

Etude du comportement du niobium IV et du titane III dans quelques oxydes à structure en cages du type $A_3M_8O_{21}$

I. Synthèse et evolution structurale des solutions solides



J. M. CHAILLEUX, D. GROULT, C. MERCEY, F. STUDER,
ET B. RAVEAU

*Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide, L.A. 251.
ISMRA-Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France*

Received June 9, 1980

New solid solutions $A_3Nb_{8-x}Ti_xO_{21}$ ($A = K, Ba$) and $K_{3-x}Ba_xNb_8O_{21}$ have been synthesized. They crystallize in the hexagonal $A_3M_8O_{21}$ structure. In the series $Ba_3Nb_{4+x}Ti_{4-x}O_{21}$ ($0 \leq x \leq 4$) and $K_3Nb_{7+x}Ti_{1-x}O_{21}$ ($0 \leq x \leq 1$) the break in the evolution of the lattice constants observed respectively for $x = 2$ for the former and $x = 0.5$ for the latter has been interpreted as the result of the reaction $Nb IV + Ti IV \rightarrow Nb V + Ti III$. The better stability for the combination $Nb V/Ti III$ in the host lattice is confirmed by the estimation of the energy levels in the structure which takes into consideration the ionization and the polarization energies.

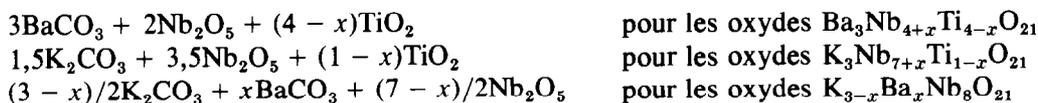
Introduction

Les états d'oxydation des éléments des sites octaédriques constituant la charpente des oxydes de type $A_3Nb_{8-x}M_xO_{21}$ décrits dans une précédente publication (1) sont caractérisés, pour la plupart, soit par des configurations d^0 (Nb V, Ti IV), soit par des configurations d^n , telle que $n > 1$ (Cr III, Fe III, Ni II, Zn II). L'introduction dans ces sites d'éléments d^1 tels que Nb IV et Ti III est susceptible de faire apparaître des propriétés de transport intéressantes, d'autant plus que les blocs " M_8O_{24} " qui participent à la structure font intervenir des distances entre atomes métalliques relativement courtes. Le présent travail est ainsi relatif à la synthèse et à l'étude structurale des solutions solides $A_3Nb_{8-x}Ti_xO_{21}$ ($A = K, Ba$) et $K_{3-x}Ba_xNb_8O_{21}$. La possibilité

d'existence du titane et du niobium simultanément à deux états d'oxydation, nous a par ailleurs incité à déterminer les stabilités relatives des combinaisons Ti IV/Nb IV et Ti III/Nb V par une évaluation des niveaux d'énergie de la structure. Les propriétés semiconductrices de ces oxydes seront envisagées dans un deuxième temps (2).

Synthèse chimique et caractérisation

La synthèse des composés étudiés a été réalisée en deux étapes à partir des mélanges des oxydes Nb_2O_5 et TiO_2 , des carbonates K_2CO_3 ou $BaCO_3$, et du dioxyde NbO_2 . La première étape a lieu par chauffage à l'air à $900^\circ C$ en creuset de platine des oxydes et des carbonates mélangés dans les proportions suivantes:



Dans la seconde étape, les mélanges précédents intimement broyés avec les quantités requises de dioxyde de niobium, sont introduits dans un creuset de molybdène, placés en tube de silice scellé sous vide, puis chauffés à 1000 et 1250°C pendant 24 hr. Chacun des traitements thermiques est suivi d'une trempe à l'eau puis d'un broyage. Dans ces conditions, trois nouvelles solutions solides ont été isolées:

- les oxydes $Ba_3Nb_{4+x}Ti_{4-x}O_{21}$
pour $0 \leq x \leq 4$
- les oxydes $K_3Nb_{7+x}Ti_{1-x}O_{21}$
pour $0 \leq x \leq 1$
- les oxydes $K_{3-x}Ba_xNb_8O_{21}$
pour $0 \leq x \leq 3$

Toutes ces phases, à l'exception des limites $Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$ et $K_3Nb_7TiO_{21}$ de couleur blanche (1) se présentent à l'état de poudre bien cristallisée de couleur noire. Leurs diffractogrammes X ont été indexés dans le système hexagonal avec des paramètres a et c voisins respectivement de 9 et 12 Å.

Evolution structurale: Résultats et interprétation

L'évolution des paramètres de la maille hexagonale en fonction de x (Figs. 1 et 2), montre que chacune des solutions solides présente deux domaines de variation. La solution solide $Ba_3Nb_{4+x}Ti_{4-x}O_{21}$ accuse ainsi une augmentation des paramètres a et c avec x , en accord avec la diminution du nombre d'oxydation du niobium ou du titane. Une cassure dans cette évolution est cependant observée pour la composition particulière $Ba_3Nb_6Ti_2O_{21}$ ($x = 2$). Des résultats analogues sont observés pour la solution solide $K_3Nb_{7+x}Ti_{1-x}O_{21}$ dont

l'évolution est toutefois moins marquée, la composition commune aux deux domaines étant obtenue pour $K_3Nb_{7,5}Ti_{0,5}O_{21}$ ($x = 0,5$). La solution solide $K_{3-x}Ba_xNb_8O_{21}$, bien qu'également caractérisée par deux domaines de variation (Fig. 3) avec pour composition commune $K_2BaNb_8O_{21}$ ($x = 1$) présente une évolution très différente. Le domaine correspondant aux valeurs de x inférieures à 1 est en effet caractérisé par une croissance du paramètre a et une décroissance de c lorsque x augmente, alors que dans le second domaine ($x > 1$) le phénomène inverse est observé.

La possibilité d'existence pour chacune des solutions solides $Ba_3Nb_{4+x}Ti_{4-x}O_{21}$ et $K_3Nb_{7+x}Ti_{1-x}O_{21}$ de niobium ou de titane simultanément à deux degrés d'oxydation, dépend en fait des stabilités relatives des couples Nb IV/Ti IV et Nb V/Ti III dans le réseau hôte $A_3M_8O_{21}$. Les résultats obtenus par Feltz et Langbein pour les composés $BaTi_{1-x}Nb_xO_3$ (3) et $Ba_6Nb_{8+x}Ti_{2-x}O_{30}$ (4) ainsi que ceux obtenus par Rüdorff et Luggisland (5) pour les oxydes $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ paraissant plutôt en faveur d'une meilleure stabilité pour le couple Nb V/Ti III, nous avons tenté de vérifier cette hypothèse par une évaluation des niveaux d'énergie dans la structure $A_3M_8O_{21}$. Cette évaluation résulte de calculs des potentiels de sites selon une méthode développée au laboratoire (6) à partir des travaux d'Ewald.

Le potentiel de chaque site est obtenu par le produit d'une ligne de la matrice des contributions au potentiel par le vecteur constitué par l'ensemble des charges des ions de la structure. La matrice des contributions au potentiel, indépendante des charges des ions de la structure est calculée à l'aide d'un programme mis au point au laboratoire. Elle ne tient compte que des

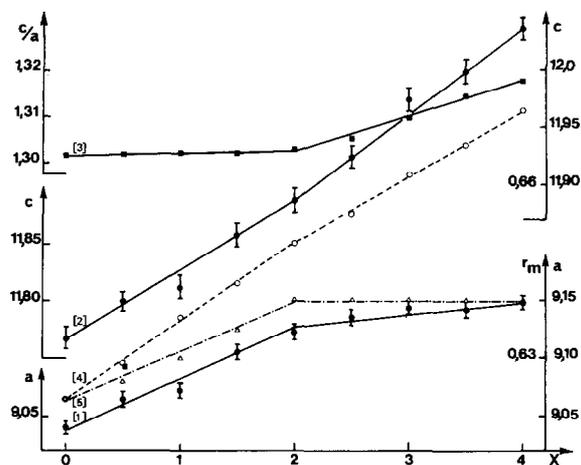


FIG. 1. Variation en fonction de la composition des paramètres des composés $\text{Ba}_3\text{Nb}_{4+x}\text{Ti}_{4-x}\text{O}_{21}$.

contributions monopolaires. Cette méthode permet ainsi d'étudier très facilement la variation du potentiel de chaque site en fonction des variations de charges des ions de la structure. Le Tableau I rassemble les éléments de cette matrice obtenue à partir des positions atomiques définies précédemment (1) et pour un paramètre d caractérisant la répartition de charge gaussienne égal à 0,63 Å inférieur au tiers de la plus courte distance M-O. Cette valeur de d , bien qu'elle augmente notablement le temps de calcul, permet de rendre la fonction d'erreur inférieure à 10^{-5} (6).

Un premier calcul effectué en envisageant différentes distributions des électrons résultant de l'introduction de Nb IV dans le réseau hôte, sur l'ensemble des sites des

éléments de transition, conduit à la répartition de charges et aux potentiels de sites indiqués dans le Tableau II. L'examen de ce tableau met en évidence, dans le cas d'une distribution statistique, une meilleure stabilisation des électrons des niveaux $4d^1$ du niobium dans les sites octaédriques des blocs $(\text{M}_6\text{O}_{24})$ (sites 12(k) du groupe $P63/mcm$); l'existence d'un gap de 8 à 9 eV avec la bande de valence constituée par les oxygènes O_3 (sites 24(l) du groupe $P63/mcm$) est par ailleurs observée.

Un second calcul réalisé en supposant une distribution préférentielle des électrons sur les sites 12(k), confirme la stabilisation du niveau $4d^1$ du niobium, mais la différence des énergies d'ionisation $I_5(\text{Nb}) - I_4(\text{Ti})$ égale à 8,8 eV d'après les tables de

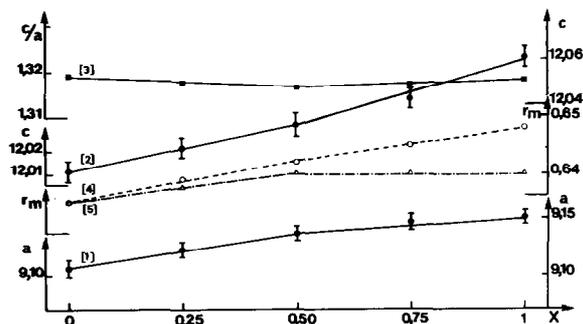


FIG. 2. Variation en fonction de la composition des paramètres des composés $\text{K}_3\text{Nb}_{7+x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{21}$.

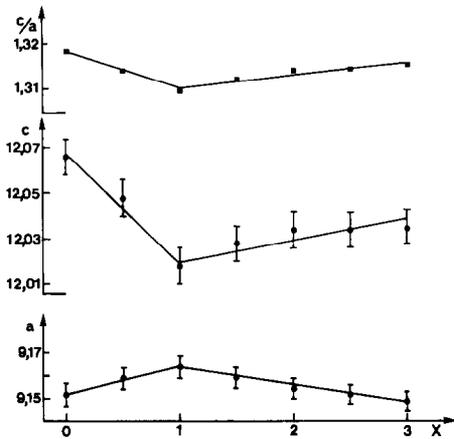
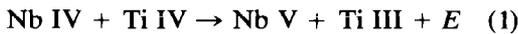


FIG. 3. Variation des paramètres des niobates K_{3-x}Ba_xNb₈O₂₁ en fonction de x.

Carlson *et coll.* (7) implique déjà une stabilisation importante de ce niveau par rapport à celui du titane III (3d¹). Ce résultat, qui peut apparaître en contradiction avec ceux obtenus par Jonker et Van Houten (8), ainsi que Feltz et Langbein (3, 4), ne tient toutefois pas compte de l'énergie de polarisation des cations. D'après les données de Jonker (9), l'introduction dans le réseau hôte A₃M₈O₂₁ de Nb IV, en présence de Ti IV, doit en effet conduire à la réaction:



L'énergie E considérée correspond à la différence des énergies d'ionisation I₄(Ti) - I₅(Nb) augmentée de l'énergie de polarisation des cations Nb⁵⁺ et Ti³⁺ et de la contribution du champ cristallin:

$$E = I_4(\text{Ti}) - I_5(\text{Nb}) + \Sigma E_p + \Sigma E_{c.c.}$$

La variation d'énergie due au champ cristallin étant nécessairement très faible du fait des configurations identiques de Nb IV et Ti III, la seule énergie à évaluer est donc celle due à l'énergie de polarisation des cations.

Une première estimation peut être obtenue à partir de l'équation de Jost (10) E_p = (1 - 1/ε) e²/2R où R est ici le rayon ionique de Nb⁵⁺ (0,64 Å) ou de Ti³⁺ (0,67 Å), ε étant pris voisin de 10. Elle conduit à une valeur de 10,1 eV pour Nb V et de 9,7 eV pour Ti III, soit au total à une contribution pour E de 19,8 eV. Il s'agit là toutefois d'une estimation grossière de E_p qui implique en particulier une stabilisation du niveau 3d¹ de Ti III en dessous de la bande de valence des oxygènes, résultat qui s'est par ailleurs révélé en désaccord avec les mesures des propriétés électriques de nos composés (2).

Dans l'hypothèse où l'on peut considérer qu'un électron occupe un niveau 4d entouré de niveaux voisins libres, ce qui est le cas pour les phases les moins riches en électrons (x < 2 pour les composés Ba₃Nb_{4+x}Ti_{4-x}O₂₁ et x < 0,75 pour la solution solide K₃Nb_{7+x}Ti_{1-x}O₂₁), une meilleure estimation de l'énergie de polarisation peut être obtenue de la façon suivante: on considère dans un réseau formé d'octaèdres joints par les sommets (type ReO₃), le champ local créé par un anion O²⁻

TABLEAU I
ÉLÉMENTS DE LA MATRICE DES CONTRIBUTIONS AU POTENTIEL POUR LA STRUCTURE A₃M₈O₂₁

Site	Atome					
	(K, Ba)	(Nb, Ti)	(Nb, Ti)	O ₁	O ₂	O ₃
6(g)	-7,4325	-3,6511	-0,9975	-1,0729	-3,3557	-2,9735
12(k)	-1,8255	-7,9521	-1,4042	1,2789	2,8234	-4,5546
4(d)	-1,4854	-4,1969	-6,4137	-2,9528	-5,0001	8,7382
6(g)	-1,0666	2,5578	-1,9715	-6,5284	0,2188	-7,4673
12(k)	-1,6778	2,8214	-1,6705	0,1094	-5,6210	-7,6360
24(l)	-0,7434	-2,2748	1,4709	-1,8668	-3,8179	-7,9859

TABLEAU II
RÉPARTITION DES CHARGES ET POTENTIELS DE SITES CALCULÉS POUR LE COMPOSÉ $K_3Nb_{7,5}Ti_{0,5}O_{21}$

Répartition des électrons	Atome	Site	Charge	Potentels calculés (V)	Energie d'ionisation Table de Carlson (eV)	Niveaux d'énergie (eV)
Statistique	K	A(6g)	+1	-15,29	31,05	-15,76
	Nb	$M_1(12k)$	+4,875	-46,53	52,5(Nb IV)	-5,97
	Ti				43,7 (Ti III)	2,83 - 17,6 = -14,77
	Nb	$M_2(4d)$	+4,875	-54,77	52,5	+2,27
	Ti				43,7	11,07 - 17,6 = -6,53
	O ₁	O ₁ (6g)	-2	+29,34	8 (Ada et coll.)	-21,34
	O ₂	O ₂ (12k)	-2	+30,23	8	-22,23
	O ₃	O ₃ (24l)	-2	+22,68	8	-14,68
Préférentielle en 12(k) (sites $M_{(1)}$)	K	A(6g)	+1	-15,26	31,05	-15,79
	Nb	$M_1(12k)$	+4,833	-46,37	52,5 (Nb IV)	-6,13
	Ti				43,7 (Ti III)	2,67 - 17,6 = -14,93
	Nb	$M_2(4d)$	+5	-55,41	52,5 (Nb IV)	+2,91
	Ti				43,7 (Ti III)	11,71 - 17,6 = -5,89
	O ₁	O ₁ (6g)	-2	+29,00	8 (Ada et coll.)	-21,0
	O ₂	O ₂ (12k)	-2	+29,90	8	-21,90
	O ₃	O ₃ (24l)	-2	+22,96	8	-14,96

d'une part par la charge $-e$ apportée par l'électron sur le cation, et d'autre part par le champ dipolaire P porté par les cinq autres anions, soit:

$$|E_1| = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 R^2} - k |P|.$$

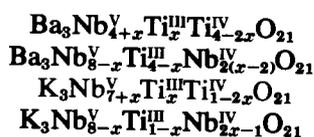
Ce champ crée sur l'anion considéré une polarisation P' telle que $P' = 4\pi\epsilon_0\alpha \cdot E_1$. Par raison de symétrie (groupe O_h), $P = P'$ d'où

$$|P| = \frac{q}{R^2(1/\alpha + 4\pi\epsilon_0 k)}.$$

Le calcul de l'énergie de polarisation pour le cation central $E_p = -6P \cdot E_1$ conduit à une valeur de 8,8 eV en admettant pour l'oxygène une polarisabilité α de 2,4 Å³ et pour la distance cation-anion une valeur proche de 2 Å, soit $\Sigma E_p = 17,6$ eV. Le bilan énergétique de la réaction (1) devient

donc: $E = -8,8 + 17,6 = +8,8$ eV. Le niveau $3d^1$ du titane III se trouve ainsi stabilisé de 17,6 eV et vient se placer au voisinage de la bande de valence dans la limite de la précision de ces calculs qui est de l'ordre de ± 2 eV. La limitation de l'interaction dipolaire aux anions les plus proches voisins se justifie en grande partie par la décroissance rapide, avec l'augmentation de la distance, du champ créé par un dipôle et par la très faible polarisabilité de Ti^{4+} et de Nb^{5+} seconds voisins dans la structure $A_3M_8O_{21}$.

Ainsi les résultats de ces calculs confirment-ils ceux établis dans le cas des structures pérovskite (3) et bronze quadratique de tungstène (4). Ils conduisent à admettre pour chacune des solutions solides $Ba_3Nb_{4+x}Ti_{4-x}O_{21}$ et $K_3Nb_{7+x}Ti_{1-x}O_{21}$ les formulations:



pour l'intervalle $0 \leq x \leq 2$
pour l'intervalle $2 \leq x \leq 4$
pour l'intervalle $0 \leq x \leq 0,5$
pour l'intervalle $0,5 \leq x \leq 1$

Les domaines correspondants aux plus faibles valeurs de x seront donc caractérisés par la présence simultanée de Nb V, Ti III, et Ti IV alors que ceux correspondants aux valeurs les plus élevées présenteront les trois espèces Nb V, Nb IV et Ti III, les compositions communes aux deux sous-domaines pouvant être formulées $Ba_3Nb_6^V Ti_2^{III} O_{21}$ et $K_3Nb_{7,5}^V Ti_{0,5}^{III} O_{21}$ respectivement pour chacun des deux systèmes $Ba_3Nb_{4+x} Ti_{4-x} O_{21}$ et $K_3Nb_{7+x} Ti_{1-x} O_{21}$.

Dans l'hypothèse où l'élément $3d^1$ ou $4d^1$ se trouve par ailleurs localisé de façon préférentielle dans les blocs (M_6O_{24}) de la structure $A_3M_8O_{21}$, l'évolution des paramètres cristallins a et c des composés obtenus en fonction de la quantité d'élément d^1 introduit (Figs. 1 et 2) apparaît en bon accord avec la variation du rayon moyen des cations répartis sur les sites $12(k)$ et $4(d)$ du groupe $P63/mcm$. Les courbes (4) et (5) des Fig. 1 et 2 qui traduisent la variation de ce rayon moyen, noté $r_m(12k)$ et $r_m(4d)$ respectivement pour les éléments des blocs (M_6O_{24}) et des octaèdres de jonction (MO_6), mettent en effet en évidence une évolution des valeurs obtenues tout à fait comparable à celle des paramètres a et c .

Les composés $K_{3-x}Ba_xNb_8O_{21}$ qui se caractérisent par la présence simultanée de niobium à deux degrés d'oxydation, peuvent encore être formulés $K_{3-x}Ba_xNb_{7-x}^V Nb_{1+x}^{IV} O_{21}$. Leur évolution structurale ne peut être expliquée simplement en raison de la double substitution $K^+ + Nb^V \rightarrow Ba^{2+} + Nb^{IV}$. La diminution du paramètre c observée pour $0 \leq x \leq 1$ semble toutefois pouvoir être justifiée par l'introduction du baryum dans les cages de section pentagonale du réseau hôte $A_3M_8O_{21}$, l'introduction de Nb IV affectant en effet très peu la taille des octaèdres des blocs (Nb_6O_{24}) pour l'intervalle considéré. Dans le domaine $1 \leq x \leq 3$, la double substitution entraîne par contre un accroissement du rayon moyen du

niobium des blocs Nb_6O_{24} et une diminution du rayon moyen de l'élément A. L'évolution du paramètre c dont la valeur croît, indique alors une prépondérance du premier phénomène sur le second qui semble davantage affecter la valeur de a .

Conclusion

L'insertion de Nb IV dans le réseau hôte $A_3M_8O_{21}$ nous a donc permis d'isoler un grand nombre de phases originales de formulation $A_3Nb_{8-x}Ti_xO_{21}$ et $A_3Nb_8O_{21}$ ($A = K, Ba$) caractérisées par la présence de titane ou de niobium simultanément à deux degrés d'oxydation.

L'étude de la solution solide $K_{3-x}Ba_xNb_8O_{21}$ ($0 \leq x \leq 3$) témoigne du comportement particulièrement complexe de Nb IV dans ce type de composés. On ne saurait exclure toutefois l'influence du baryum dont la substitution aux ions K^+ entraîne, en raison de son caractère plus basique un renforcement des liaisons $\sigma(A-O)$ qui sont en compétition auprès des mêmes orbitales de l'oxygène que les liaisons $\pi(Nb-O)$.

L'existence pour les séries $Ba_3Nb_{4+x}Ti_{4-x}O_{21}$ ($0 \leq x \leq 4$) et $K_3Nb_{7+x}Ti_{1-x}O_{21}$ ($0 \leq x \leq 1$) de deux sous-domaines de variation, a été interprétée en tenant compte des stabilités relatives des paires Nb IV/Ti IV et Nb V/Ti III. Une estimation des niveaux d'énergie de la structure, réalisée à partir du calcul des potentiels de sites, laisse à penser que la réaction $Nb IV + Ti IV \rightarrow Nb V + Ti III$ se trouve déplacée vers la droite, confirmant ainsi le caractère réducteur marqué de Nb IV. Elle conduit par ailleurs à envisager une localisation préférentielle des éléments $3d^1$ et $4d^1$ dans les blocs " M_6O_{24} " qui constituent les unités structurales de base du réseau hôte M_8O_{21} , impliquant pour ces derniers un comportement particulier mis en évidence lors de l'étude des propriétés électriques de ces phases.

References

1. D. GROULT, J. M. CHAILLEUX, J. CHOISNET, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **19**, 235 (1976).
2. F. STUDER, C. MERCEY, D. GROULT, J. M. CHAILLEUX, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem. à paraître* (1981).
3. A. FELTZ ET H. LANGBEIN, *Ferroelectrics* **15**, 7 (1977).
4. A. FELTZ ET H. LANGBEIN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **425**, 47 (1976).
5. W. RÜDORFF ET H. H. LUGINSLAND, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **334**, 125 (1964).
6. F. STUDER, G. ALLAIS, ET B. RAVEAU, *J. Phys. Chem. Sol.* **41**, 1199 (1980).
7. T. A. CARLSON, *Atomic Data* **2**, 63 (1970).
8. G. H. JONKER ET S. VAN HOUTEN, *Halbleiterprobleme* **6**, 118 (1961).
9. G. H. JONKER, *Proc. Int. Conf. Semiconductor Physics, Prague*, 864 (1960).
10. W. JOST, *J. Chem. Phys.* **1**, 466 (1933).