

La solution solide $Ti_{1-x}Ta_xO_2$: Etude cristallographique et électrique

ODILE MONNEREAU ET ANDRÉ CASALOT

Laboratoire de Chimie des Matériaux, Université de Provence, 3, place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 3, France

Received April 2, 1977; in revised form July 13, 1977

A solid solution, of the type $Ti_{1-x}Ta_xO_2$, has been found in the ternary system $TiO_2-Ta_2O_5-Ta$ at $1100^\circ C$, for $0 \leq x \leq 0.49$. On the other hand, the existence of tantalum dioxide TaO_2 could not be confirmed. The solid solution was studied by various methods: radiocristallographic analysis, density, thermoelectric power, and electric conductivity as functions of temperature and composition. The study seems to lead to the electronic formula: $Ti_x^{3+}Ti_{1-2x}^{4+}Ta_x^{5+}O_2$.

Dans le système ternaire $TiO_2-Ta_2O_5-Ta$ à $1100^\circ C$, une solution solide de type $Ti_{1-x}Ta_xO_2$ a été mise en évidence pour $0 \leq x \leq 0.49$. Par contre l'existence du dioxyde de tantale TaO_2 n'a pu être confirmée. Cette solution solide a été étudiée par différentes méthodes: analyse radiocristallographique, mesure des masses volumiques, du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité électrique en fonction de la température et de la composition. Cette étude donne une forte présomption pour une formulation électronique du type: $Ti_x^{3+}Ti_{1-2x}^{4+}Ta_x^{5+}O_2$.

Introduction

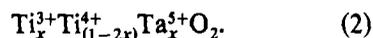
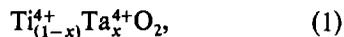
“Les oxydes des métaux de transition représentent un domaine frontière entre les fluorures et les nitrures puisqu'il existe des oxydes à caractère métallique (VO , TiO), isolants (TiO_2), ou semi-conducteurs à forte énergie d'activation” (1).

Alors que Ti^{3+} a été mis en évidence dans de nombreux composés solides ($LiTiO_2$, $MgTi_2O_4$) (2), l'existence du tantale à l'état d'oxydation +IV semble moins assurée (3). Schönberg (4) annonce avoir obtenu un oxyde TaO_2 de structure rutile. Mais ce résultat n'a pas été confirmé ultérieurement à l'état solide (5).

Aussi semble-t-il intéressant d'étudier le domaine d'existence d'une éventuelle solution solide entre les deux oxydes TiO_2 et TaO_2 , solution solide qui a fait l'objet d'une étude partielle par Rüdorff et Luginsland (6) au

cours de la comparaison des systèmes TiO_2-NbO_2 et $TiO_2-TiTaO_4$.

La formulation chimique d'une telle solution solide $Ti_{1-x}Ta_xO_2$ ne rend toutefois pas compte de la totalité du problème. Selon la nature des ions en présence, sa formulation électronique diffère nettement au point que deux possibilités limites sont envisageables:



Rüdorff et Luginsland (6) indiquent déjà la formule (2) comme la plus probable à partir de mesures de paramètres cristallins à la température ambiante et de mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température. Ils donnent également une courbe donnant la variation de la conductivité en fonction de la composition, mais ne précisent ni la température d'étude, ni la variation thermique de cette même conductivité.

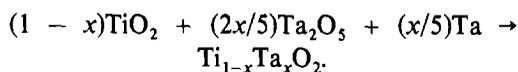
D'autres mesures physiques effectuées par ailleurs sur TiTaO_4 (7-9) amènent à penser que le tantale reste à l'état +V.

Dans cet esprit, nous avons tenté de préciser la structure électronique de la solution solide $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ en reprenant au préalable l'étude générale du système ternaire $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Ta}$ à 1100°C . Après l'étude cristallographique, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'évolution des propriétés électriques (conductivité, effet Seebeck) en fonction de la température et ce, pour de nombreuses compositions.

1. Techniques expérimentales

1.1. Synthèse des échantillons

Les composés sont préparés par synthèse directe à l'état solide à partir de dioxyde de titane, d'oxyde de tantale (V) et de tantale métallique suivant le schéma:



L'étude a été menée pour diverses compositions telles que $0 \leq x \leq 1$.

Le mélange réactionnel, intimement broyé, est placé dans une nacelle en carbone avant d'être introduit dans un tube en silice scellé sous vide. La synthèse s'effectue à 1100°C . Un premier traitement thermique de 48 heures, suivi d'une trempe à l'eau, s'avère souvent insuffisant. Aussi, après broyage, le mélange pulvérulent subit-il un second traitement thermique identique au précédent (même température, même durée de chauffe, puis trempe). Il s'avère généralement suffisant pour parachever la synthèse chimique (dans la négative, nous recommençons une fois encore le processus). Ces traitements supplémentaires améliorent en outre l'homogénéité du composé et permettent une meilleure cristallisation.

1.2. Mesure de la conductivité électrique et du coefficient de Seebeck

La conductivité électrique a été mesurée entre 77 et 800°K en utilisant une méthode des

quatre pointes en courant continu (10). Les mesures ont été effectuées sur des barreaux frittés polycristallins. Alors que l'énergie d'activation ΔE est quasi invariante, selon que l'on considère pour un matériau donné, un monocristal ou une plaquette polycristalline ($\Delta E = 0.21 \pm 0.01$ eV pour V_2O_5 , par exemple) (11), la conductivité diffère d'un facteur pouvant atteindre 10^3 . Cependant, les plaquettes étant préparées dans les mêmes conditions, la comparaison des conductivités garde une certaine signification.

Les mesures de potentiels de Seebeck sont faites sur des plaquettes de même type, entre 77 et 600°K , la différence de température entre les deux extrémités de l'échantillon étant de l'ordre de 3°K . De plus une laque d'argent est déposée sur les surfaces en contact. Les cellules utilisées pour ces deux types de mesures ont été décrites par ailleurs (12).

2. Etude de la limite de phase à 1100°C

2.1. Analyse radiocristallographique

L'étude a été faite à partir des diffractogrammes de poudres. Bien qu'effectuée à température ambiante, cette étude donne une indication précise de l'état du système à 1100°C , température à laquelle a été trempé l'échantillon.

L'examen de composés extérieurs à la solution solide $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ nous a permis de préciser des domaines biphasés ou triphasés dans le diagramme ternaire $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Ta}$ à 1100°C , comme indiqué au paragraphe 2.1.

Nous nous sommes ensuite attachés à l'étude de la solution solide elle-même. Pour des taux de substitution en tantale tels que $0 \leq x \leq 0.49$, toutes les raies de diffraction s'indexent avec une maille rutile. Pour $x > 0.49$ apparaissent des raies supplémentaires qui permettent d'identifier les phases $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ et Ta (Ta n'est visible que pour x suffisamment grand). Ceci implique que la limite supérieure de la solution solide a été atteinte pour cette valeur de $x = 0.49$ et qu'au delà les compositions nominales correspondent à un équilibre triphasé. En par-

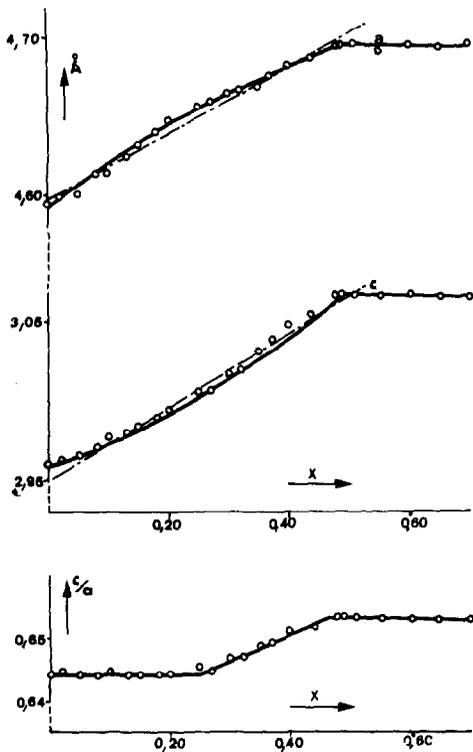


FIG. 1. Variation dans la solution solide $Ti_{1-x}Ta_xO_2$ des paramètres cristallins a et c , du rapport c/a avec le taux de substitution x .

ticulier la composition limite TaO_2 ($x = 1$) correspond à un mélange binaire $Ta + 2 Ta_2O_5$, ce qui confirme la non-existence de ce composé à $1100^\circ C$ (5).

Les valeurs obtenues pour les paramètres cristallins (Fig. 1), bien que proches des résultats de Rüdorff et Luginsland (6), ne varient pas aussi linéairement. Leur évolution en fonction du taux de substitution x conduit aussi à la limite $x = 0.49$ pour la solution solide. En effet, les paramètres a et c augmentent régulièrement avec x avant de se stabiliser pour $x \geq 0.49$ à des valeurs de $a = 4.6943 \pm 0.0007 \text{ \AA}$ et $c = 3.0663 \pm 0.0005 \text{ \AA}$. Le rapport c/a reste égal à 0.644 jusqu'à $x = 0.27$ puis augmente linéairement jusqu'à 0.653 pour $x = 0.49$. Cette augmentation traduit une légère déformation de la maille, les distances cations-cations s'allongeant plus vite dans la direction c .

2.2. Mesure des masses volumiques

Nous avons paramétré les courbes expérimentales $a = f(x)$ et $c = f(x)$ pour obtenir des équations moyennes, extrapolées pour $x > 0.49$:

$$\begin{aligned} a &= 4.596 + 0.210x & (\text{en \AA}), \\ c &= 2.947 + 0.237x & (\text{en \AA}). \end{aligned}$$

La masse du motif cristallin est elle aussi une fonction de x :

$$M = 79.9 + 133x \quad (\text{en g}).$$

A partir de ces relations, nous pouvons calculer une masse volumique théorique ρ_{th} dans le cas où existerait une solution solide telle que $0 \leq x \leq 1$,

$$\rho_{th} = \frac{MZ}{VN} = \frac{2M}{Na^2c},$$

le terme $Z = 2$ traduisant le nombre de motifs dans la maille élémentaire de volume $V = a^2c$. L'expression analytique limitée au premier ordre en x au dénominateur est alors du type:

$$\rho_{th} = \frac{159.8 + 266x}{34.47 + 6.44x} \quad (\text{en g} \cdot \text{cm}^{-3}). \quad (3)$$

La variation de $\rho_{th} = f(x)$ est représentée en trait plein à la Fig. 2. Cette courbe n'a évidemment plus de sens physique lorsque nous sommes en présence d'un domaine triphasé.

Nous avons mesuré d'autre part la masse volumique ρ_{exp} de nos composés. Le volume est obtenu par détermination de la poussée d'Archimède subie par les poudres immergées dans du diéthyl-phtalate. Les valeurs $\rho_{exp} = f(x)$ sont représentées à la Fig. 2. L'accord entre valeurs théoriques et expérimentales jusqu'à $x = 0.49$ confirme la variation des paramètres obtenue par analyse radio-cristallographique. L'existence d'un changement d'allure pour $x > 0.49$ traduit ici encore la limite de phase sans qu'on puisse expliquer la cause de la discontinuité apparente dans la courbe expérimentale pour $x = 0.49$.

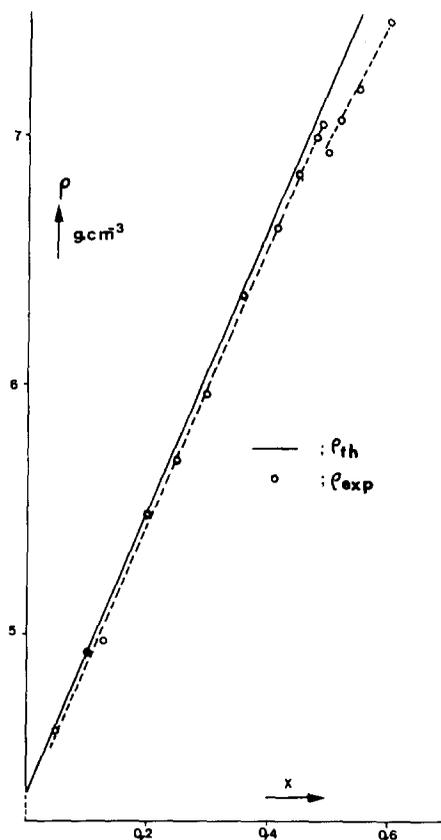


FIG. 2. Variation de la masse volumique ρ de la phase $Ti_{1-x}Ta_xO_2$ avec le taux de substitution x .

2.3. Diagramme ternaire $TiO_2-Ta_2O_5-Ta$ à $1100^\circ C$

A partir des résultats obtenus par l'analyse radiocristallographique et les mesures de masses volumiques, nous avons placé le domaine de solution solide $Ti_{1-x}Ta_xO_2$, limité à $x = 0.49 \pm 0.01$, sur une coupe isotherme du diagramme ternaire (Fig. 3). La solution solide est appelée phase ϕ , ϕ_1 désignant la composition limite.

Entre TiO_2 et Ta_2O_5 , nous n'avons mis en évidence qu'un composé défini pour un rapport $TiO_2/Ta_2O_5 = 1$. Son spectre de diffraction coïncide avec celui déjà connu pour $TiTa_2O_7$ (13, 14). Sous vide et à $1100^\circ C$ nous n'avons observé aucun composé défini entre Ta et Ta_2O_5 , conformément aux résultats de Terao

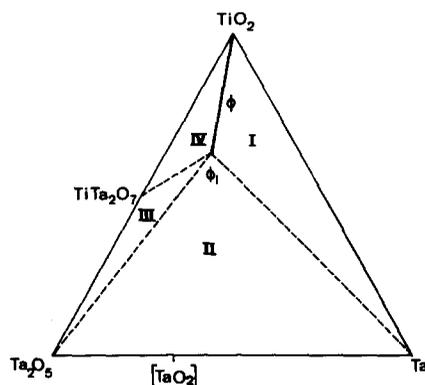


FIG. 3. Coupe isotherme à $1100^\circ C$ du diagramme de phases $TiO_2-Ta_2O_5-Ta$. La solution solide $Ti_{1-x}Ta_xO_2$ est représentée en trait plein; les traits pointillés séparent les divers domaines polyphasés.

(15). Nous avons cependant placé, entre crochets, l'hypothétique TaO_2 signalé par Schonberg (4).

Plusieurs zones correspondant à des équilibres binaires ou ternaires peuvent alors être déterminées sur le diagramme:

- domaine I: $\phi + Ta$,
- domaine II: $\phi_1 + Ta + Ta_2O_5$,
- domaine III: $\phi_1 + Ta_2O_5 + TiTa_2O_7$,
- domaine IV: $\phi + TiTa_2O_7$.

3. Mesure des propriétés physiques

Nous avons essayé d'appréhender les propriétés électroniques de nos composés par des mesures de coefficient de Seebeck et de conductivité.

3.1. Mesure du coefficient de Seebeck α

Bien que l'interprétation des résultats semble encore controversée, il est reconnu que le signe de α donne le type de porteurs majoritaires. Les résultats expérimentaux rassemblés à la Fig. 4 indiquent donc que les porteurs de charge sont des électrons. Parmi les courbes, celles relatives aux deux échantillons $x = 0.30$ et $x = 0.35$ présentent malgré leur reproductibilité un comportement anormal, inexpliqué pour le moment.

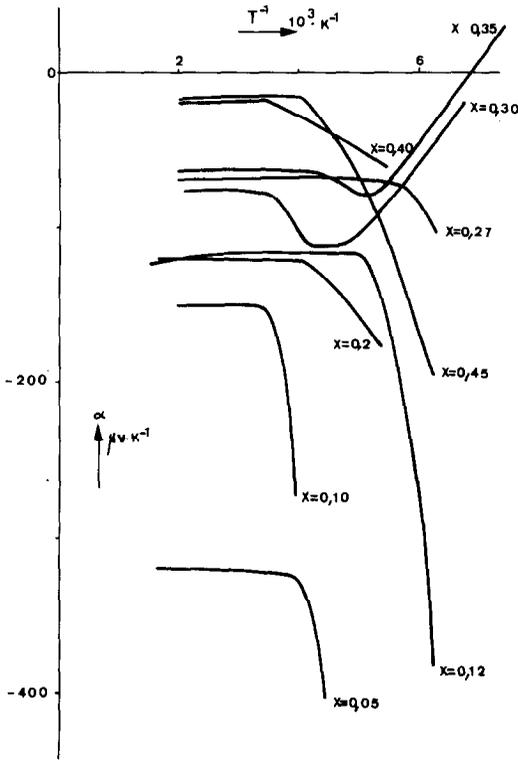


FIG. 4. Variation du coefficient de Seebeck α avec l'inverse de la température pour différentes compositions x de la solution solide.

L'allure des courbes $\alpha = f(T^{-1})$ est d'autre part caractéristique d'une semi-conduction par sauts: variation quasi-linéaire de α avec T^{-1} à basse température, α devenant pratiquement constant à température plus élevée. L'explication d'un tel phénomène a été donnée par Heikes et Ure (16) qui ont relié le pouvoir thermoélectrique aux grandeurs thermodynamiques du système:

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} \left[\frac{\Delta G}{kT} + C^{te} \right], \quad (4)$$

où k est la constante de Boltzmann, e la charge élémentaire et ΔG l'énergie libre avec:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Si la température est relativement basse, le terme entropique ΔS reste faible et négligeable

en première approximation devant le terme enthalpique; α varie alors linéairement avec T^{-1} . Une élévation de la température permet ensuite de négliger le terme $\Delta H/T$; il en résulte alors une valeur de α indépendante de la température. Un tel comportement est classique dans le cas de semi-conducteurs par sauts (3, 17).

La valeur du coefficient de Seebeck α , pour une température donnée, peut encore être reliée au nombre de porteurs de charges a et au nombre de sites libres b :

$$\alpha = \frac{k}{e} \log \frac{a}{b} = 198 \log \frac{a}{b}. \quad (5)$$

C'est pourquoi nous avons représenté la variation de α en fonction du taux de substitution x (Fig. 5). Les valeurs ainsi obtenues correspondent pour toutes les compositions étudiées à la zone où α reste constant avec la température, propriété qui existe sur un large domaine puisque la constance de α est atteinte au plus tard pour $T = 285^\circ K$.

3.2. Mesure de la conductivité électrique

Nous avons mesuré la conductivité σ pour de nombreuses compositions. La variation de $\log \sigma = f(T^{-1})$ est donnée à la Fig. 6. Toutes ces courbes comportent une ou plusieurs parties linéaires qui impliquent que dans certains domaines de température, la conductivité est du type:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT). \quad (6)$$

La pente de ces droites permet donc d'obtenir directement la valeur de l'énergie d'activation ΔE .

Les courbes présentent une cassure vers $200^\circ K$, ce qui nous amène à considérer deux énergies d'activation, une de basse température BT, une de haute température HT. Les variations de ΔE en fonction de x sont représentées à la Fig. 7: à basse température ΔE_{BT} est de l'ordre de 0.05 à 0.13 eV; à haute température ΔE_{HT} varie de 0.11 à 0.26 eV. Ce phénomène déjà observé dans d'autres oxydes semi-

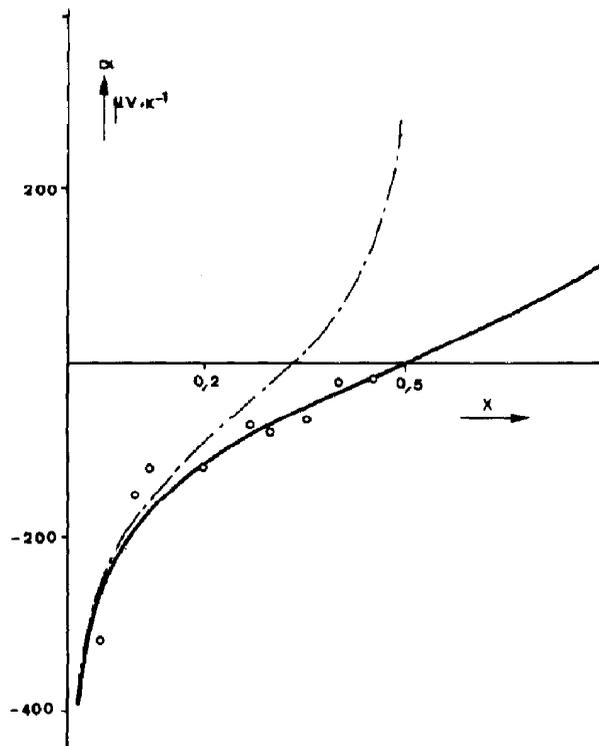


FIG. 5. Variation du coefficient de Seebeck α en fonction du taux de substitution x à la température de 300°K . La courbe en trait plein correspond à l'équation $\alpha = 198 \log [x/(1-x)]$, la courbe en traits pointillés à $\alpha = 198 \log [x/(1-2x)]$.

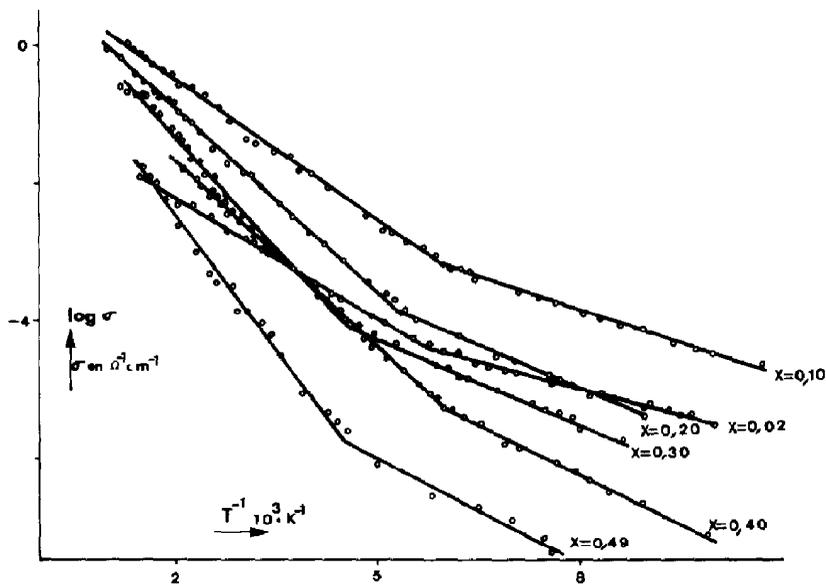


FIG. 6. Variation du logarithme de la conductivité σ avec l'inverse de la température pour quelques compositions de la phase $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$.

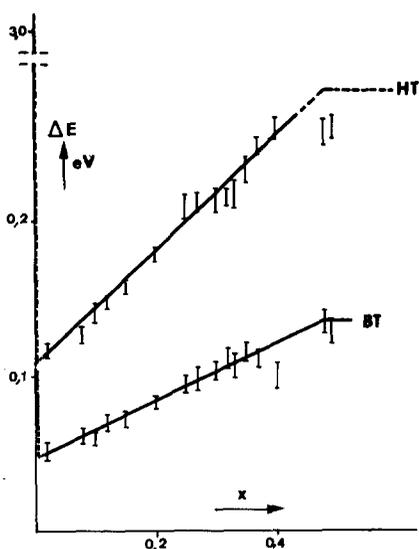


FIG. 7. Variation des énergies d'activation ΔE haute température (HT) et basse température (BT) en fonction du taux de substitution x .

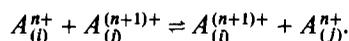
conducteurs caractérisés par un mécanisme de sauts (17, 18) reste sans explication, les cassures des courbes $\log \sigma = f(t^{-1})$ et $\alpha = f(T^{-1})$ correspondant à une même composition se produisant à des températures très différentes.

L'oxyde TiO_2 stoechiométrique est un semi-conducteur intrinsèque avec une énergie d'activation de l'ordre de 3 eV (19). Dès que x prend une valeur finie, ce qui implique que x porteurs de charge Ti^{3+} ou Ta^{4+} (nd^1) apparaissent dans le réseau par substitution à des Ti^{4+} ($3d^0$), ΔE subit une chute brutale, puis augmente régulièrement avec x . Cette évolution est caractéristique d'une semi-conduction par sauts, puisque si le nombre de porteurs est faible, le nombre de sites d'accueil est grand, de sorte que la conduction est aisée. Des mesures sont en cours pour préciser l'évolution de ΔE et de $\log \sigma$ dans le domaine de composition $0 \leq x \leq 0.05$.

3.3. Discussion

L'allure des courbes $\log \sigma = f(T^{-1})$ et $\alpha = f(T^{-1})$ nous amène à envisager un mécanisme de semi-conduction par sauts. En effet, lorsque

dans le réseau deux cations de valence différente occupent des sites cristallographiques équivalents, il peut se produire des échanges électroniques du type:



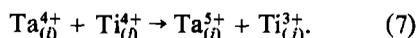
Divers facteurs ont alors une influence sur le mécanisme d'échange:

- le nombre de porteurs de charge,
- le nombre de sites libres,
- la distance entre les sites.

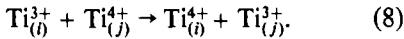
Les oxydes à structure rutile se caractérisent par un empilement d'octaédres plus ou moins déformés liés par des arêtes communes pour former des chaînes parallèles à l'axe c . Les octaédres appartenant à deux chaînes parallèles sont liés par des sommets communs. La distance entre sites cationiques voisins dans une chaîne, égale au paramètre c , est de l'ordre de 3 Å, l'interaction cation-cation étant alors directe. Entre deux cations appartenant à deux chaînes voisines, la distance est d'environ 3.5 Å et l'interaction s'effectue par superéchange (3), l'angle étant voisin de 135° . Il en résulte que les interactions privilégiées tendent à se produire le long d'une chaîne ce qui met en évidence le rôle prépondérant du paramètre c dans la maille.

Pour expliquer le mécanisme de sauts, nous sommes conduits à partir des formulations (1) et (2) à envisager deux hypothèses liminaires:

(a) La répartition des sites occupés et des sites libres coïncide comme dans la formulation (1) avec la concentration relative des atomes de tantale et de titane dans le réseau. Il en résulte une localisation des porteurs sur les tantales, ceux-ci se trouvant au degré d'oxydation +IV. Les sauts électroniques interviennent alors entre un tantale et un titane voisin, créant localement une paire d'ions Ti^{3+} et Ta^{5+} suivant le schéma:



(b) Le mécanisme intervient uniquement entre Ti^{3+} et Ti^{4+} comme le laisse prévoir la formulation (2):



Pour l'hypothèse (a), les valeurs du coefficient de Seebeck α (Fig. 5) sont en accord avec la relation (5) qui s'écrit:

$$\alpha = 198 \log [x/(1-x)]. \quad (9)$$

Mais la formulation électronique qu'elle entraîne ne donne aucun sens à la limite de phase que nous avons obtenue ($x = 0.49$) alors qu'il serait envisageable d'atteindre dans ce cas $x = 1$. En outre les mesures de susceptibilité magnétique effectuées sur cette solution solide entre 4.2 et 300°K tendent à prouver que l'ion paramagnétique stable dans ces composés est Ti^{3+} et non pas Ta^{4+} (20). Elles mettent en effet en évidence une interaction entre les Ti^{3+} ($3d^1$) qui forment des groupements isolés le long de l'axe c . L'intégrale d'échange J/k a été évaluée après un calcul statistique portant sur la concentration relative des divers groupements (monomères, dimères, ...): elle vaut $-116^\circ K$.

L'hypothèse (b), conforme aux résultats magnétiques, conduit cependant pour le coefficient de Seebeck à une relation du type:

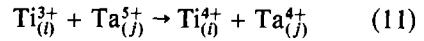
$$\alpha = 198 \log [x/(1-2x)]. \quad (10)$$

Cette courbe est représentée en pointillés à la Fig. 5; il est clair que si l'accord est bon pour les faibles taux de tantale, il n'en va plus de même lorsque x devient supérieur à 0.3 environ.

Les hypothèses (a) et (b) ne permettent donc pas d'expliquer correctement les résultats expérimentaux. C'est pourquoi nous sommes conduits à envisager des mécanismes plus complexes:

(c) Les porteurs sont uniquement des ions Ti^{3+} et les électrons de ceux-ci peuvent sauter indifféremment sur un Ti^{4+} ou un Ta^{5+} voisins. Un tel mécanisme implique dans ces conditions l'existence de deux réactions de sauts

électroniques, celle déjà indiquée par le schéma (8) et une autre:



qui correspond à la formation, au moins pendant un court instant d'ions Ta^{4+} ; ce double mécanisme était déjà suggéré dans le système TiO_2-NbO_2 (couples Ti^{4+} et Nb^{4+} , et Ti^{3+} et Nb^{5+}) (6).

(d) Le mécanisme de sauts intervient seulement entre Ti^{3+} et Ti^{4+} suivant le schéma (8). Mais, parmi les Ti^{3+} , ceux isolés dans un environnement de Ta^{5+} ne participent pas à la conduction, n'ayant pas de site "hôte" voisin dans le même chaîne parallèle à l'axe c . Ainsi le nombre de porteurs de charges "actifs" est inférieur à x , et ce d'autant plus que le taux en tantale augmente.

Dans ces quatre hypothèses, le nombre de porteurs de charges est constant pour une composition donnée, sur tout le domaine de température envisagé. Pour le mécanisme (c), la variation du coefficient de Seebeck correspond directement à la relation (9). Pour le mécanisme (d), la diminution du nombre de porteurs entraîne une diminution du terme $\log(a/b)$ (relation (5)), et un accord satisfaisant avec la courbe en trait plein (Fig. 5) peut être envisagé à partir de cette hypothèse.

D'autre part, les résultats des mesures de conductivité laissent apparaître une difficulté croissante de saut lorsque x augmente suffisamment: accroissement de l'énergie d'activation ΔE , diminution de la conductivité (Figs. 6 et 7). La valeur de la conductivité peut être reliée au nombre de porteurs de charges n et à leur mobilité μ :

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu. \quad (12)$$

Pour le mécanisme (c), puisque n est directement proportionnel à x , la diminution de σ lorsque le taux de substitution augmente ne peut provenir que d'une diminution de la mobilité.

Pour le mécanisme (d), l'augmentation du nombre de porteurs de charges "actifs" plus

lente que x , s'ajoute à la diminution de μ pour freiner l'évolution de la conductivité.

L'augmentation avec x de ΔE dépend de trois facteurs antagonistes:

—accroissement du nombre de Ti^{3+} et donc du nombre de porteurs,

—diminution du nombre de sites "hôtes",

—allongement des distances cation-cation, et par suite accroissement de l'énergie nécessaire au saut.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il semble a priori difficile de choisir entre ces deux derniers mécanismes.

Bien que l'hypothèse (c) soit séduisante, il faudrait pour la confirmer mettre en évidence l'apparition du tantale +IV dont la création requiert une très forte énergie, de valeur inconnue, mais probablement de l'ordre de plusieurs électrons-volts.

C'est pourquoi, le mécanisme (d) semble le plus plausible, non seulement parce que les mesures de magnétisme excluent toute présence de Ta^{4+} à l'état stable, mais aussi parce qu'il fait intervenir plusieurs facteurs pour expliquer la variation importante de la conductivité et de l'énergie d'activation.

Afin de trancher, et en particulier de vérifier l'existence ou non d'un ion Ta^{4+} durant une courte période, il sera nécessaire de procéder d'une part à des études d'effet Hall afin de déterminer le nombre de porteurs de charges "actifs" (égal à x dans l'hypothèse (c) et inférieur dans l'hypothèse (d)), d'autre part de paramétrer à partir d'un calcul de probabilité l'évolution de $\alpha = f(x)$ dans la dernière hypothèse.

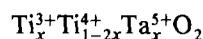
Conclusion

L'étude du diagramme de phases aux rayons X nous a permis de confirmer l'existence de l'oxyde $TiTa_2O_7$, mais pas celle de TaO_2 . Ce diagramme comporte en outre une solution solide de formule $Ti_{1-x}Ta_xO_2$. La limite supérieure de cette solution solide $x = 0.49 \pm 0.01$ a été déterminée tant à partir de la

variation avec x des paramètres cristallins que des mesures de masse volumique.

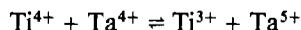
Les résultats des mesures électriques (conductivité, effet Seebeck) s'avèrent compatibles avec plusieurs mécanismes complexes de sauts entre Ti^{3+} et Ti^{4+} , ou entre Ti^{3+} et $Ti^{4+} + Ta^{5+}$, sans qu'ils permettent de trancher dans l'absolu. Cependant les mesures magnétiques rejettent l'existence de Ta^{4+} à l'état stable. La non existence de TaO_2 , l'impossibilité d'observer l'ion Ta^{4+} en magnétisme vont ainsi dans le même sens. Elles tendent à infirmer l'existence d'un tel ion. Rien ne viendrait donc prouver qu'il puisse exister même durant un temps très court.

Les diverses mesures conduisent alors à partir de ces remarques à une formulation électronique du type



la limite de phase coïncidant alors pratiquement avec la disparition du titane au degré +IV.

Ainsi notre étude confirme-t-elle le caractère réducteur très marqué du tantale +IV qui s'oxyde en présence du titane, l'équilibre



étant totalement déplacé vers la droite à $1100^\circ C$.

Bibliographie

1. P. GIBART, *Bull. Soc. Chim.* **2**, 446 (1967).
2. A. LECERF, Thèse de doctorat ès sciences physiques n° 107, Université de Bordeaux (1962).
3. J. B. GOODENOUGH, "Les oxydes des métaux de transition," Gauthiers Villars, Paris (1967).
4. N. SCHÖNBERG, *Acta Chem. Scand.* **8**, 243 (1954).
5. L. B. DUBROVSKAYA, G. P. SHVEIKIN, ET P. V. GEL'D, *Russ. J. Inorg. Chem.* **9** (5), 647 (1964).
6. W. RÜDORFF ET H. H. LUGINSLAND, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **334**, 125 (1964).
7. C. KELLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **318**, 89 (1962).
8. E. I. KRYLOV ET F. A. ROZHDESVENSKII, *Trudy. Inst. Khim. Akad. Nauk SSSR Ural. Fil.* **23**, 13 (1971).
9. G. G. KASIMOV ET F. A. ROZHDESVENSKII, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **6**, 186 (1970).

10. J. LAPLUME, *Onde Elec.* 335, 113 (1955).
11. J. HAEMERS, *C.R. Acad. Sci.* **259**, 3740 (1964).
12. A. CASALOT, Thèse de doctorat ès sciences physiques n° 231, Université de Bordeaux (1968).
13. H. SCHÄFER, F. SCHULTE, ET W. MERTIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1161 (1965).
14. J. L. WARING ET R. S. ROTH, *J. Res. Nat. Bur. Stand. USA, Ser. A* **72**, 175 (1968).
15. N. TERAQ, *J. Appl. Phys.* **6**, 21 (1967).
16. R. R. HEIKES ET R. W. URE, "Thermoelectricity," Interscience, New York (1961).
17. A. CASALOT ET P. HAGENMULLER, *J. Phys. Solids* **30**, 1341 (1969).
18. A. CARPY, A. CASALOT, M. POUCHARD, J. GALY, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **5**, 229 (1972).
19. F. A. GRANT, *Rev. Mod. Phys.* **31**, 647 (1959).
20. A. CASALOT, M. DRILLON, ET O. MONNEREAU, *Mater. Res. Bull.* **12**, 861 (1977).