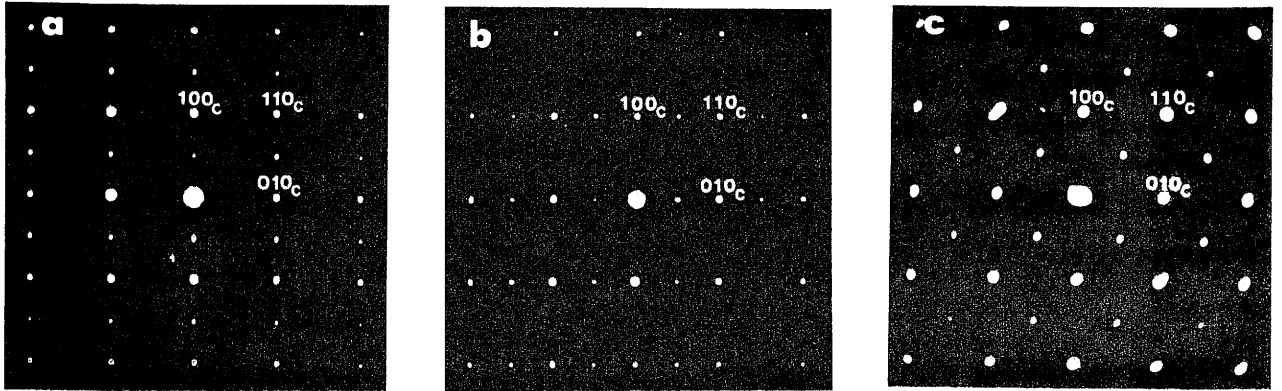


Fig. 9. Diagrammes de diffraction électronique : (a) domaine α , (b) domaine β et (c) domaine γ .

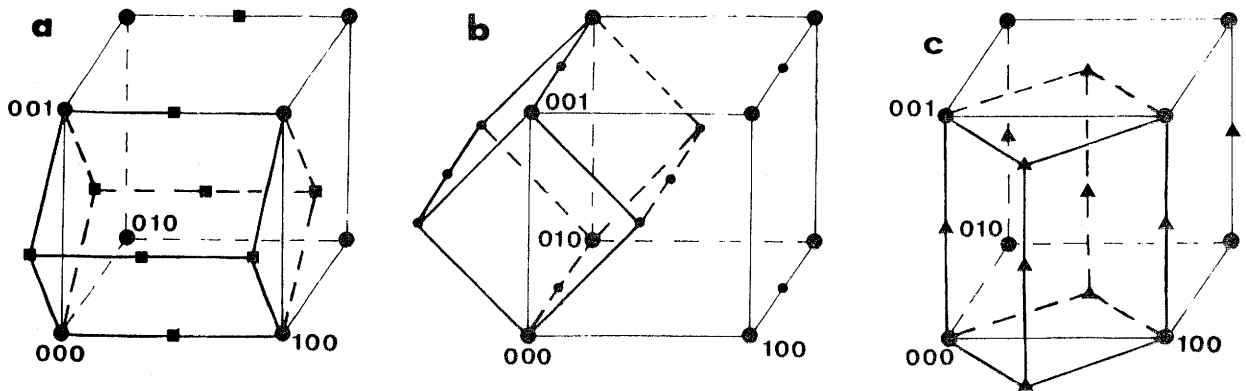


Fig. 10. Représentation schématique des réseaux réciproques des domaines : (a) α , (b) β et (c) γ .

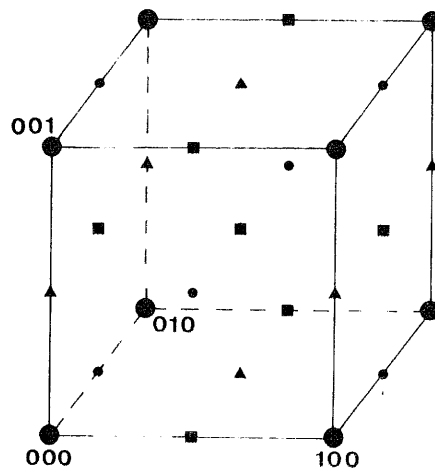


Fig. 11. Représentation schématique du réseau réciproque total.

IV.2. ETUDE DES PHASES $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{Fe}^{3+}\text{O}_{3-x/2}$

La caractéristique de ces phases est de ne contenir que du fer trivalent. De ce fait leur préparation nécessite des conditions spécifiques.

Les échantillons obtenus à l'air, contenant un mélange Fe^{3+} - Fe^{4+} sont retraits pendant 24 h. à 1100°C sous un courant d'Argon contenant environ 5 % H_2 (la pression partielle d'oxygène est voisine de 10^{-20} atm.) puis trempés. Les produits broyés sont de couleur marron caractéristique des ferrites de fer trivalent; l'analyse chimique confirme l'absence de Fe^{4+} .

Le tableau I rassemble les compositions et les résultats de diffraction X.

Trois domaines de composition peuvent être distingués :

- $0 \leq x < 0.30$: phase de type LaFeO_3 orthorhombique
- $0.30 < x \leq 2/3$: phase de type perovskite cubique
- $2/3 < x < 1$: domaine biphasé ($\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ monoclinique).

La variation du paramètre réduit est en accord avec l'évolution des rayons ioniques de La^{3+} et Ba^{2+} ($r_{\text{La}^{3+}}(\text{XII}) = 1.36 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ba}^{2+}}(\text{XII}) = 1.61 \text{ \AA}$ (1)). Il faut noter l'absence de variation brutale de ce paramètre autour de la composition $x = 0.25$ comme cela avait été observé dans les systèmes homologues du calcium ou du strontium. Ce phénomène avait été expliqué par la formation d'intercroissances. Une étude par microscopie électronique de ce système s'avérerait donc nécessaire.

TABLEAU I

Données cristallographiques des phases $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-x/2}$

Matériau	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a _c (Å)
LaFeO_3	5.553(2)	5.563(2)	7.867(1)	3.930
$\text{Ba}_{1/4}\text{La}_{3/4}\text{FeO}_{2.875}$	5.562(1)	5.571(1)	7.866(1)	3.933
$\text{Ba}_{1/3}\text{La}_{2/3}\text{FeO}_{2.833}$	3.945(1)	--	--	3.945
$\text{Ba}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{FeO}_{2.75}$	3.956(1)	--	--	3.956
$\text{Ba}_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{FeO}_{2.67}$	3.981(1)	--	--	3.981
$\text{Ba}_{3/4}\text{La}_{1/4}\text{FeO}_{2.625}$	--	--	--	--
$\text{Ba}_{4/5}\text{La}_{1/5}\text{FeO}_{2.60}$	--	--	--	--
$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	6.969(1)	11.724(1)	23.431(5)	4.08
	$\beta = 98.47(1)^\circ$			

Les matériaux de composition $\text{Ba}_{1/4}\text{La}_{3/4}\text{FeO}_{2.875}$ et $\text{Ba}_{1/3}\text{La}_{2/3}\text{FeO}_{2.833}$ présentent exactement les mêmes diagrammes de diffraction électronique que les matériaux oxydés correspondants étudiés précédemment (Chapitre V.1., Figs 2-6). Ces clichés traduisent l'absence totale d'ordre des lacunes dans ces matériaux bien que le taux de lacunes soit nettement plus grand ($y \approx 0$ dans les phases oxydées, $0 < y < 0.16$ dans les phases réduites) mais insuffisant pour conduire à un ordre des lacunes observable en microscopie électronique.

En revanche pour les phases de composition $x > 1/3$, les diagrammes sont différents. Ainsi, pour $x = 1/2$, le diagramme électronique selon l'axe $[001]_c$ (Fig. 1a) montre la présence d'un doublement des axes a_c^* et b_c^* , et non de la direction $(110)_c^*$. Une rotation de 45° autour de a_c^* conduit au diagramme de la figure 1b (axe

de zone $[0\bar{1}1]_c$). L'axe a_c^* demeure doublé, tandis qu'aucun doublement n'apparaît dans la direction $(111)_c^*$. Une nouvelle rotation autour de a_c^* conduit au diagramme de la figure 2a (axe de zone $[0\bar{1}2]_c$) dans lequel la direction $(021)_c^*$ est doublée indiquant un doublement de c_c^* .

D'autres diagrammes, tel celui selon l'axe $[0\bar{1}3]_c$, confirment ces résultats (Fig. 2b). Les plans réciproques de ces diagrammes sont représentés à la figure 3.

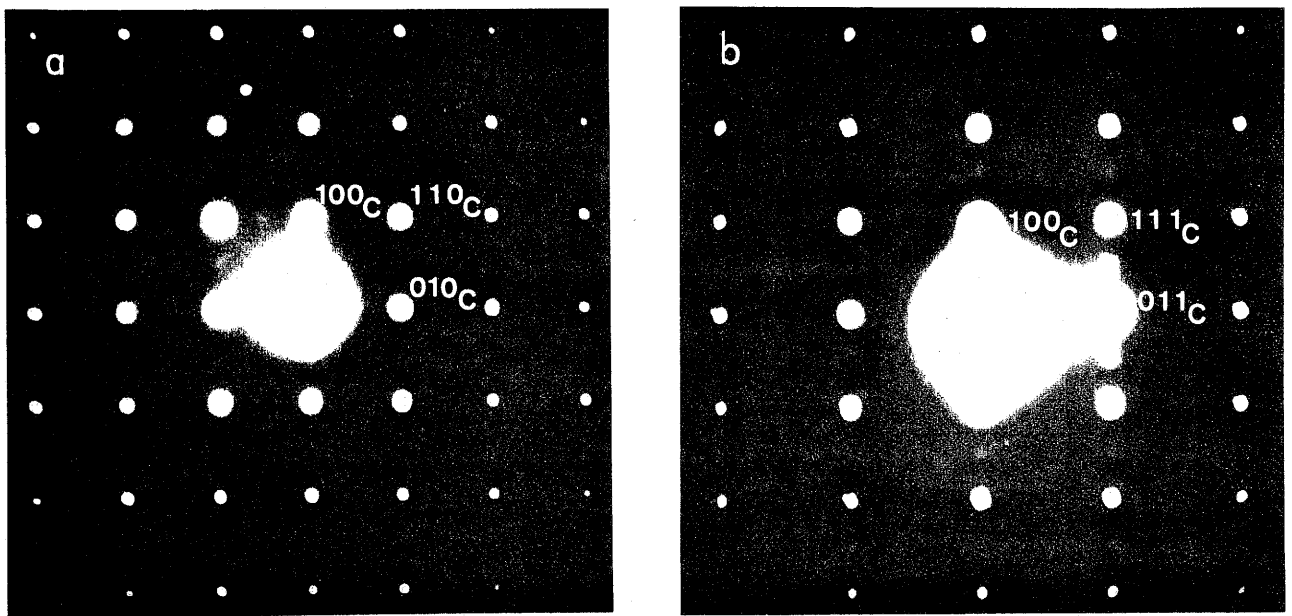


Fig. 1. Diagrammes de diffraction électronique de $Ba_{1/2}La_{1/2}FeO_{2.75}$
 Axes de zone : (a) $[001]_c$, (b) $[0\bar{1}1]_c$.

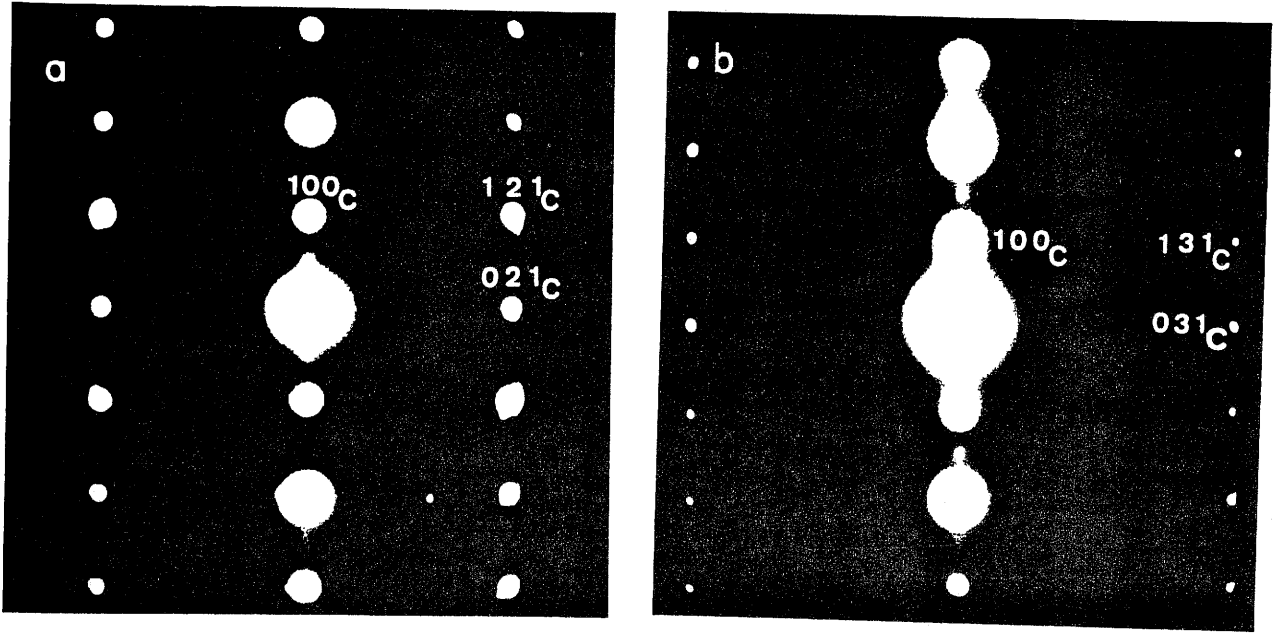


Fig. 2. Diagrammes de diffraction électronique de $\text{Ba}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{FeO}_{2.75}$
 Axes de zone : (a) $[02\bar{1}]_c$ et (b) $[031\bar{1}]_c$.

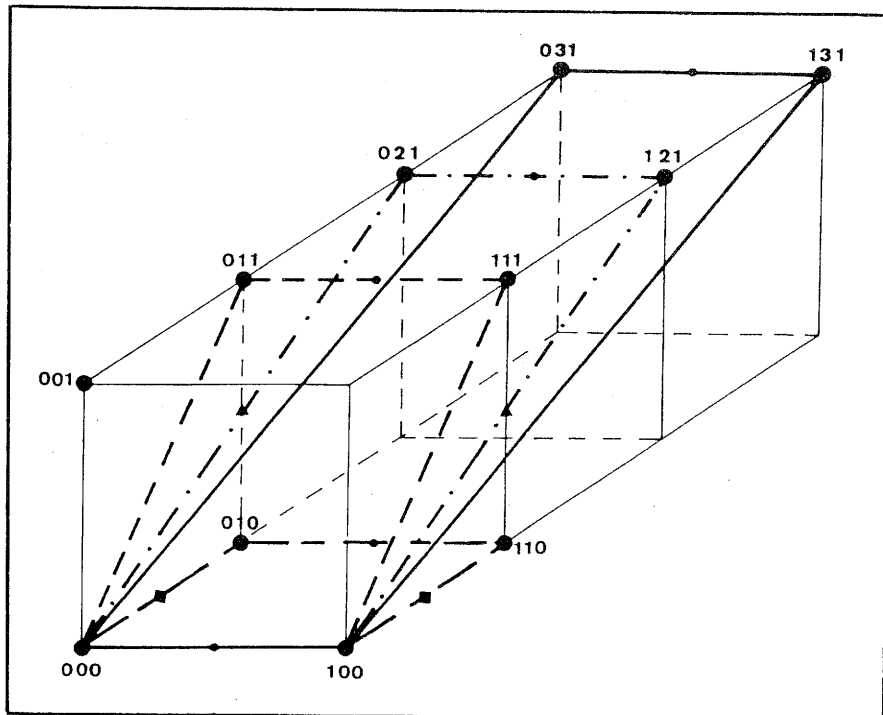


Fig. 3. Représentation schématique des plans réciproques correspondant
 aux figures 2 et 3.

Bien qu'un doublement des taches soit observé sur les trois axes réciproques, on ne peut pas conclure que la maille soit doublée car dans ce cas, toutes les distances observées auraient été elles-mêmes doublées. Ceci a déjà été observé antérieurement et a été attribué à la présence d'une microstructure en domaines (2,3) Dans ces domaines l'axe présentant un doublement est distribué statistiquement dans l'espace. Le réseau réciproque de cette phase (Fig. 4b) est formé en fait de trois réseaux réciproques imbriqués de symétrie quadratique ($2a_c \times a_c \times a_c$, $a_c \times 2a_c \times a_c$ et $a_c \times a_c \times 2a_c$ (Fig. 4a)).

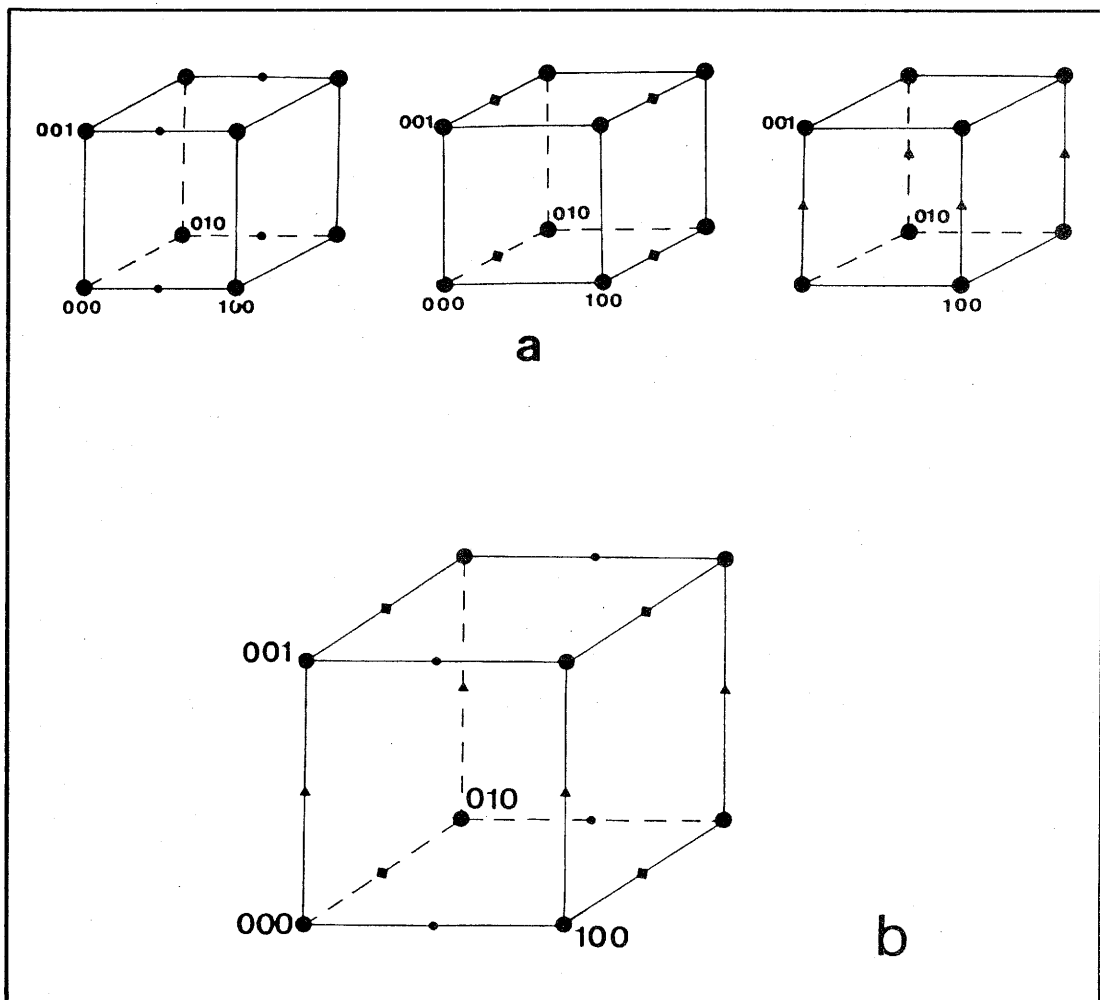


Fig. 4. a. Représentation schématique des trois réseaux réciproques

de $\text{Ba}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{FeO}_{2.75}$

b. Réseau réciproque total

Pour les phases de composition $2/3 < x < 1$, les observations microscopiques confirment l'existence d'un mélange de phases.

- Conclusion

Les résultats obtenus dans ce système sont assez différents de ceux des systèmes homologues du Ca ou du Sr. En effet, pour $x < 2/3$, le système est monophasé et aucun phénomène d'intercroissances caractéristiques d'un ordre à longue distance, n'est observé, ni a fortiori la formation d'une phase G intermédiaire de la perovskite et de la brownmillerite. Seul apparaît un ordre local des lacunes conduisant à une microstructure en domaines.

Pour $x > 2/3$, le système est biphasé; ceci est probablement dû à un ordre particulier des lacunes au sein de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ et à la structure monoclinique qui en découle et qui ne permet pas la formation d'intercroissances ou de structures en microdomaines.

REFERENCES

1. R.D. Shannon et C.T. Prewitt, Acta Crystallogr., B25, 925 (1969).
2. M.A. Alario-Franco et J.C. Joubert, Solid State Chem., 1982, Proceedings of the second European Conference, 3, 729 (Veldhoven).
3. M.J. Rodriguez-Henche, Thèse, Université de Madrid (1985)

CHAPITRE IV. CONCLUSIONS GENERALES

Ce travail se proposait d'étudier les phénomènes de non-stoechiométrie dans des ferrites du système Ba-La-Fe-O de structure dérivée de la perovskite, lacunaires en oxygène.

Dans le système BaFeO_{3-y} ($0 < y \leq 0.50$) (en absence de lanthane), quatre phases ont été mises en évidence par diffraction X:

- $0.07 \leq y < 0.13$; phase de symétrie hexagonale de type 12H
- $0.20 \leq y \leq 0.35$; phase de symétrie hexagonale de type 6H
- $0.44 \leq y \leq 0.46$; phase de symétrie orthorhombique
- $y = 0.50$; phase de symétrie monoclinique

Des études plus fines par microscopie électronique montrent en fait que, selon la composition en oxygène, la non-stoechiométrie est accommodée de diverses façons.

Dans le domaine de composition $\text{BaFeO}_{2.93}$ - $\text{BaFeO}_{2.87}$, nous avons montré en appliquant la méthode de Rietveld aux données de diffraction X et grâce à la microscopie électronique, l'existence d'une phase de type hexagonal 12H, de groupe spatial R3m. Compte tenu du faible taux de non-stoechiométrie, les lacunes d'oxygène sont désordonnées.

A un domaine biphasé ($\text{BaFeO}_{2.86}$ - $\text{BaFeO}_{2.81}$) succède un large domaine de composition $\text{BaFeO}_{2.80}$ - $\text{BaFeO}_{2.65}$ d'une phase de symétrie hexagonale de type 6H. Le composé-type semble être $\text{BaFeO}_{2.75}$ pour lequel nous avons proposé un modèle structural qui suppose que le fer occupe pour moitié des sites octaédriques (Fe^{3+}) et pour moitié des sites pyramidaux (Fe^{4+}). Pour $y \leq 0.25$, les images de microscopie électronique montrent que les lacunes d'oxygène sont statistiquement distribuées au sein du réseau. En revanche, pour $y > 0.25$, on observe des intercroissances d'une phase 6H et d'une phase de type perovskite cubique.

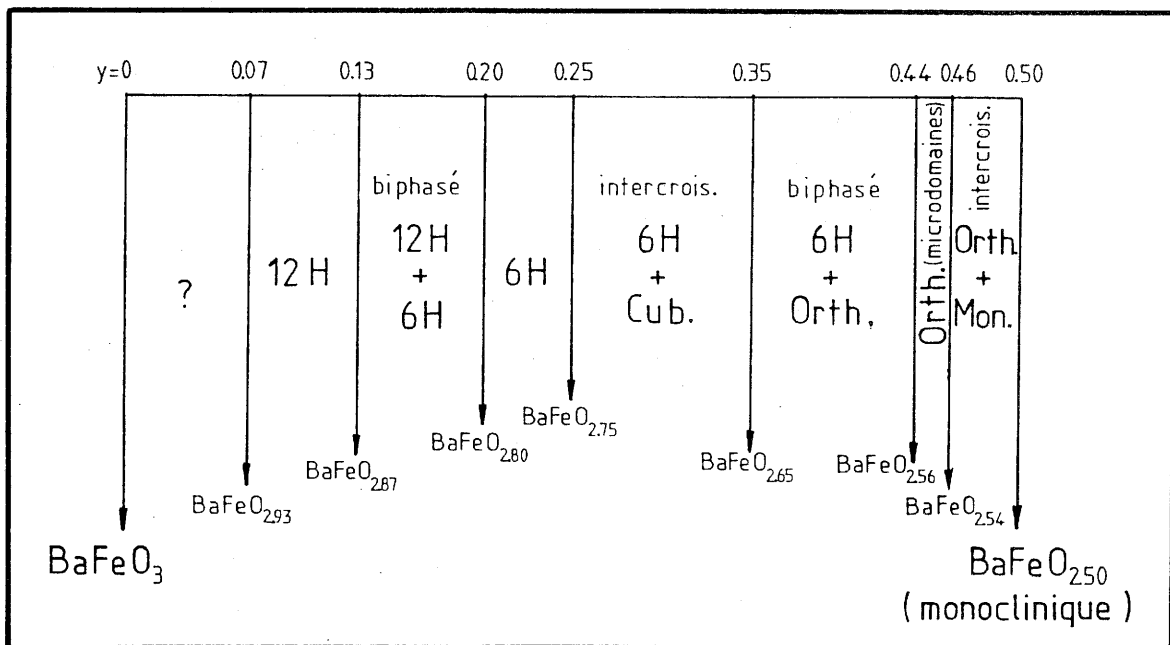
La composition $y = 0.35$ est la composition limite des phases de symétrie hexagonale. Pour des valeurs supérieures de y , on observe un

assez étroit ($\text{BaFeO}_{2.56}$ - $\text{BaFeO}_{2.54}$) et n'a pu être observée que sous forme de microdomaines. Une microstructure originale avec des domaines orientés à 120° les uns par rapport aux autres a été mise en évidence pour la première fois.

Pour $y = 0.50$, une nouvelle phase ($\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) de symétrie monoclinique a été mise en évidence et caractérisée par diverses techniques. Il faut souligner que dans cette phase l'ordre des lacunes d'oxygène semble différent de celui observé au sein des composés homologues $\text{A}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) de structure brownmillerite.

Dans le domaine de composition $\text{BaFeO}_{2.50+\delta}$ ($\delta \approx 0-0.04$), la microstructure des matériaux est complexe; les images de microscopie à haute résolution montrent des intercroissances originales entre une structure en domaines de la phase orthorhombique et une structure en domaines de la phase monoclinique.

Diagramme de phases du système BaFeO_{3-y}



La substitution du baryum par le lanthane conduit aux phases (lorsqu'elles sont préparées à l'air) formulées $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{Fe}^{3+,4+}\text{O}_{3-y}$ dont les structures manifestement dérivent d'un empilement cubique compact. Trois domaines monophasés ont été observés:

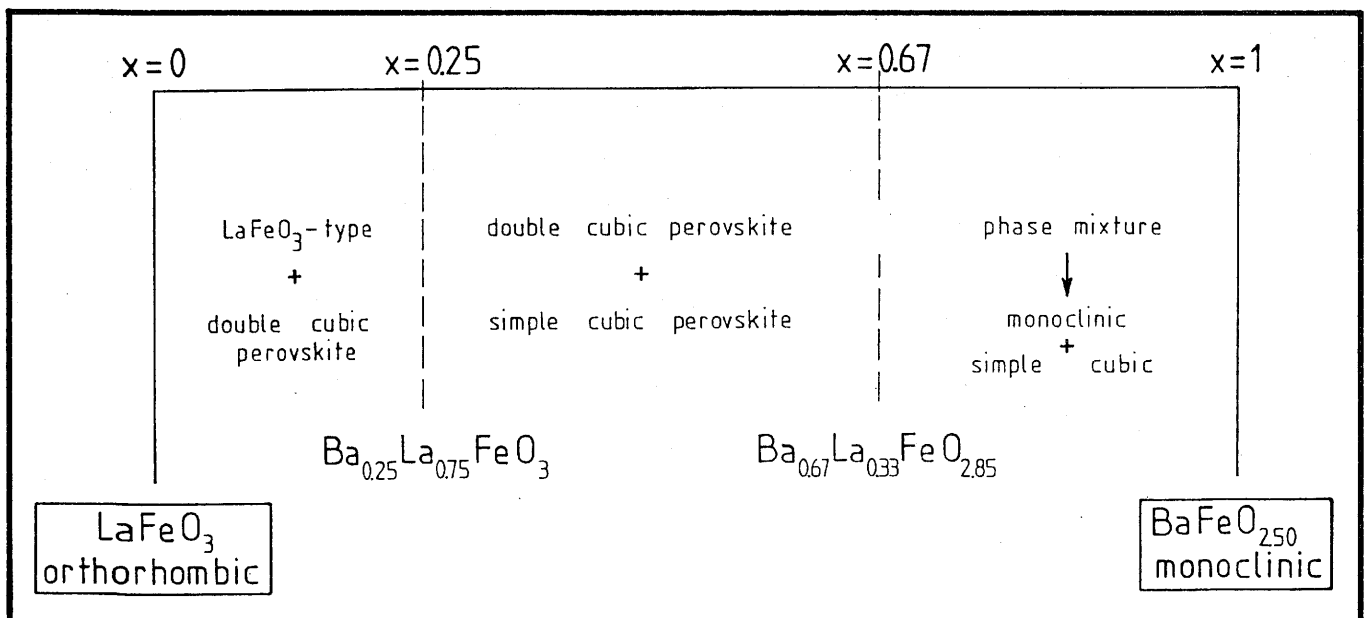
- $0 \leq x < 0.25$; phase de type LaFeO_3 orthorhombique

- $0.25 \leq x \leq 0.33$; phase de type perovskite cubique pour laquelle les observations microscopiques montrent des intercroissances de microdomaines de deux phases dérivées de la perovskite

- $0.33 < x < 0.70$; phase de symétrie cubique double pour laquelle un ordre Ba-La a été observé à l'échelle microscopique; aucun ordre des lacunes n'est observé malgré le taux de non-stoechiométrie non négligeable ($y < 0.25$). .

Pour des valeurs de $x \geq 0.70$, un domaine biphasé apparaît entre une phase cubique et la phase monoclinique $\text{BaFeO}_{2.50}$.

Diagramme de phases du système $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$



Pour les phases réduites contenant exclusivement du fer trivalent, formulées $\text{Ba}_x \text{La}_{1-x} \text{Fe}^{3+}_2 \text{O}_{3-x/2}$, les lacunes d'oxygène ne s'ordonnent qu'au-delà de $x = 0.50$ ($y > 0.25$) ; l'ordre est local et conduit à la formation de microdomaines. Pour $x > 2/3$, on observe à nouveau un domaine biphasé.

Bien que les ferrites du système Ba-La-Fe-O étudiés dans ce travail soient chimiquement proches des systèmes homologues du calcium ou du strontium, l'introduction de baryum mène à des résultats bien différents sur le plan microstructural. Plusieurs points doivent être soulignés:

- dans les systèmes contenant du lanthane, aucun phénomène d'intercroissances entre une phase perovskite et $\text{Ba}_2 \text{Fe}_2 \text{O}_5$ ne se produit comme cela avait été observé entre LaFeO_3 et $\text{Ca}_2 \text{Fe}_2 \text{O}_5$. Ceci provient vraisemblablement de la structure de la phase monoclinique $\text{Ba}_2 \text{Fe}_2 \text{O}_5$ qui, bien que métriquement soit une surstructure de la perovskite, doit comporter un ordre particulier des lacunes ne permettant pas la formation d'intercroissances..

- dans le système BaFeO_{3-y} , la taille du baryum conduit à la formation de phases de symétrie hexagonales au sein desquelles l'ordre des lacunes à longue distance ne se produit pas, même pour des taux (par exemple $y = 0.25$) pour lesquels on l'observait classiquement. Pour des valeurs élevées de y (≈ 0.45) des phénomènes d'intercroissances existent mais ils mettent en jeu des structures en domaines formant des angles $\neq 90^\circ$ ce qui constitue une originalité dans le domaine de la non-stoechiométrie des perovskites.

CHAPITRE VI. ANNEXES

VI.1. ANNEXE I : RAPPELS SUR LA METHODE DE RIETVELD

En 1967, M. Rietveld (1,2) met au point une méthode destinée à affiner la structure cristalline d'échantillons polycristallins à partir de données de diffraction de neutrons. Plus tard, cette méthode est étendue aux données de diffraction de rayons X. Dans ce dernier cas, les difficultés sont nombreuses et ont été signalées par G. Cheethan et J. Taylor (1977 (3)). La plus importante est relative aux facteurs de diffusion atomique caractéristiques de l'interaction électrons-rayons X. En diffraction X, ce facteur de diffusion atomique est proportionnel au nombre d'électrons de l'atome, ce qui privilégie les atomes les plus lourds lors d'un calcul d'affinement. En revanche, en diffraction de neutrons, l'interaction neutrons-noyau caractérisée par la longueur de Fermi varie de manière aléatoire ce qui permet dans de nombreux cas de localiser plus aisément des atomes légers (par exemple, O, Li, H, etc.).

Principe de la méthode

Cette méthode est essentiellement fondée sur une minimisation par la méthode de moindres carrés de la fonction:

$$M = \sum_i w_i [y_i(\text{cal.}) - y_i(\text{obs.})]^2 \quad [1]$$

dans laquelle:

- w_i représente le poids statistique de chaque réflexion

$$w_i = 1/\sigma^2(y_i(\text{obs.}))$$

- y_i (obs.) est le nombre de coups observés pour chaque angle $2\theta_i$.

- y_i (cal.) est le nombre de coups calculé pour chaque angle $2\theta_i$ à partir de l'expression :

$$y_i (\text{cal.}) = K \sum_k j_k L_p F_k \Omega (2\theta_i, 2\theta_k) + B_i$$

dans laquelle la somme est étendue à l'ensemble des réflexions qui peuvent contribuer à l'intensité de diffraction pour l'angle $2\theta_i$.

- K est le facteur d'échelle, constant pour un type d'expérience donnée.

- j_k : facteur de multiplicité de la réflexion k .

- L_p : facteur de Lorentz-polarisation.

- B_i : intensité du fond continu pour l'angle $2\theta_i$.

- F_k : facteur de structure de la réflexion k .

- $\Omega (2\theta_{i,k})$: fonction qui décrit le profil de la réflexion k .

La minimisation de l'expression [1] conduit à l'affinement des paramètres suivants:

- paramètres structuraux

- positions atomiques

- facteur d'occupation

- paramètres de vibration thermique.

- paramètres relatifs au profil de raies

La fonction qui décrit ce profil est caractérisée par les paramètres suivants:

- position ($2\theta_i$) de la raie
- largeur à mi-hauteur (H_k^2) qui varie avec θ_i de la façon suivante:

$$H_k^2 = u \operatorname{tg}^2 \theta_i + v \operatorname{tg}^2 \theta_i + w$$

où u, v et w sont des paramètres ajustables

- paramètres d'asymétrie des pics (A_s).

paramètres relatifs au fond continu

Le calcul conduit après chaque cycle d'affinement à divers facteurs de confiance:

$$- R_p = 100 \times \frac{\sum_i |y_i(\text{calc.}) - y_i(\text{obs.})|}{\sum_i |y_i(\text{obs.})|}$$

$$- R_{wp} = 100 \times \frac{\sum_i |w_i [y_i(\text{obs.}) - y_i(\text{calc.})]^2|^{1/2}}{\sum_i |w_i [y_i(\text{obs.})|^2|}$$

$$- R_B = 100 \times \frac{\sum_i |I_k(\text{obs.}) - I_k(\text{calc.})|}{\sum_i |I_k(\text{obs.})|}$$

où I_k est l'intensité intégrée de la réflexion k .

Un bon affinement (4) est caractérisé par les valeurs suivantes :

$$12 < R_p < 20 \quad ; \quad 13 < R_{wp} < 25 \quad ; \quad 3 < R_B < 12.$$

Conditions expérimentales

Les données expérimentales ont été collationnées grâce à un diffractomètre SIEMENS D-500 piloté par ordinateur dans les conditions de travail suivantes:

- radiation Cu $K\alpha$.
- vitesse du goniomètre : $1^\circ/\text{min}$ (2θ).
- temps de comptage : 20 s par pas.
- incrément d'angle (pas) : $\Delta(2\theta) = 0.05^\circ$.

REFERENCES

1. H.M. Rietveld, Acta Crystallogr., 22, 151 (1967).
2. H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst., 2, 65 (1969)
3. A.K. Cheethan et J.C. Taylor, J. Solid State Chem., 21, 253 (1977).
4. R.A. Young et D.B. Wiles, J. Appl. Cryst., 15, 430 (1982)

VI.2. ANNEXE II . RAPPELS DE CRISTALLOGRAPHIE :

APPLICATION A LA DIFFRACTION ELECTRONIQUE

Un cristal idéal peut être considéré comme formé par la juxtaposition de petits parallélépipèdes identiques, appelés **maille unitaire**, caractéristique du composé. Cette maille doit être choisie de telle façon qu'elle présente la plus grande symétrie compatible avec la disposition spatiale des atomes, avec les plus petites arêtes (\vec{a} , \vec{b} et \vec{c}). Ces trois vecteurs forment une base dans l'espace et toutes les combinaisons linéaires entières donnent un réseau de points appelés **noeuds**. L'ensemble de ces noeuds, constituent le **réseau direct**. Une droite passant par deux noeuds formant une **rangée**, est décrite par le vecteur : $\vec{n} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ et noté $[uvw]$, où u, v, w représentent les coordonnées du noeud de la rangée réticulaire, le plus proche de celui considéré comme origine, . Le paramètre de la rangée est le module du vecteur $[uvw]$ et représente la distance entre deux noeuds consécutifs:

$$\pi_{uvw} = |\vec{uvw}|.$$

Un plan réticulaire passe par, au moins, trois noeuds non alignés du réseau. Pour une maille donnée, un plan coupe chacun des trois axes, \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} à une distance de l'origine égale, respectivement, à a/h , b/k et c/l , où h, k, l sont des entiers, les **indices de Miller**, caractéristiques du plan. La distance entre deux plans consécutifs d'une famille de plans est la **distance interplanare**, d_{hkl} . Cette distance, qui peut être déduite des diagrammes de diffraction, permet de caractériser un composé.

Lorsque un faisceau d'électrons traverse un cristal une partie des électrons du faisceau principal est déviée dans des directions et sous des angles variés. Seules quelques familles de plans, qui ont la bonne orientation, donnent des faisceaux diffractés d'intensité

observable. Cette orientation est déterminée par les conditions de Laue et la loi de Bragg. Le phénomène de diffraction associe à chaque famille de plans (hkl) d'un cristal, un spot de diffraction, c'est-à-dire, un point. C'est la raison pour laquelle on introduit le concept de réseau réciproque, constitué par l'ensemble des normales aux plans réticulaires, chaque normale étant un vecteur $\vec{\pi}_{hkl}^*$ de module $1/d_{hkl}$. Le point à l'extrémité du vecteur est un noeud du réseau réciproque. Le réseau réciproque est défini par les vecteurs de base : \vec{a}^* , \vec{b}^* , et \vec{c}^* , tel que \vec{a}^* est normal au plan (\vec{b}, \vec{c}) , \vec{b}^* est normal au plan (\vec{a}, \vec{c}) et \vec{c}^* au (\vec{a}, \vec{b}) .

La propriété la plus importante du réseau réciproque, est qu'à chaque rangée réticulaire de l'espace réciproque qui passe par l'origine, lui correspond une famille de plans dans le réseau direct, telle que :

1. La rangée réticulaire réciproque est normale à la famille de plans du réseau direct.
2. Les indices $[hkl]^*$ d'une rangée réciproque, sont les indices (hkl) des plans du réseau réel.

L'introduction du réseau réciproque simplifie considérablement de nombreux calculs, tel celui de l'angle entre deux plans réticulaires $(h_1 k_1 l_1)$ et $(h_2 k_2 l_2)$:

$$\cos \phi = \frac{\vec{\pi}_{h_1 k_1 l_1}^* \cdot \vec{\pi}_{h_2 k_2 l_2}^*}{|\vec{\pi}_{h_1 k_1 l_1}^* \cdot \vec{\pi}_{h_2 k_2 l_2}^*|}$$

La relation $\pi_{h_1 k_1 l_1}^* \wedge \pi_{h_2 k_2 l_2}^*$ permet par ailleurs de déterminer l'axe de zone des plans.

De même, lorsque, par commodité, on doit réaliser un changement de base dans le réseau réciproque défini par la matrice M et la relation $[A]^* = M [a]^*$, on obtient dans le réseau direct

l'expression: $[A] = (M^{-1})^t [a]$.

Les propriétés entre les deux réseaux conduisent à la construction de la sphère d'Ewald. Chaque fois qu'un point de la sphère coïncide avec un noeud du réseau réciproque, la famille de plans correspondants se trouve en incidence de Bragg et la diffraction se produit. Quand un plan du réseau réciproque est tangent à la sphère, à l'origine, le diagramme de points observé est sa reproduction directe. Sur un diagramme de diffraction ainsi obtenu, la distance (d) entre spots symétriques par rapport au centre, permet de calculer d_{hkl} dans le réseau réel:

$$\pi_{hkl}^* = \frac{d(mm)}{K} \rightarrow d_{hkl} = \frac{K}{d(mm)}$$

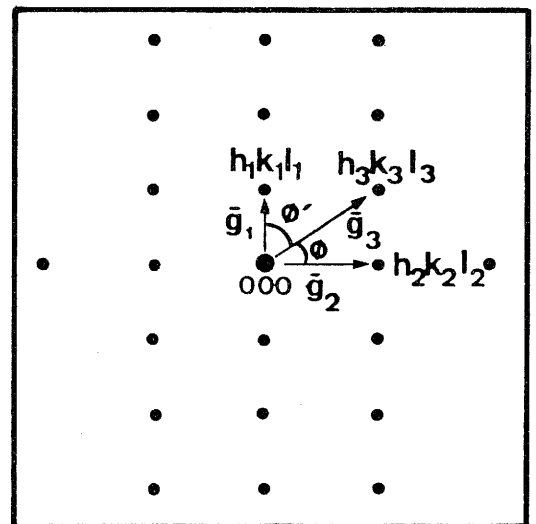
où K est la constante de caméra du microscope mesurée sur un matériau étalon dont les distances réticulaires sont connues.

L'orientation du cristal implique l'indexation des spots qui se fait en deux étapes:

-1- Hypothèse d'indexation à partir des distances d_{hkl} :

Sur un diagramme on considère deux vecteurs de base, généralement de plus petit module, non colinéaires, \vec{g}_1 et \vec{g}_2 ; on mesure leur module et on détermine la distance réticulaire d des familles de plans correspondants ($d_1 = \frac{K}{|\vec{g}_1|}$).

Si la symétrie de la phase est connue, on peut trouver les indices de Miller des familles des plans correspondant aux distances réticulaires trouvées, soit $h_1 k_1 l_1$ et $h_2 k_2 l_2$. Pour être sûr que l'indexation est cohérente, on mesure aussi le module du vecteur $\vec{g}_3 = \vec{g}_1 + \vec{g}_2$ qui doit être $\frac{K}{d_{h_3 k_3 l_3}}$ où $h_3 = h_1 + h_2$, $k_3 = k_1 + k_2$ et $l_3 = l_1 + l_2$.



Pour des raisons de symétrie, à un diagramme de diffraction donné peuvent correspondre plusieurs ensembles de vecteurs \vec{g} , c'est-à-dire, plusieurs axes de zone équivalents. Pour le premier diagramme d'une série, on choisit arbitrairement l'un des ensembles. Le choix étant fait, à chacun des autres diagrammes correspond un seul ensemble de vecteurs \vec{g} .

-2- Confirmation, après le calcul, des angles interplanaires

Elle se fait à partir de la relation citée ci-dessus pour quelques rangées du réseau réciproque.

Si la symétrie de la maille unitaire n'est pas connue, il faut choisir comme vecteurs de base \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* , les trois vecteurs de plus petit modules, qui conduisent à la plus grande symétrie. Puis on calcule \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} dans le réseau direct et, à partir de cette maille unitaire, on calcul les d_{hkl} correspondants. Enfin on essaie d'indexer tous les spots de diffraction des diagrammes expérimentaux de la façon indiquée antérieurement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE II.-

1. O. Muller et R. Roy, " The Major Ternary Structural Families ". Springer. Verlag. Berlin (1974).
2. M.F. Kay at P.C. Bailey, Acta Crystallogr., 10, 219 (1957).
3. H.D. Megaw " Crystal Structures, a working approach " (1973).
4. V.H. Goldschmidt " Geochemische Veirteilungen Gosetze des Elements VII-VIII " (1927-28).
5. S.J. Scheneider, R.S. Roth et J.L. Waring, J. Res. Nat. Bull. Stand., 65 A, 345 (1961).
6. A.F. Wells, " Structural Inorganic Chemistry " Oxford University Press., Oxford (1975). 4^{ieme} Ed.
7. L. Katz et R. Ward, Inorg. Chem., 3,2, 205 (1964).
8. J.J. Lander, Acta Crystallogr., 4, 148 (1951).
9. A. Hardy, Acta Crystallogr., 15, 179 (1962).
10. R.D. Burbank et H.T. Evans, Acta Crystallogr., 1, 330 (1948).
11. P.C. Donhove, L. Katz et R. Ward, Inorg. Chem., 4,3, 306 (1964).
12. B.L. Chamberland, Inorg. Chem., 8, 286 (1968).
13. P. Coppens et M. Eibschitz, Acta Crystallogr., 19, 524 (1965).
14. I.G. Ismailzade, V.I. Nesterenko et F. Mirishili, Kristallografiya, 13, 33 (1968).
15. U. Balachandran et N.G. Eror, J. Solid State Chem., 39, 351 (1981).
16. N.G. Eror et D.M. Smith, J. Solid State Chem., 39, 351 (1981).
17. H. Maeda, Y. Tamaka, M. Fukumoti et T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 27(2), (1988).
18. T. Tkshon et R.J.D. Tilley, Chem. Scripta, 16, 1 (1980).
19. M. Abe et K. Uchino, Mat. Res. Bull, 9, 147 (1974).
20. M. Labeau, Thèse de Doctorat d'Etat, INPG, Grenoble (1980).
21. J.B. Goodenough et J. Longo, Landolt-Bornstein. Tabellen, III-4a, Springer V. (1970).
22. H Shibahara, J. Solid State Chem., 69, 81 (1987).
23. A. Santoro, S. Miraglia, F. beech, S.A. Sunshine, D.W. Murphy, L.F. Schneemeyer et J.V. Vaszczak, Mat. Res. Bull., 22, 1007 (1987).
24. M. Von Harder, H.K. Muller-Buschaun, Z. Anorg. Alleg. Chem., 464, 169 (1980).
25. E.F. Bertatut, P. Blum et A. Sagnieres, Acta Crystallogr., 12, 149 (1959).
26. J.M. Gonzalez-Calbet, M.J. Sayagues and M. Vallet-Regi, Solid State Ionics (1988) (in the press).
27. J.C. Grenier, J. Darriet, M. Pouchard et P. Hagemuller, Mat. Res. Bull., 11, 1219 (1976).
28. J.C. Grenier, M. Pouchard and P. Hagemuller, Structure and Bonding, 47, 1 (1981).
29. M.A. Alario-Franco, M.J.R. Henche, M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, J.C. Grenier, A. Wattiaux et P. Hagemuller, J. Solid State Chem., 46, 23 (1983).
30. T. Negas et R. Roth, J. Solid State Chem., 3, 323 (1971).
31. T. Negas, J. Solid State Chem., 6, 136 (1973).
32. B.E. Gushee, J. Frankuchen et R. Ward, J. Am. Chem. Soc., 79, 5601 (1971).
33. T. Negas et R. Roth, Solid State Chem. Symp. N.B.S. (1971).

34. M. Zanne, A. Cortois et C. Gleitzer, Bull. Soc. Chim. France, N 2, 4470 (1972).
35. A.J. Jacobson et J.W. Horrox, Acta Crystallogr., B 32, 1003
36. A.J. Jacobson et J.L. Hutchison, J. Solid State Chem., 35, 334 (1980).
37. V. Caignaert, M. Hervieu, B. Domengés, N. Nguyeu, J. Pannetier et B. Raveau, J. Solid State Chem., 73, 107 (1988).

CHAPITRE III.-

III.1.

1. M. Erchak, J.I. Fankuchen et R. Ward, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2085 (1946).
2. W.W. Malinofski et H. Kedesdey, 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 (1965).
id. 43, 3317 (1965).
4. S. Mori, J. Amer. Ceram. Soc., 49, 600 (1966).
5. C. Gleitzer et M. Zanne, C.R. Acad. Sc. Paris, 267(C), 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. Chem. Fr., 5, 1567 (1971).
9. Y. Takeda, M. Shimada, F. Kanamaru et M. Koizumi, Mat. 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.. Grenier et P. Hagemuller, J. Solid State Chem., 55, 251 (1984).
12. A. Reller, J.M. Thomas, D.A. Jefferson et M.K. Uppal, Proc. R. Soc. Lond. A394, 223 (1984).
13. M. Parras, M. Vallet, J.M. Gonzalez, M.A. Alario-Franco, J.C. Grenier et P. Hagemuller, Mat. Res. Bull., 22, 1413 (1987).
14. M. Parras, J.C. Grenier, L. Fournes, M. Vallet et J.M. Calbet, Mat. Res. Bull. (à paraître).
15. S. Komornicki, L. Fournes, J.C. Grenier, F. Menil, M. Pouchard et P. Hagemuller, Mat. Res. Bull., 16, 967 (1981).
16. H. Rietveld, J. Appl. Cryst., 2, 65 (1969).
17. L. Katz et R. Ward, Inorg. Chem., 3(2), 205 (1964).
18. R.D. Shannon, Acta Crystallogr., A32, 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. Hagemuller, J. Solid State Chem., 46, 23 (1983).
21. L. Fournes (Communication privée).
22. J.C. Grenier, M. Pouchard et P. Hagemuller, Structure and Bonding (Springer-Verlag, Berlin), 47, 1 (1981).
23. Y. Takeda, S. Naka, M. Takano, T. Shinjo, T. Takada et M. Shimada, Mat. 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.*, B31, 641 (1975).

III.2.1.

1. P.K. Gallagher, J.B. Machesney and D.N.E. Buchanan, *J. Chem. Phys.*, 42(2), 516 (1965).
2. S. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49(11), 600 (1966).
3. J.M. Gonzalez-Calbet, M.A. Alario-Franco and M. Vallet-Regi, *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.*, (1987).
4. E.F. Bertaut, P. Blum and A. Sagnières, *Acta Crystallogr.*, 12, 149 (1959).
5. M. Harder and Muller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 464, 169 (1980).
6. M. Zanne, Thesis, Université de Nancy (1972).
7. E. Luccini, S. Meriani and D. Minicelli, *Acta Crystallogr.*, B 29, 1217 (1973).
8. J.M. Cowley "Diffraction Physics", North Holland Publ. Co., Amsterdam (1975).

III.2.2.

1. J.C. Grenier, L. Fournés, M. Pouchard, P. Hagenmuller et S. Komornicki, *Mat. Res. Bull.*, 17, 55 (1982).
2. L. Fournés, I. Potin, J.C. Grenier et P. Hagenmuller, *Revue Phys. Appl.*, 24, 463 (1989).
3. T. Ichida, Y. Bando et T. Shinjo, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univer.*, 51(5), (1973).
4. J.B. Machesney, P.K. Gallagher et D.N.E. Buchanan, *J. Chem. Phys.*, 43, 516 (1965).
5. F. Ménil, *J. Phys. Chem. Solids*, 46(7), 763 (1985).
6. S. Komornicki, J.C. Grenier, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Nouv. J. Chim.*, 5(3), 161 (1981).

III.2.4.

1. L.W. Hobbs, *Quantitative Electron Microscopy*, eds. J.N. Chapman and A.I. Craven (Edinburgh SUSSP), 399-44 (1984).
2. H. Hashimoto, Y. Yokota, Y. Takai, M. Endoh and A. Kumao, *Chemica Scripta* 14, 125 (1978-1979).
3. R. Sinclair, E.A. Ponce, T. Yamashita, D.J. Smith, R.A. Camps, L. A. Freeman, S.F. Erasmus, K.C.A. Smith, W.C. Nixon and C.I.D. Catto, *Nature* 298, 127 (1982).
4. Y. Matsui, Y. Bando, Y. Kitam and R.S. Roth, *Acta Crystallogr.*, B41, 27 (1985).

5. L.A. Bursill, P.J. Lin, D.J. Smith and I.E. Grey, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **78**, 463 (1985).
6. D.J. Smith, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **78**, 311 (1985).
7. J.O. Bovin, L.R. Wallenberg and D.J. Smith. *Inst. Phys. Conf. Ser.* **78**, 481 (1985).
8. J.O. Bovin, *Proc. XIth Int. Conf. on Electron Microscopy*, Kyoto, **1**, 83 (1986).
9. S. Ijima, *ibid* **1**, 87 (1986).
10. L.D. Marks, *ibid* **1**, 91 (1986).
11. D.J. Smith, *ibid* **2**, 929 (1986).
12. D. White, J.L. Hutchison and S. Ramdas, *Int. Phys. Conf. Ser.* **90**, 249 (1987).
13. S. Hansen and D.J. Smith, *ibid* **90**, 151 (1987).
14. J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi and M.A. Alario-Franco, *J. Solid State Chem.*, **60**, 320 (1985).
15. J.M. Gonzalez-Calbet and J. Rodriguez, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **93**, 379 (1988).
16. M. Parras, *Doctoral Thesis*, Complutense University of Madrid. Spain (1988).
17. J.C. Grenier, A. Wattiaux, M. Pouchard, P. Hagenmuller, M. Parras, M. Vallet, J. Calbet and M. Alario-Franco, *J. Solid State Chem.*, **80**, 6 (1989).
18. M. Parras, M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, M.A. Alario-Franco, J.C. Grenier and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **22**, 1413 (1987).
19. C. Boulesteix and L. Eyring, *J. Solid State Chem.*, **6**, 612 (1987).
20. C. Boulesteix and L. Eyring, *J. Solid State Chem.*, **75**, 29 (1988).
21. P. Neu, *Doctoral Thesis*, Nancy University (1969).
22. P. Neu, M. Zanne and C. Gleitzer, *J. Solid State Chem.* **36**, 205 (1981).
23. Z.C. Kong, L. Eyring and D.J. Smith. *Proc. XIth Int. Conf. on Electron Microscopy*, Kyoto, **1**, 833 (1986).
24. I.E. Shimanovich, M.M. Paulyuchenko, B.O. Filono and S.A. Prokudina, *Vest Akad. Nauk SSR. Ser. Khim. Nauk. No. 6*, 61 (1960).
25. I. Ishigaki, S. Yamauchi, J. Mizusaki, K. Fueki, H. Naito and T. Adachi, *J. Solid State Chem.*, **55**, 50 (1984).
26. T. Ichida, *J. Solid State Chem.*, **7**, 308 (1973).
27. S. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 165 (1965).

III.3.

1. J. Frankuchen, R. Ward and H. Erchark, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2805 (1946).
2. W. Malinofsky and H. Kedesdey, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3090 (1954).
3. S.W. Debyshire, A.C. Fraker and H. Staldermaier, *Acta Crystallogr.*, **14**, 1293 (1961).
4. H.J. Van Hook, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3786 (1965).
5. J.B. MacChesney, J.F. Potter, R.C. Sherwood and H.J. Williams, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3317 (1965).
6. S. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 600 (1966).
7. S. Mori, *J. Phys. Soc. Japon*, **28**, 44 (1970).

8. T. Negas and R. Roth, J. Res. N.B.S. 73A,4, 425 (1969).
9. B.E. Gushe, J. Frankuchen and R. Ward, J. Am. Chem. Soc., 79, 5601 (1971).
10. M. Zanne, Ph D Thesis, University of Nancy (1973).
11. M. Vallet-Regi, M. Parras, J.M. Gonzalez-Calbet and J.C. Grenier, Proceeding of the Fifth International Conference on Ferrites, Bombay, (India) (1989).
12. M. Parras, M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, J.C. Grenier, P. Hagemuller and J.R. Carvajal, J. Eur. Inorg. Chem., 1989 (in the press).
13. B.L. Chamberland, Inorg. Chem., 8, 286 (1968).
14. M. Parras, M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, and J.C. Grenier, J. Solid State Chem., 1989 (submitted)
15. R.D. Burbank and H.T. Evans, Acta Crystallogr., 1, 330 (1948).
16. M. Parras, M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, M.A. Alario-Franco, J.C. Grenier and P. Hagemuller, Mat. Res. Bull., 22, 1413 (1987).
17. M. Parras, Ph D Thesis, University of Madrid, 1988.
18. H.M. Rietveld, Acta Crystallogr. 22, 151 (1967).
19. J.C. Grenier, A. Wattiaux, M. Pouchard, P. Hagemuller, M. Parras, M. Vallet, J.M. Gonzalez-Calbet and M. Alario, J. Solid State Chem., 80, 6 (1989).
20. L. Katz and R. Ward, Inorg. Chem., 3(2), 205 (1964).
21. J.M. Gonzalez-Calbet, M. Parras, M. Vallet-Regi, and J.C. Grenier, J. Solid State Chem., 1989 (in the press).
22. M. Alario-Franco, M.J.R. Henche, M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet J.C. Grenier, A. Wattiaux and P. Hagemuller, J. Solid State Chem., 46, 23 (1983).
23. M.A. Alario-Franco, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi and J.C. Grenier, J. Solid State Chem., 49, 219 (1983).
24. M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, J. Verde and M.A. Alario-Franco, J. Solid State Chem., 57, 197 (1985).
25. J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi and M.A. Alario-Franco, J. Solid State Chem., 60, 320 (1985).
26. J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, J. Alonso, J.R. Carvajal and J. Fontcuberta, J. Solid State Chem., (1989) in the press.
27. I.E. Shimanovich, M.M. Paulyuchenko, B.O. Filonov and S.A. Prokudina Vesti Akad. Navuk B SSR, Ser. Khim. Navak, No 6, 61 (1969).
28. T. Ishigaki, S. Yamauchi, J. Mizusaki, K. Fueki, H. Naito and T. Adachi, J. Solid State Chem., 55, 50 (1984).
29. V.H. Goldschmidt "Geochemische Verteilungs Gesetze der Elements VII-VIII" (1927-28).
30. R.D. Shannon and C.T. Prewitt, Acta Crystallogr., B25, 925 (1969).

III.4.

III.4.1.

1. J.J. Lander, Acta Crystallogr., 4, 148 (1951).
2. L. Katz and R. Ward, Inorganic Chem., 3,2, 205 (1964).
3. T. Negas and R.S. Roth, J. Solid State Chem., 3, 323 (1971).
4. R.D. Burbank and H.T. Evans, Acta Crystallogr., 1, 330 (1948).

5. S. Mori, J. Am. Ceram.Soc., 49, 600 (1965).
6. C. Gleitzer, M. Zanne and C. Zeller, C.R Acad. Scien. Paris, t.270, 1496 (1970).
7. J.C. Grenier, L. Fournes, M. Pouchard, P. Hagenmuller, M.Parras, M. Vallet and J. Calbet, Z. Anorg. allg. Chem. 1989 (in press).
8. J.C. Grenier, A. Wattiaux, M. Pouchard, P Hagenmuller, M. Parras, M. Vallet-Regi, J. Gonzalez-Calbet and M.A. Alario, J. Solid State Chem., 80, 6 (1989).
9. V.H. Goldschmidt "Geochem. Verteilungsgesetze der elements VII, VII " (1927,1928).
10. " International Tables for Crystallography " Vol A, Publishing Company (1987).
11. A.J. Jacobson, Acta Crystallogr., B32, 1087 (1976).
12. S. Komornicki, J.C. Grenier, M. Pouchard and P. Hagenmuller, Nouv. J. Chimie., 5, 161 (1981).
- 13 J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, M. Alario-Franco and J.C. Grenier, Mat. Res. Bull., 18, 285 (1983).
14. M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Alario-Franco, J.C. Grenier and P. Hagenmuller, J. Solid State Chem. 55, 251 (1984).
15. J.C. Grenier, J. Darriet, M. Pouchard and P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull, 11, 1219 (1976).
16. J.M. Gonzalez-Calbet and M. Vallet-Regi, J. Solid State Chem., 68 266 (1987).
17. P. Hagenmuller, M. Pouchard and J.C. Grenier, Proc. of 2nd International Sympossium on Solid Statae Chemistry, Pardubice, (Tchécoslovaquie), 1989.
18. K.R. Poeppelmeier, M.E. Leonowic and J.M. Longo, J Solid State Chem., 44, 89 (1982).

III.4.2.

- 1 Erchak, M. ; Fankuchen, J.I. and Ward, R. : J. Amer. Chem. Soc., 68 (1946) 2805.
2. Malinofski, W.W. and Kedesdey, H. : J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 3090.
3. Mac Chesney, J.B. ; Potter, J.F. ; Sherwood, R.C. and Williams, H.J. : J. Chem. Phys., 43 (1956) 516.
id. 43 (1956) 3317.
4. Mori, S. : Amer. Ceram. Soc.,49 (1966) 600.
5. Gleitzer, C. ad Zanne, M. : C.R. Acad. Sc. Paris, 267(C) (1968) 1601.
6. Ichida, T. : J. Sol. State Chem., 7 (1973) 308.
7. Zanne, M. and Gleitzer C. : Bull. Soc. Chem. Fr., 5 (1971) 1567.
8. Takeda, Y. ; Shimada, M. ; Kanamuru, F. ad Koizumu, M. : Mat. Res. Bull. 9 (1974) 537.
9. Grenier, J.C. ; Wattiaux, A. ; Pouchard, M. ; Hagenmuller, P. ; Parras, M. ; Vallet, M. ; Calbet, J. and Alario-Franco, M.A. : J; Sol. State Chem.,80, 6 (1989)
10. Takeda, Y. ; Kanno, K. ; Takada, T. ; Yamamoto, O. ; Takano, M. ; Nayakama, N. and Bando, Y.: J. Sol. State Chem., 64 (1986) 237.
11. Pouchard, M. and Grenier, J.C. : C. R. Acad. Sc. Paris, 248(C) (1977) 311.

12. Grenier, J.C. ; Pouchard, M. and Hagenmuller, P. : Structure and Bonding (Springer Verlag Berlin, Heidelberg) 47 (1981) 1.
13. Katz, L. and Ward, R. : Inorg. Chem., 3(2) (1961) 205.
14. Shannon, R.D. : Acta Crystallogr., A32 (1976) 751.
15. Parras, M. ; Vallet, M. ; Gonzalez, J.C. ; Alario-Franco, M.A.; Grenier, J.C. and Hagenmuller, P. : Mat. Res. Bull. 22 (1987) 1413.
16. Bertaut, E.F. ; Blum, P. and Sagnieres, A. : Acta crystallogr., 12 (1959) 1490.
17. Greaves, C. ; Jacobson, A.J. ; Tofield, B.C. and Fender, B.E.F. : Acta Crystallogr., B31 (1975) 641.
18. Burbank, R.D. and Evans, H.T. : Acta crystallogr., 1 (1948) 330.
19. Parras-Vazquez, M. Doctoral thesis (Univ.Complutense, Madrid), 1988
20. Fournes, L. ; Potin Y. ; Grenier, J.C. ; Demazeau, G. and Pouchard, M. : Sol. State Com., 62 (1987) 239.
21. Komornicki, S. ; Fournes, L. ; Grenier, J.C. ; Menil, F. ; Pouchard, M. and Hagenmuller, P. : Mat. Res. Bull., 17 (1982) 55.
22. Gibb, T.C. : J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1985) 1455.
23. Menil, F. : J. Phys. Chem. Solids, 46(7) (1985) 763.
24. Takano, M. ; Nakanishi, N. ; Takada, Y. ; Naka, S. and Takada, T. : Mat. Res. Bull., 12 (1977) 763.
25. Mac Chsney, J.B. ; Sherwood, R.C. and Potter, J.F. : J. Chem. Phys., 43 (1965) 1907.
26. Takano, M. and Takeda, Y. : Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 61(5) (1983) 406.
27. Demazeau, G. ; Buffat, B. ; Menil, F. ; Fournes, L. ; Pouchard, M. ; Dance, J.M. ; Fabritchnyi, P. and Hagenmuller, P. : Mat. Res. Bull., 16 (1981) 1465.
28. Demazeau, G. ; Chevreau, N. ; FOURNES, L. ; Soubeyroux, J.L. ; Takeda, Y. Thomas, M. and Pouchard M. : Rev. Chim. Min. 20 (1983) 155.
29. Buffat, B. ; Demazeau, G. ; Pouchard, M. and Hagenmuller, P. : Proc. Indian Acad. Sc. (Chem. Sci.), 93(3) (1984) 313.

III.5.

1. V.H.Goldschmidt" Geochemische Verteilungs gasetze des elements VII-VIII " (1927-1928).
2. E.F. Bertaut, P. Blum and A. Sagnieres ,Acta Crystallogr., (1959), 12, 149.
3. C. Greaves, A.J. Jacobson, A.J. Tofield and B.E.F. Fender, Acta Crystallogr., (1975), B31, p.641.
4. J.C. Grenier, J. Darriet, M. Pouchard and P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., (1976), 11, p.1219.
5. J.M. Gonzalez-Calbet, and M. Vallet-Regi, J. Solid State Chem., (1987), 68, p.266.
6. M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Alario-Franco, J.C. Grenier and P. Hagenmuller, J.. Solid State Chem., (1984), 55, p.251.
7. M. Alario-Franco, M.J. Rodriguez-Henche, M. Vallet-Regi, J.C. Grenier, A. Wattiaux and P. Hagenmuller, J.. Solid State Chem., (1983), 46, p.23.
8. J.B. Mac Chesney, P.K. Gallagher and D.N.E. Buchanan, J. Chem.

- Phys, (1965), 43, p. 23.
9. S. Mori, J. Amer. Ceram. Soc., (1966), 49, p.600.
 10. T. Negas and R.S. Roth, J.. Res. Nat . Bur . Stand., (1969), 73, p.425.
 11. M. Zanne and C. Gleitzer ,Bull. Soc. Chimique (France), (1971), 5, p.1568.
 12. B.L. Chamberland, Inorganic. Chem., (1968), 8, p.286.
 13. Y. Takeda, M. Shimada, F. Kanamaru and M. Koizumi, J. Solid. State. Chem., (1973), 7, p.229.
 14. Y. Takeda, M. Shimada, F. Kanamaru and M. Koizumi, Mat. Res. Bull., (1974), 9, p.537.
 15. J.C. Grenier, A. Wattiaux, M. Pouchard, P. Hagenmuller, M. Parras, M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet and M. Alario-Franco, J. Solid State Chem, 1988, 80, 6 (1989)
 16. M. Zanne, Thesis, Nancy University, (1972).
 17. A.J. Jacobson and H.L. Hutchison, J. Solid State Chem., (1980), 35, p.334.
 18. A. J. Jacobson, Acta Crystallogr., (1976), B32, p. 1087.
 19. H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst., (1969), 2, p.65.
 20. D.B. Wiles and R.A. Young, J. Appl. Cryst., (1981), 14, p.149.
 21. J.L. Hutchison and A.J. Jacobson, J. Solid State Chem., (1977), 20, p.417

CHAPITRE IV.-

IV.1.

1. J.C. Grenier, M. Pouchard and P. Hagenmuller, Struct. Bonding, 47, 1 (1981).
2. Y. Bando, Y. Sekikaura, H. Yamamura and Y. Matsui, Acta Crystallogr., A 37, 723 (1981).
3. J. Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi and K. Fueki, J. Solid State Chem., 67, 1 (1987).
4. J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, M. Alario-Franco, and J.C. Grenier, Mat. Res. Bull., 18, 285 (1983).
5. M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Alario-Franco, J.C. Grenier and P. Hagenmuller, J. Solid State Chem., 55, 251 (1984).
6. S. Mori, J. Amer. Ceram. Soc., 49(11), 600 (1966).
7. M. Zanne, Thesis, University of Nancy (1972).
8. E. Luccinni, S. Meriani and D. Minicelli, Acta Crystallogr., B 29, 1217 (1973).
9. M. Parras, M. Vallet-Regi, J. Gonzalez-Calbet, M. Alario-Franco, J.C. Grenier and P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., 22, 1413 (1987).
10. E. Bertaut, P. Blum and A. Sagnières, Acta Crystallogr., 12, 149 (1959).
11. M. Harder and H. Muller-Buschbaum, Z. Allg. Chem., 464, 169 (1980).
12. M. Marezio and P.D. Dernier, Mat. Res. Bull., 6, 23 (1971).
13. R.D. Shannon and C.T. Prewitt, Acta Crystallogr., B 25, 925 (1966).
14. K. Schubert and A. Seitz, Z. Allg. Chem., 256, 226 (1948).
15. A.W. Sleight and R. Ward, Inorg. Chem., 3, 292 (1964).
16. R.J. Cava, B. Battlog, R.B. Van Dover, D.W. Murphy, S. Sunshine,

J.P. Remeika, S. Zaharak and G.P. Espinosa, Phys. Rev. Lett., 58, 1676 (1987).

IV.2.

1. R.D. Shannon et C.T. Prewitt, Acta Crystallogr., B25, 925 (1969).
2. M.A. Alario-Franco et J.C. Joubert, Solid State Chem., 1982, Proceedings of the second European Conference, 3, 729 (Veldhoven).
3. M.J. Rodriguez-Henche, Thèse, Université de Madrid (1985)

CHAPITRE V.-

VI.1.

1. H.M. Rietveld, Acta Crystallogr., 22, 151 (1967).
2. H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst., 2, 65 (1969)
3. A.K. Cheethan et J.C. Taylor, J. Solid State Chem., 21, 253 (1977).
4. R.A. Young et D.B. Wiles, J. Appl. Cryst., 15, 430 (1982)

TABLE DES MATIERES

SOMMAIRE

	page
I. <u>INTRODUCTION</u>	6
II. <u>RAPPELS STRUCTURAUX</u>	9
III. <u>SYSTEME BaFeO_{3-y} ($0 < y \leq 0.50$)</u>	22
III.1. SUR LE SYSTEME BaFeO_{3-y} ($0 < y \leq 0.50$)	23
III.2. ETUDE DE LA PHASE $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	
III.2.1. Caractérisations structurales	29
III.2.2. Etude par spectroscopie Mössbauer	42
III.2.3. Etude des propriétés magnétiques	48
III.2.4. Transition de phase sous le faisceau électronique.....	52
III.3. ETUDE DES PHASES $\text{BaFeO}_{2.50-2.64}$..	65
III.4. ETUDE DE LA PHASE DE SYMETRIE HEXAGONALE TYPE 6H ($0.20 < y \leq 0.35$)	
III.4.1. Non stoechiométrie de la phase 6H	83
III.4.2. Etude par spectroscopie Mössbauer	101
III.4.3. Etude des propriétés magnétiques	116

III.5. ETUDE DE LA PHASE DE SYMETRIE HEXAGONALE TYPE 12H (0.13 ≤ y ≤ 0.07)	
III.5.1. Caractérisations structurales de BaFeO _{2.93}120
III.5.2. Etude des propriétés magnétiques 134
III.6. COMPORTEMENT DES PHASES A HAUTE TEMPERATURE 136
IV. SYSTEME Ba _x La _{1-x} FeO _{3-y} (0 ≤ x ≤ 1) 143
IV.1. ETUDE DES PHASES Ba _x La _{1-x} Fe ^{3+,4+} O _{3-y} 144
IV.1. ETUDE DES PHASES Ba _x La _{1-x} Fe ³⁺ O _{3-x/2} 152
V. CONCLUSIONS GENERALES 159
VI. ANNEXES 164
IV.1. ANNEXE I : RAPPELS SUR LA METHODE DE RIETVELD 165
IV.2. ANNEXE II :RAPPELS DE CRISTALLOGRAPHIE 169
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 173
TABLE DES MATIERES 184

LEGENDES DES FIGURES

CHAPITRE I.-

Fig. 1. Structure de la perovskite.

Fig. 2. Vue suivant l'axe $c_h // [111]_c$ d'une maille hexagonale correspondant a une maille cubique de type perovskite.

Fig. 3. Formation des plans "c" et "h" à partir des empilements ABC et ABAB des couches $[AO_3]$.

Fig. 4. Représentation de divers politypes structuraux de la perovskite.

Fig. 5. Structures idéalisées des phases $A_n M_n O_{3n-1}$.

CHAPITRE III.-

III.1.

Fig. 1. Composition en oxygène et taux de fer tétravalent des phases $BaFeO_{3-y}$ en fonction de la température de recuit ($p_{O_2} = 2 \times 10^4$ Pa)

Fig. 2. Représentation idéalisée des structures perovskites :

(a) type 12 H, (b) type 6H et (c) type 3C.

III.2.

Fig. 1. (a) Electron diffraction pattern of the $Ba_2Fe_2O_5$ sample along the $[1\bar{1}\bar{1}]_p$ zone axis.

(b) Corresponding electron micrograph.

Fig. 2. Electron diffraction pattern corresponding to the $[0\bar{1}1]_p$ zone axis.

Fig. 3. Electron diffraction pattern corresponding to the $[11\bar{3}]_p$ zone axis.

Fig. 4. Electron diffraction pattern corresponding to the $[13\bar{5}]_p$ zone axis.

Fig. 5. Schematic representation of the $Ba_2Fe_2O_5$ (m) reciprocal lattice showing their relative orientation with respect to the cubic perovskite reciprocal cell.

Fig. 6. Diagramme de diffraction électronique de $Ba_2Fe_2O_5$. Axe de zone $[10\bar{2}]_m$.

Fig. 7. Représentation schématique des mailles réciproques cubique et monoclinique.

Fig. 8. Représentation schématique des mailles réelles monoclinique et cubique.

Fig. 9. Diagrammes de rayons X expérimental (°) et calculé (-) par la méthode de Rietveld pour $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

III.2.2.

Fig. 1. Représentation schématique de la cellule Mössbauer.

Fig. 2. Spectres Mössbauer, à température ambiante des phases :
(a) $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, (b) $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ et (c) $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

III.2.3.

Fig. 1. Evolution thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Fig. 2. Evolution thermique de la conductivité électrique de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($250 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$).

III.2.4.

Fig. 1 a. Electron diffraction pattern of monoclinic $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ along the $[100]_m // [1\bar{1}\bar{1}]_c$ zone axis.

b. Electron diffraction pattern along the same direction after transformation under the electron beam.

Fig. 2. Electron diffraction patterns along the $[010]_m // [01\bar{1}]_c$ zone axis: (a) before transformation, (b) after transformation.

c. Schematic representation of the pattern shown in Fig. 2a.

d. Schematic representation of the pattern shown in Fig. 2b.

Fig. 3. Four images of $\text{BaFeO}_{2.50}$ along $[1\bar{1}\bar{1}]_c$ taken at intervals of about 1 min. showing the progressive transformation of an original crystal initially showing monoclinic symmetry.

Fig. 6. Schematic reciprocal cell of the orthorhombic phase showing the juxtaposition of A, B and C domains related to the cubic perovskite subcell.

III.3.

Fig. 1. Powder XRD patterns corresponding to $\text{BaFeO}_{2.64}$ (a) and $\text{BaFeO}_{2.60}$ (b) materials. Reflections corresponding to the pseudocubic perovskite subcell are marked with an arrow.

Fig. 2. a. Powder XRD pattern of $6\text{H BaFeO}_{2.75}$ calculated using the profile analysis method.

b. Experimental XRD pattern of $\text{BaFeO}_{2.60}$.

c. Powder XRD pattern of a hypothetical cubic perovskite

"BaFeO₃" calculated using the Rietveld method.

- Fig. 3. XRD patterns corresponding to BaFeO_{2.57} (a), BaFeO_{2.56} (b) and (c) BaFeO_{2.50+δ}.
- Fig. 4. a. ED pattern of BaFeO_{2.52} along the $[1\bar{1}\bar{1}]_c$ zone axis.
b. Corresponding electron micrograph.
- Fig. 5. Schematic representation of the ED patterns corresponding to the three domains of monoclinic BaFeO_{2.50} following the (a) \bar{g}_{211}_c , (b) $\bar{g}_{1\bar{1}2}_c$ and (c) $\bar{g}_{12\bar{1}}_c$ directions.
- Fig. 6. Schematic representation of the ED patterns corresponding to the three domains of orthorhombic BaFeO_{2.50} following the (a) \bar{g}_{211}_c (b) $\bar{g}_{1\bar{1}2}_c$ and (c) $\bar{g}_{12\bar{1}}_c$ directions.
- Fig. 7. a. ED pattern of the BaFeO_{2.54} material along the $[1\bar{1}\bar{1}]_c$ zone axis. Only weak superstructures spots of the orthorhombic phase are visible.
b. Corresponding electron micrograph showing three sets of domains in which interplanar distances of 10 Å are seen.
- Fig. 8. a. ED pattern of BaFeO_{2.54} along the $[01\bar{1}]_c$ zone axis. Very weak superstructure spots are seen along the $(211)_c$ direction.
b. Schematic representation of the $(01\bar{1})_c$ reciprocal plane.
- Fig. 9. ED pattern of BaFeO_{2.54} along $[1\bar{1}\bar{1}]_c$ (a) at the beginning of the transformation under the electron beam and (b) after complete transformation.

III.4.

III.4.1.

- Fig. 1. Electron diffraction pattern of BaFeO_{2.75} along the $[010]_h // [01\bar{1}]_c$ zone axis.
- Fig. 2. Electron diffraction pattern of BaFeO_{2.75} corresponding to the $[001] // [1\bar{1}\bar{1}]$ zone axis.
- Fig. 3 a. Schematic representation of the 6H-type reciprocal lattice showing their relative orientation with respect to the cubic perovskite reciprocal cell.
b. Schematic representation of both hexagonal and cubic direct cell.
- Fig. 4 a. Structural model of the 6H-type phase.
b. Schematic representation of the (ab) plane corresponding to the 6H structural type.
- Fig. 5 a. Electron micrograph and corresponding electron diffraction pattern of BaFeO_{2.75} along the $[010]_h$ zone axis.
b. Idem for BaTiO₃.
- Fig. 6. Electron microscopic image of BaFeO_{2.70} showing a disordered

intergrowth of $\text{BaFeO}_{2.75}$ with a cubic phase.

Fig. 7. Schematic representation of an $\text{AO}_{2.50}$ layer showing :

- a. Anionic distribution at random.
- b. Ordering of the oxygen vacancies. The orthorhombic cell resulting is outlined.

Fig. 8. Schematic representation of the electron diffraction patterns shown in Figs. 1 and 2. Void dots correspond to systematic extinctions. Zone axis :

- a. $[010]_h // [010]_o$
- b. $[001]_h // [001]_o$

Fig. 9. a. Electron diffraction pattern of $\text{BaFeO}_{2.75}$ along $[01\bar{1}]_h // [011]_o$.

- b. Schematic representation of the above pattern showing the extinctions for the orthorhombic cell.

Fig. 10. a. Schematic representation of the relationship between the orthorhombic and pseudocubic reciprocal cell .
b. Idem for the direct cells.

III.4.2.

Fig. 1. Schematic representation of the structure of the 6H-type perovskite.

Fig. 2. Mössbauer spectra at 293 K of: (a) $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, (b) $\text{BaFeO}_{2.63}$ and (c) $\text{BaFeO}_{2.72}$.

Fig. 3. Mössbauer spectra of $\text{BaFeO}_{2.72}$: (a) at 293 K, (b) at 4.2 K.

Fig. 4. Temperature dependence of isomer shifts of some iron oxides.

Fig. 5. Orbital splitting for O_h (a) and C_{4v} (b) symmetries of the coordination polyhedron of a d^4 ion.

Fig. 6. Variation of the electrical conductivity of $\text{BaFeO}_{2.72}$ vs. reciprocal absolute temperature.

III.4.3.

Fig. 1. Evolution thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire de $\text{BaFeO}_{2.75}$.

III.5.

III.5.1.

Fig. 1. Electron diffraction patterns of $\text{BaFeO}_{2.93}$:

- a. $[010]_h$ zone axis. b. $[001]_h$ zone axis.

Fig. 2. a. Schematic representation of the $\text{BaFeO}_{2.93}$ reciprocal lattice showing the relative orientation of the reciprocal hexagonal unit cell with respect to the pseudocubic unit cell.

b. Schematic representation of the relation between direct hexagonal and cubic cells.

- Fig. 3. Electron microscopic image of $\text{BaFeO}_{2.93}$ viewed along $[010]_h$.
- Fig. 4. X-ray powder diffraction profile for $\text{BaFeO}_{2.93}$ after the first refinement. Small circles are the experimental points and the continuous line goes through the calculated points.
- Fig. 5. Structural model of $\text{BaFeO}_{2.93}$ as a result of the first refinement.
- Fig. 6. Fe environment after the first fit.
- Fig. 7. X-ray powder diffraction profile as a result of the second fit.
- Fig. 8. Structural model of $\text{BaFeO}_{2.93}$ as a result of the second refinement.
- Fig. 9. Iron environment for the second structural model.

III.5.2.

- Fig. 1. Evolutions thermiques (a) de l'inverse de la susceptibilité molaire, (b) du moment magnétique de $\text{BaFeO}_{2.93}$.

III.6.

- Fig. 1. Courbes d'ATD et d'ATG relatives à $\text{BaFeO}_{2.50}$
- Fig. 2. Diffractogrammes de $\text{BaFeO}_{2.50}$ obtenus à diverses températures.
- Fig. 3. Diffractogramme typique de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ à température supérieure à 900°C .
- Fig. 6. Courbes d'ATD et d'ATG relatives à $\text{BaFeO}_{2.93}$.
- Fig. 7. Diffractogrammes de $\text{BaFeO}_{2.93}$ obtenus à diverses températures.

CHAPITRE IV.-

IV.1.

- Fig.1. Variation of the Fe^{4+} amount and of the oxygen deficiency versus x.
- Fig. 2. Electron diffraction pattern of the 0.25 sample along the $[001]_c$ zone axis.
- Fig. 3. Corresponding electron micrograph showing L twin domains intergrowth with a cubic perovskite (C).
- Fig. 4. Electron diffraction pattern of the crystal shown in Fig.3 corresponding to the domain called C.
- Fig. 5. Electron diffraction pattern of the C domain along the $[01\bar{1}]_c$ zone axis corresponding to a double perovskite.
- Fig. 6. Electron diffraction pattern of the crystal shown in Fig.3 along the $[01\bar{1}]_c$ zone axis.

- Fig. 7. Schematic representation of the above electron diffraction patterns within a reciprocal net corresponding to a single cubic perovskite substructure. Shadowed planes in (a), (b), (c) and (d) correspond to Figs. 2, 4, 5 and 6 respectively.
- Fig. 8. Electron micrograph of the $x = 1/3$ sample along the $[01\bar{1}]_c$ zone axis showing domains of a double perovskite in the matrix of a single one.
- Fig. 9. Diagrammes de diffraction électronique : (a) domaine α , (b) domaine β et (c) domaine γ .
- Fig. 10. Représentation schématique des réseaux réciproques des domaines : (a) α , (b) β et (c) γ .
- Fig. 11. Représentation schématique du réseau réciproque total.

IV.2.

- Fig. 1. Diagrammes de diffraction électronique de $\text{Ba}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{FeO}_{2.75}$
Axes de zone : (a) $[001]_c$, (b) $[0\bar{1}1]_c$.
- Fig. 2. Diagrammes de diffraction électronique de $\text{Ba}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{FeO}_{2.75}$
Axes de zone : (a) $[02\bar{1}]_c$ et (b) $[031]_c$.
- Fig. 3. Représentation schématique des plans réciproques correspondant aux figures 2 et 3.
- Fig. 4. a. Représentation schématique des trois réseaux réciproques de $\text{Ba}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{FeO}_{2.75}$
b. Réseau réciproque total

LEGENDES DES TABLEAUX

CHAPITRE III.-

III.1.

TABLEAU I. Méthodes, conditions d'obtention et composition des phases BaFeO_{3-y} .

III.2.

III.2.1.

TABLEAU I. X-ray powder diffraction data of $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ obtained by :
(A) Gallagher, (B) Mori, (C) Luccinni , (D) This work.

TABLEAU II. Données de diffraction de rayons X pour la phase $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

III.2.2.

TABLEAU I. Paramètres Mössbauer à 293 K, de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

TABLEAU II. Paramètres Mössbauer comparés à 293 K des phases $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$,
 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ et $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

III.2.3.

TABLEAU I. Données magnétiques relatives aux phases $\text{A}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
(A = Ca, Sr, Ba).

III.3.

TABLE I. Obtained materials in the BaFeO_{3-y} system ($0.35 < y < 0.50$).

III.4.

III.4.1.

TABLE I. Obtained materials in the BaFeO_{3-y} system ($0.20 < y \leq 0.35$).

III.4.2.

TABLE I. Crystallographic data of BaFeO_{3-y} phases.

TABLE II Mössbauer parameters of $\text{BaFeO}_{2.72}$

III.5.

III.5.1.

TABLE I. Atomic positions for $\text{BaFeO}_{2.93}$ (first refinement).

TABLE II. Bond distances (Å) and angles (°) in $\text{BaFeO}_{2.93}$.

TABLE III. Atomic positions for $\text{BaFeO}_{2.93}$ (second refinement).

TABLE IV. Bond distances (Å) and angles (°) in $\text{BaFeO}_{2.93}$.

CHAPITRE IV.-

IV.2.

TABEAU I. Données cristallographiques des phases $\text{Ba}_x \text{La}_{1-x} \text{FeO}_{3-x/2}$.