

## Etude du comportement du niobium IV et du titane III dans quelques oxydes a structure en cages du type $A_3M_8O_{21}$ . II. Propriétés électriques des solutions solides $Ba_3Nb_{4+x}Ti_{4-x}O_{21}$ , $K_3Nb_{7+x}Ti_{1-x}O_{21}$ et $K_{3-x}Ba_xNb_8O_{21}$ .

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

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

Received June 9, 1980; in final form October 17, 1980

The electrical properties of  $Ba_3Nb_{4+x}Ti_{4-x}O_{21}$ ,  $K_3Nb_{7+x}Ti_{1-x}O_{21}$ , and  $K_{3-x}Ba_xNb_8O_{21}$  solid solutions have been investigated as functions of temperature and composition. From an evaluation of energy levels based on electrostatic potential calculations and symmetry operations on  $d$  orbitals, an energy band structure has been proposed in which the conduction and valence band are built from a  $\pi$  band including the  $M_1$ ,  $O_2$ , and  $O_3$  atoms of the structure  $A_3M_8O_{21}$ . Conductivity and thermoelectric-power measurements have been discussed in terms of a hopping mechanism for low temperatures, and in terms of a band model for high temperatures.

### Introduction

La présence dans les solutions solides  $Ba_3Nb_{4+x}Ti_{4-x}O_{21}$ ,  $K_3Nb_{7+x}Ti_{1-x}O_{21}$  et  $K_{3-x}Ba_xNb_8O_{21}$  (1) de titane III et (ou) de niobium IV laissait prévoir pour ces composés un comportement semi-conducteur. Les calculs de potentiel de sites suivant une méthode précédemment décrite (2), ainsi que la prise en considération de l'énergie de polarisation, ont montré que la meilleure stabilité est obtenue pour la combinaison Nb V/Ti III, impliquant une localisation préférentielle des électrons supplémentaires dans les blocs octaédriques " $M_6O_{24}$ ." Cette dernière particularité est susceptible d'affecter les propriétés de transport de ces phases. Le présent travail est donc relatif à l'évolution de la conductivité et du coefficient Seebeck de ces com-

posés. Un modèle de bandes, basé sur les calculs d'énergie effectués précédemment, permet d'interpréter les propriétés électriques de ces phases.

### Méthodes expérimentales

#### *Synthèse chimique et caractérisation*

Les techniques de préparation et de caractérisation des solutions solides étudiées ont été précédemment décrites (1). Les oxydes  $Nb_2O_5$  et  $TiO_2$  ainsi que les carbonates  $BaCO_3$  et  $K_2CO_3$  utilisés sont des produits commerciaux titrant 99,99%.

#### *Propriétés électriques*

Les mesures de conductivité électrique et du coefficient Seebeck ont été effectuées entre 77 et 873 K sur des échantillons

parallélépipédiques obtenus par compression de la poudre à environ 15 kbar et frittage à des températures comprises entre 1373 et 1473 K dans des creusets de molybdène placés dans des tubes de silice scellés sous vide. Un polissage permet d'obtenir des barreaux de dimensions voisines de  $0,1 \times 0,2 \times 1,2$  cm. Leur compacité est de 80%.

*a. Conductivité électrique  $\sigma$ .* La conductivité électrique a été mesurée par la méthode des quatre pointes alignées (3). De manière à limiter l'effet de dissymétrie entre contacts, la valeur calculée de  $\sigma$  est obtenue en mesurant le rapport intensité-tension entre pointes dans les deux sens de circulation du courant. La cellule de mesure est placée dans une enceinte en quartz dans laquelle on réalise un vide primaire de  $10^{-3}$  Torr: de l'hélium gazeux est ensuite introduit sous une pression de 120 Torr pour les mesures effectuées de 77 à 300 K, une pression d'argon  $U$  purifié sur un mélange titane-zirconium étant réalisée pour les mesures effectuées au-dessus de l'ambiante.

*b. Coefficient Seebeck  $\alpha$ .* Les mesures sont effectuées dans une cellule mise au point au laboratoire. Cette cellule comporte deux tiges en acier colinéaires portant à leurs extrémités deux têtes en platine rhodié destinées à assurer la qualité du contact avec le barreau dans toute la gamme des températures. L'ensemble des opérations de lecture est commandé par un mini-ordinateur qui effectue les calculs de température absolue et de pouvoir thermoélectrique en temps réel.

## Résultats

### Les oxydes $Ba_3Nb_{4+x}Ti_{4-x}O_{21}$

La variation  $\log \sigma = f(10^3/T)$  est donnée à la Fig. 1. Toutes les courbes comportent une ou plusieurs parties linéaires qui impliquent que pour certains domaines de tem-

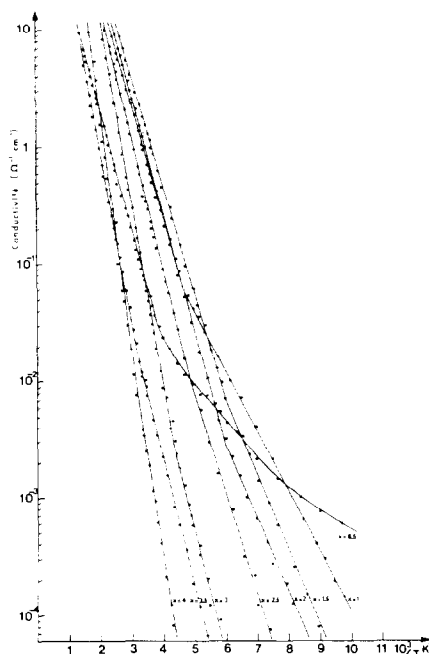


FIG. 1. Variation du logarithme de la conductivité avec l'inverse de la température pour les composés  $Ba_3Nb_{4+x}Ti_{4-x}O_{21}$ .

pérature, la conductivité est du type  $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kt)$ . L'existence d'une cassure très nette pour  $x \leq 2$ , entre 250 K ( $x = 0,5$ ) et 170 K ( $x = 2$ ), d'autant plus marquée que  $x$  est faible, nous conduit à considérer deux énergies d'activation, l'une que nous noterons de basse température  $\Delta E_{BT}$ , et l'autre de haute température  $\Delta E_{HT}$ , phénomène déjà observé dans d'autres oxydes semi-conducteurs de type bronze oxygéné de vanadium (4-5) ou de type rutilite (6).

Pour des valeurs de  $x > 2$ , cette cassure des droites  $\log \sigma = f(10^3/T)$  tend à disparaître. Les variations de  $\Delta E$  en fonction de  $x$  ont été représentées sur la Fig. 2. Les résultats montrent un accroissement de  $\Delta E_{BT}$  avec  $x$  dans tout le domaine de variation, alors qu'à haute température, les valeurs de  $\Delta E_{HT}$  restent pratiquement constantes et proches de 0,20 eV pour l'intervalle  $0 < x \leq 2$ , pour croître ensuite pour  $2 < x \leq 4$ , ce qui correspond exacte-

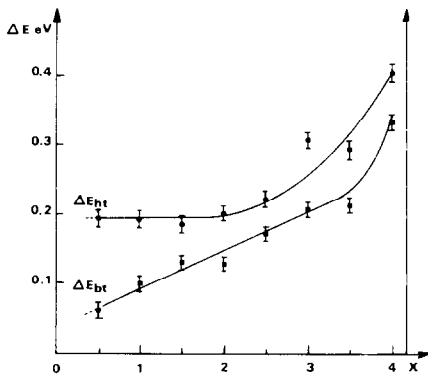


FIG. 2. Variation des énergies d'activation  $\Delta E$  haute température ( $\Delta E_{HT}$ ) et basse température ( $\Delta E_{BT}$ ) en fonction du taux de substitution pour la solution solide  $Ba_3Nb_{4+x}Ti_{4-x}O_{21}$ .

ment aux deux domaines des solutions solides  $Ba_3Nb_{4+x}^{IV}Ti_{4-2x}^{IV}Ti_x^{III}O_{21}$  et  $Ba_3Nb_{8-x}^{IV}Nb_{2(x-2)}^{IV}Ti_{4-x}^{III}O_{21}$  mis en évidence lors de l'étude de l'évolution structurale de ces phases (1). Les mesures de coefficient Seebeck reproduites sur la Fig. 3, indiquent un comportement particulier caractérisé par une inversion de signe pour des températures d'autant plus élevées que  $x$  est petit ( $T = 115$  K pour  $x = 2$ ;  $T = 150$  K pour  $x = 1$ , et  $T = 200$  K pour  $x = 0,5$ ).

Il est alors intéressant de constater que la

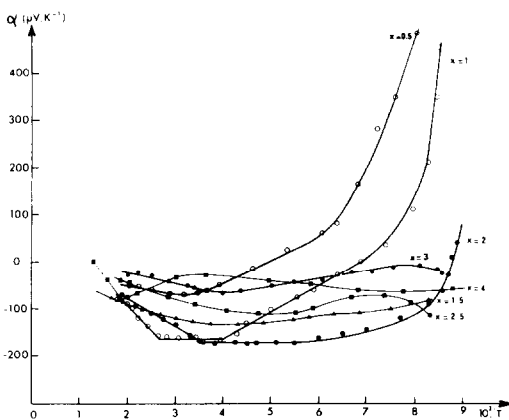


FIG. 3. Variation du pouvoir thermoélectrique  $\alpha$  avec l'inverse de la température pour différentes compositions  $x$  de la solution solide  $Ba_3Nb_{4+x}Ti_{4-x}O_{21}$ .

rupture de pente observée sur les courbes de conductivité correspond au changement des porteurs majoritaires détecté par la mesure du coefficient Seebeck.

Les oxydes  $K_3Nb_{7+x}Ti_{1-x}O_{21}$  et  $K_{3-x}Ba_xNb_8O_{21}$

Les courbes  $\log \sigma = f(10^3/T)$  ont été reportées sur les Figs. 4 et 5. Pour  $T < 300$  K, ces courbes présentent une variation continue de la pente qui permet d'envisager à basse température une énergie d'activation très faible, de l'ordre de 0,02 eV. La variation de l'énergie d'activation à haute température  $\Delta E_{HT}$  en fonction du taux de substitution  $x$  dans les solutions solides  $K_3Nb_{7+x}Ti_{1-x}O_{21}$  (Fig. 6) et  $K_{3-x}Ba_xNb_8O_{21}$  (Fig. 7) permet de distin-

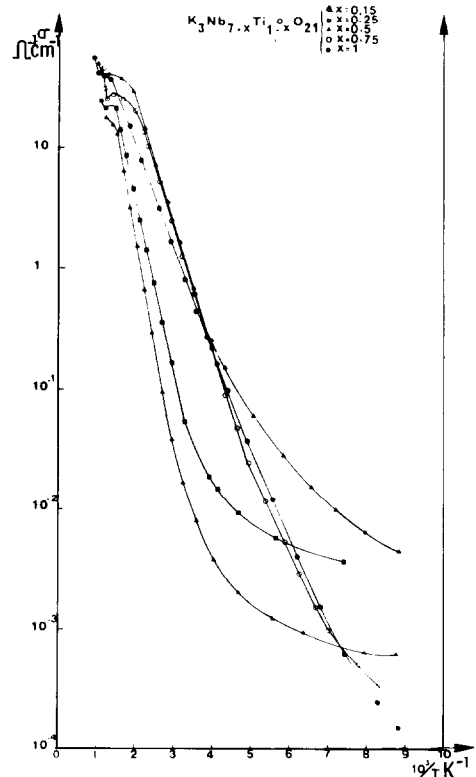


FIG. 4. Courbes de conductivité relatives aux composés  $K_3Nb_{7+x}Ti_{1-x}O_{21}$ .

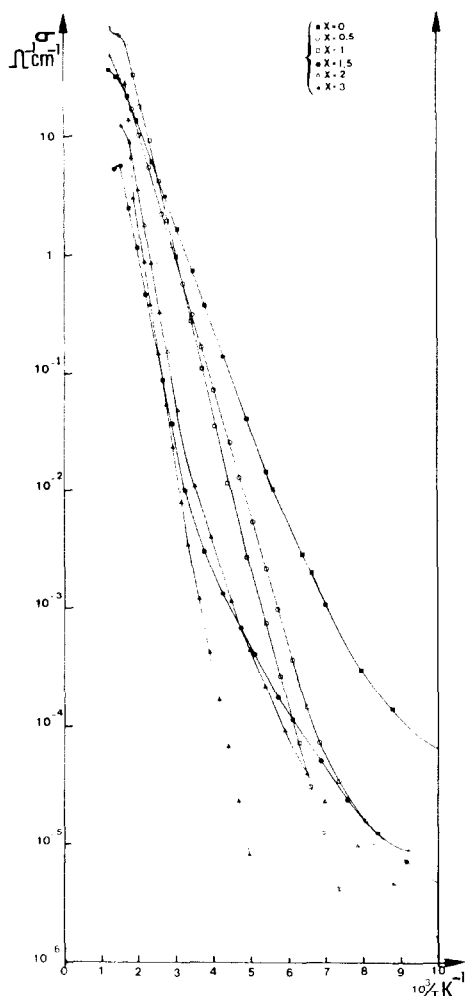


FIG. 5. Courbes de conductivité pour les composés  $K_{3-x}Ba_xNb_8O_{21}$ .

guer les phases contenant du titane des composés ne contenant que du niobium.

La phase  $K_3Nb_7TiO_{21}$  de couleur blanche est isolante à température ambiante; sa résistivité est de l'ordre de  $10^8 \Omega \cdot cm$ . La substitution progressive d'atomes de titane III, puis de niobium IV dans le réseau, entraîne une augmentation graduelle de la conductivité électrique qui passe à température ambiante de  $10^{-2} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  pour  $K_3Nb_{7,15}Ti_{0,85}O_{21}$  à  $1 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  pour  $K_3Nb_8O_{21}$  alors que  $\Delta E$  subit une chute

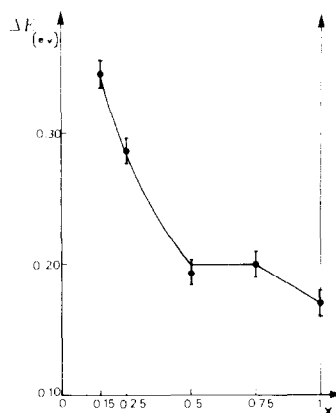


FIG. 6. Variation des énergies d'activation en fonction de  $x$  pour les composés  $K_3Nb_{7+x}Ti_{1-x}O_{21}$ .

brutale pour  $0,15 \leq x \leq 0,50$  puis reste pratiquement constante jusqu'à  $x = 1$ .

La solution solide  $K_{3-x}Ba_xNb_8O_{21}$  présente également un caractère semi-conducteur. Les énergies d'activation déduites de la pente des courbes  $\log \sigma = f(10^3/T)$  augmentent linéairement avec le taux de niobium IV inséré. Corrélativement, la conductivité diminue depuis  $1 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  pour  $x = 0$  jusqu'à  $10^{-2} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  pour  $x = 3$  à température ambiante.

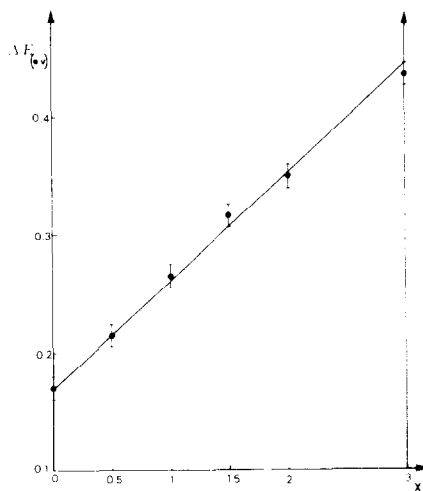


FIG. 7. Variation des énergies d'activation en fonction de  $x$  pour les composés  $K_{3-x}Ba_xNb_8O_{21}$ .

Dans le cas des composés les moins riches en niobium IV, pour  $x \leq 2$ , les courbes  $\log \sigma = f(10^3/T)$  présentent aux environs de 673 K un palier suivi d'une nouvelle et brusque remontée de la conductivité. Après refroidissement et nouvelle montée en température, les courbes obtenues se décalent légèrement par rapport aux précédentes dans l'intervalle 293–673 K. Elles s'y superposent par contre pour les températures supérieures à 673 K avec disparition du palier, mécanisme que l'on observe également pour  $K_3Nb_{7+x}Ti_{1-x}O_{21}$ . L'analyse radiocristallographique des phases obtenues après refroidissement à 298 K met alors en évidence un déplacement sensible des raies de diffraction sans modification de l'aspect général du spectre de rayons X. Le calcul des paramètres  $a$  et  $c$  des nouvelles mailles hexagonales indique dans tous les cas une augmentation du rapport  $c/a$  (Fig. 8). Il y a donc lieu d'envisager pour ces composés deux variétés isotopes, l'une basse température, l'autre haute température, la transformation  $BT \rightleftharpoons HT$  étant réversible.

La mesure du coefficient Seebeck en fonction de la température (Figs. 9 et 10) indique que les porteurs majoritaires sont les électrons dans tout le domaine de température considéré (100 à 700 K) et quel que soit le taux de substitution  $x$ . Ce résultat

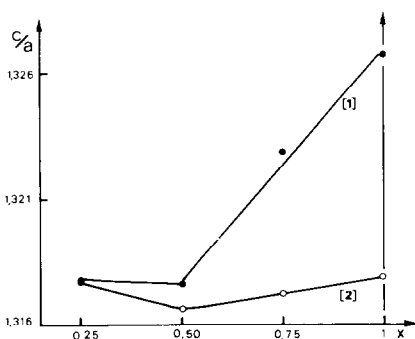


FIG. 8. Evolution du rapport  $c/a$  des variétés basse température (courbe 1) et haute température (courbe 2) des composés  $K_3Nb_{7+x}Ti_{1-x}O_{21}$ .

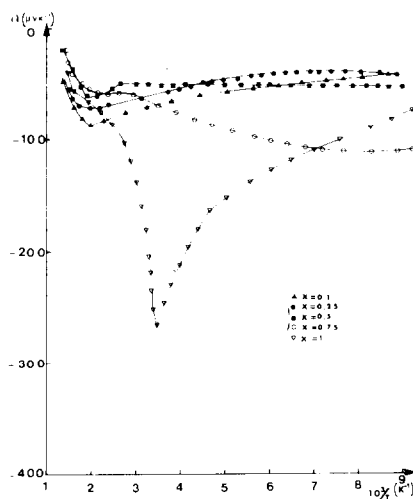


FIG. 9. Variation du pouvoir thermoélectrique  $\alpha$  avec  $10^3 \cdot T^{-1}$  pour les composés  $K_3Nb_{7+x}Ti_{1-x}O_{21}$ .

différencie nettement ces solutions solides des phases  $Ba_3Nb_{4+x}Ti_{4-x}O_{21}$ .

A haute température, c'est-à-dire pour  $290 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$ , selon les composés, on observe un point de rebroussement, puis  $\alpha$  augmente brutalement avec la température, résultat qui implique le passage d'une conduction par saut à une conduction par bande. Ce dernier type de conduction

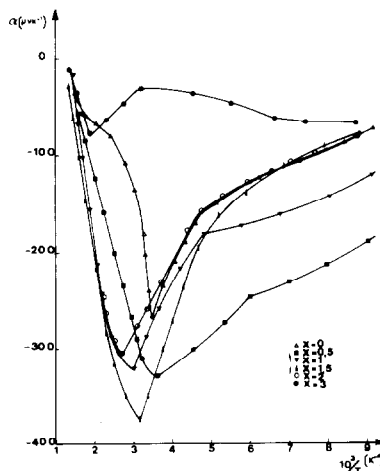


FIG. 10. Variation du pouvoir thermoélectrique  $\alpha$  avec  $10^3 \cdot T^{-1}$  pour les niobates  $K_{3-x}Ba_xNb_8O_{21}$ .

caractérise tous ces composés à haute température.

Par contre, pour  $T < 290$  K, les comportements sont différents suivant la nature de l'élément mis en jeu (Ti III ou Nb IV). Ils seront interprétés en fonction du nombre  $y$  d'électrons introduits sur le réseau d'accueil " $M_8O_{21}$ ".

## Discussion

### Proposition d'un modèle de bandes

Les calculs des potentiels de sites effectués précédemment (1) ont permis dans un premier temps de dégager de façon approchée les niveaux d'énergie du réseau  $A_3M_8O_{21}$  en accord avec les énergies d'ionisation obtenues d'après les tables de Carlson (7). Le résultat fondamental de cette étude est, nous l'avons vu, la stabilisation des électrons présents sur les sites  $12(k)$  (notés  $M_1$ ), par rapport aux sites  $4(d)$  (notés  $M_2$ ). Un calcul approché de l'énergie

de polarisation induite par l'introduction de Ti(III) dans le réseau d'accueil suivant la réaction:  $Nb\ IV + Ti\ IV \rightarrow Nb\ V + Ti\ III$ , a alors permis de situer le niveau  $3d^1$  du titane en  $12(k)$  ( $M_1$ ) nettement en dessous du niveau  $4d^1$ , conformément aux résultats obtenus pas Feltz et Langbein pour les oxydes  $BaNb_xTi_x^{III}Ti_{1-2x}^{IV}O_3$  (8) et  $Ba_6Nb_8^{IV}Nb_{2-x}^{IV}Ti_x^{III}O_{30}$  (9). Le Tableau I rassemble les niveaux d'énergie ainsi obtenus pour les deux cas limites:  $K_3Nb_{7,5}Ti_{0,5}O_{21}$  et  $Ba_3Nb_6Ti_2O_{21}$  qui correspondent respectivement aux mêmes distributions de charges que  $K_3Nb_8O_{21}$  et  $Ba_3Nb_8O_{21}$ . L'examen de ce tableau montre que le niveau  $3d^1$  du titane en  $12(k)$  ( $M_1$ ) se situe au voisinage de la bande de valence constituée par le niveau  $2p$  des atomes d'oxygène en  $24(l)$  ( $O_3$ ). Dans la structure de bande réelle, ce niveau sera d'autant plus proche de la bande de valence que la charge des ions en  $M_1$  sera plus faible.

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à évaluer les interactions

TABLEAU I  
EVALUATION DES NIVEAUX D'ÉNERGIE ÉLECTRONIQUES DANS LE CAS DES  
TITANONIOBATES  $K_3Nb_{7,5}Ti_{0,5}O_{21}$  ET  $Ba_3Nb_6Ti_2O_{21}$

Composé	Atome	Site		Niveau d'énergie (eV)
$K_3Nb_{7,5}Ti_{0,5}O_{21}$	K	A	(6g)	-15,79
	Nb	$M_{(1)}$	(12k)	{ Nb <sup>IV</sup> - 6,13
	Ti		{ Ti <sup>III</sup> 2,67 - 17,6 = -14,93	
	Nb	$M_{(2)}$	(4d)	{ Nb <sup>IV</sup> + 2,91
	Ti		{ Ti <sup>III</sup> 11,71 - 17,6 = -5,89	
	O <sub>1</sub>	O <sub>(1)</sub>	(6g)	-21,00
	O <sub>2</sub>	O <sub>(2)</sub>	(12k)	-21,90
O <sub>3</sub>	O <sub>(3)</sub>	(24l)	-14,96	
$Ba_3Nb_6Ti_2O_{21}$	Ba	A	(6g)	-13,58
	Nb	$M_{(1)}$	(12k)	{ Nb <sup>IV</sup> - 8,28
	Ti		{ Ti <sup>III</sup> +0,52 - 17,6 = -17,08	
	Nb	$M_{(2)}$	(4d)	{ Nb <sup>IV</sup> +2,29
	Ti		{ Ti <sup>III</sup> 11,09 - 17,6 = -6,51	
	O <sub>1</sub>	O <sub>(1)</sub>	(6g)	-18,10
	O <sub>2</sub>	O <sub>(2)</sub>	(12k)	-18,81
O <sub>3</sub>	O <sub>(3)</sub>	(24l)	-15,35	

d'échange  $\sigma$  et  $\pi$  dans la structure  $A_3M_8O_{21}$  à partir des éléments de symétrie du groupe  $P6_3/mcm$  sachant que l'interaction entre orbitales de même symétrie est d'autant plus forte qu'elles sont voisines d'un point de vue énergétique et que les distances entre ions voisins sont plus petites.

Dans les oxydes des métaux de transition à structure octaédrique, Goodenough (10) a introduit la notion de rayon critique  $r_c$  pour le recouvrement direct des orbitales de l'élément de transition. Ainsi le rayon critique pour le titane  $r_c^{Ti} = 3,02 \text{ \AA}$ , reste toujours inférieur, dans le bloc " $M_6O_{24}$ ", à la distance intermétallique moyenne ( $d = 3,10 \text{ \AA}$ ) prise perpendiculairement à l'arête commune des octaèdres  $MO_6$ , tandis que le rayon critique pour le niobium  $r_c^{Nb} = r_c^V + 0,88 = 3,82 \text{ \AA}$  (11) permet d'envisager un tel recouvrement, limité toutefois au seul bloc " $M_6O_{24}$ ".

Dans ces conditions, pour les composés  $Ba_3Nb_{8-x}^{V-x}Ti_{4-x}^{III}Nb_{2(x-2)}^{IV}O_{21}$  ( $2 < x \leq 4$ ) et  $K_3Nb_{8-x}^{V-x}Ti_{1-x}^{III}Nb_{2x-1}^{IV}O_{21}$  ( $0,5 < x \leq 1$ ), la construction d'une bande de conduction, étendue à tout le cristal, ne pourra faire intervenir que le recouvrement  $\pi$  des orbitales  $4d$  ( $t_{2g}$ ) du niobium et  $2p$  ( $\pi$ ) de l'oxygène, la liaison  $\sigma$  ( $4d$  ( $e_g$ ) du niobium avec  $2p$  ( $\sigma$ ) de l'oxygène) étant énergétiquement très stable ( $d_{Nb-O} = 2 \text{ \AA}$ ). Une représentation schématique (Fig. 11) des orbitales engagées dans les liaisons  $\pi$  dans le bloc " $M_6O_{24}$ " et entre les blocs par l'intermédiaire d'un octaèdre  $MO_6$ , permet les remarques suivantes:

La projection suivant a (Fig. 11a) met en évidence la rupture de la liaison  $\pi$  suivant l'axe  $c$  dans le bloc " $M_6O_{24}$ ".

La projection suivant c (Fig. 11b) montre que le recouvrement  $\pi$  peut s'étendre à l'ensemble du cristal en utilisant les orbitales  $4d_{xy}$  des trois atomes de niobium formant le bloc  $M_3O_9$  et les orbitales  $2p_x$  et  $2p_y$  des oxygènes  $O_{(2)}$ , mais surtout  $O_{(3)}$  pour la liaison entre blocs. Les orbitales  $4d$

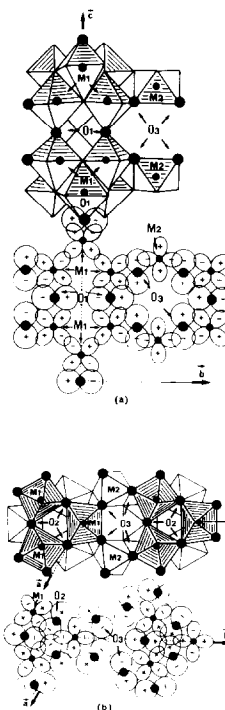


FIG. 11. Représentation schématique des orbitales cationiques de symétrie  $t_{2g}$  et  $e_g$  et des orbitales anioniques  $p$  engagées dans les liaisons  $\pi$ : (a) dans le plan (100) de la structure  $A_3M_8O_{21}$ ; (b) dans le plan (001) de la structure  $A_3M_8O_{21}$ .

( $t_{2g}$ ) du niobium en  $M_2$  étant énergétiquement très supérieures aux mêmes orbitales en  $M_1$  et aux orbitales  $2p$  des atomes d'oxygène  $O_{(3)}$  (Tableau I), il est fort probable que la bande de conduction soit constituée par la partie antiliante de la liaison  $\pi$ :  $2p(\pi)O_2-4d(t_{2g})_{M_1}-2p(\pi)_{O_3}-2p(\pi)_{O_3}-4d(t_{2g})_{M_1}-2p(\pi)_{O_2}$ . L'ensemble de ces résultats conduit au schéma de la structure de bande représentée sur la Fig. 12. La compression des octaèdres du bloc " $M_6O_{24}$ " suivant  $c$  (12) ( $d_{Nb-O_1} = 1,84 \text{ \AA}$  et  $d_{Nb-O_2} = 2,22 \text{ \AA}$  dans  $K_3Nb_8O_{21}$ ) entraîne par ailleurs, une stabilisation des orbitales  $d_{xy}$  par rapport aux orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ .

Pour les oxydes  $Ba_3Nb_{4+x}^{V-x}Ti_x^{III}Ti_{4-2x}^{IV}O_{21}$  ( $x \leq 2$ ) et  $K_3Nb_{7+x}^{V-x}Ti_x^{III}Ti_{1-2x}^{IV}O_{21}$  ( $x \leq 0,5$ ), les niveaux  $3d_{xy}$  du titane apparaissent ainsi localisés au voisinage de la bande de va-

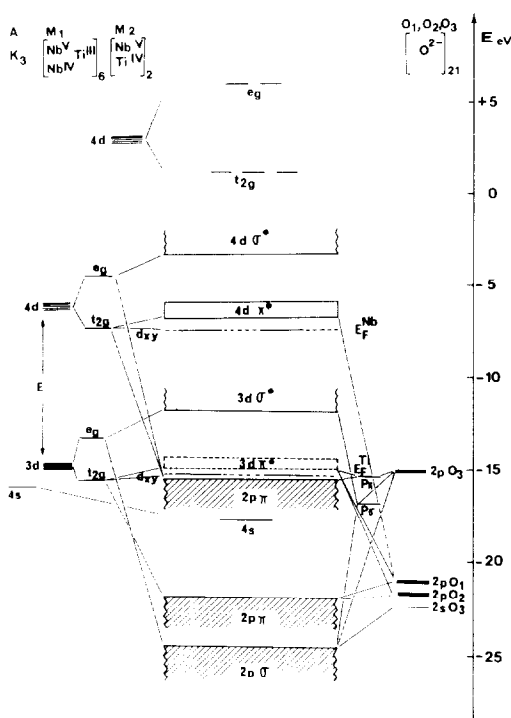


FIG. 12. Modèle de bandes d'énergie pour  $K_3Nb_{7,75}Ti_{0,25}O_{21}$ . La bande de conduction  $3d \pi^*$  représentée en tirets ne concerne que les phases  $Ba_3Nb_{4+x}Ti_{4-2x}Ti_x^{III}O_{21}$  ( $0 < x \leq 2$ ) et  $K_3Nb_{7+x}Ti_{1-2x}Ti_x^{III}O_{21}$  ( $0 < x \leq 0,5$ ).

lence: ils constituent des centres qui piègent les électrons de la bande de conduction sur une orbitale de symétrie  $\pi$  obtenue par couplage  $3d(t_{2g})_{M_1} - 2p(\pi)_{O_2} - 3d(t_{2g})_{M_1}$  et délocalisée sur les 3 octaèdres du groupe  $M_3O_9$ . Par contre, pour  $x > 2$  dans la solution solide  $Ba_3Nb_{8-x}Ti_{4-x}Nb_{2(x-2)}O_{21}$  et pour  $x > 0,5$  dans  $K_3Nb_{8-x}Ti_{1-x}Nb_{2x-1}O_{21}$ , les électrons supplémentaires se trouvent délocalisés sur l'ensemble des ions niobium du bloc " $M_6O_{24}$ " si l'on envisage, compte tenu des distances Nb-Nb entre octaèdres joints par les arêtes, un recouvrement direct  $\sigma$  entre les orbitales  $4d$  du niobium. Chaque bloc " $M_6O_{24}$ " est ainsi capable de stabiliser des électrons sur des niveaux situés probablement à quelques dixièmes d'électron-volt de la bande de conduction

ainsi que le montrent les énergies d'activation observées à haute température  $\Delta E_{\sigma HT}$  (Fig. 2, 6 et 7).

### Interprétation des résultats expérimentaux

1. La solution solide  $Ba_3Nb_{4+x}Ti_{4-x}O_{21}$  ( $0 \leq x \leq 4$ )

1(a)  $T < 300$  K. A basse température, l'effet thermoélectrique (Fig. 3) permet de distinguer deux domaines de composition de part et d'autre de  $x = 2$ .

—  $x \leq 2$ :  $Ba_3Nb_{4-x}^{IV}Ti_{4-2x}^{IV}Ti_x^{III}O_{21}$ . Pour  $x \leq 2$ , le signe positif de  $\alpha$  pour  $T < 150$  K ne peut s'interpréter que par la création de trous dans la bande de valence  $\pi$  constituée par les orbitales  $2p$  des anions situés en  $O_{(3)}$  (Fig. 12). Il faut donc supposer qu'au voisinage des niveaux  $3d^1$  des ions  $Ti^{3+}$  situés en  $M_1$ , des niveaux accepteurs sont susceptibles d'accueillir des électrons; ils sont probablement formés à partir des ions  $Ti^{4+}$  restants, ces niveaux pouvant se situer légèrement en-dessous du haut de la bande de valence. Ce modèle est conforté par la disparition du signe positif de  $\alpha$  à basse température pour  $x > 2$ . En effet, tous les ions titane sont à l'état trivalent et les électrons supplémentaires viennent occuper les niveaux  $4d$  du niobium où une mobilité plus élevée leur donne un rôle prépondérant dans la conductivité. De plus, bien qu'en petit nombre ( $\alpha > 500 \mu V$  à 150 K pour  $x = 1$ ), les trous de la bande de valence doivent être d'autant plus nombreux que  $x$  diminue puisque le rapport  $Ti^{III}/Ti^{IV}$  diminue avec  $x$ . Le "hopping" sur les ions  $Ti^{3+}$  et  $Ti^{4+}$  étant le phénomène dominant à plus haute température puisque  $\alpha$  devient négatif, la compensation se fait à une température d'autant plus élevée que le nombre de trous est grand, donc que  $x$  diminue.  $\Delta E_{\sigma BT}$  correspond dans ce cas à l'énergie d'activation de la mobilité des trous dans la bande de valence  $\pi$ . En accord avec notre modèle,  $\Delta E_{\sigma BT}$  croît



lorsque le nombre de trous diminue, donc quand  $x$  croît.

Pour  $150 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ , l'augmentation de  $|\alpha|$  avec  $T$ , suggère la prépondérance d'un mécanisme de sauts activés entre ions titane, par l'intermédiaire d'une bande  $\pi^*$  construite à partir des orbitales  $3d$  des ions titane en  $M_{(1)}$  et  $2p$  des oxygènes. Ce type de conduction par sauts à portée variable entre sites  $M_{(1)}$  (*variable range hopping*) demande, au-delà du point de transition, une énergie d'activation qui correspond, aux erreurs expérimentales près, à  $\Delta E_{\sigma HT}$ .  
 $x > 2$ :  $Ba_3Nb_{3-x}Nb_{2(x-2)}Ti_{4-x}P_{21}$ . Pour  $x > 2$ ,  $\alpha$  est pratiquement constant dans le domaine de température 100–300 K. Ce comportement est caractéristique d'une conduction par sauts activés sur les niveaux  $4d$  du niobium qui sont progressivement occupés par les électrons lorsque  $x$  croît.

1(b)  $T > 300 \text{ K}$ . Au-dessus de 300 K, l'augmentation de  $\alpha$  avec la température

pour toutes les valeurs de  $x$ , est caractéristique d'un semi-conducteur classique. Cependant, le Tableau II qui rassemble les énergies d'activation de la conductivité ( $\Delta E_{\sigma HT}$ ) et du coefficient Seebeck, montre que dans la solution solide étudiée, les énergies d'activation des électrons (coefficient Seebeck) restent très inférieures aux énergies d'activation globales (conductivité). La différence correspond à l'énergie d'activation de la mobilité électronique qui caractérise une bande étroite. Ce résultat est en accord avec la restriction de la bande, imposée par la compétition des orbitales  $\sigma$  du baryum au niveau des anions situés en  $O_{(3)}$ .

L'augmentation de la conductivité jusqu'à  $x$  voisin de 2, puis sa diminution jusqu'à  $x = 4$ , est en accord avec la variation relative de la mobilité et du nombre de porteurs: la conductivité augmente pour les faibles valeurs de  $x$  lorsque le nombre d'électrons augmente et diminue au-delà de

TABLEAU II  
 VARIATION DES ÉNERGIES D'ACTIVATION AVEC LA COMPOSITION POUR LES SOLUTIONS SOLIDES  
 $Ba_3Nb_{4+x}Ti_{4-x}O_{21}$ ,  $K_3Nb_{7+x}Ti_{1-x}O_{21}$  ET  $K_{3-x}Ba_xNb_8O_{21}$

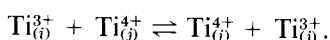
Solution solide	$x$	Conductivité	Coefficient Seebeck,	Mobilité
		$\Delta E_{\sigma}$ (eV)	$\Delta E_{\sigma}$ (eV)	$E_{\mu} = \Delta E_{\sigma} - \Delta E_{\sigma}$ (eV)
$Ba_3Nb_{4+x}Ti_{4-x}O_{21}$	0,5	0,19 <sub>4</sub>	0,02	0,17 <sub>4</sub>
	1,0	0,19 <sub>4</sub>	0,10	0,09 <sub>4</sub>
	1,5	0,18 <sub>6</sub>	0,05	0,13 <sub>6</sub>
	2,0	0,20	0,06	0,14
	2,5	0,22	0,03 <sub>6</sub>	0,18 <sub>4</sub>
	3,0	0,30 <sub>6</sub>	0,02 <sub>4</sub>	0,28 <sub>2</sub>
	4,0	0,43 <sub>6</sub>	0,15	0,28 <sub>6</sub>
$K_3Nb_{7+x}Ti_{1-x}O_{21}$	0,25	0,28 <sub>6</sub>	0,14	0,14 <sub>6</sub>
	0,50	0,19 <sub>4</sub>	0,08	0,11 <sub>4</sub>
	0,75	0,20	0,12	0,08
	1,00	0,17	0,15	0,02
$K_{3-x}Ba_xNb_8O_{21}$	0	0,17	0,15	0,02
	0,5	0,21 <sub>5</sub>	0,17	0,04 <sub>5</sub>
	1,0	0,27	0,27	0,0
	1,5	0,31 <sub>6</sub>	0,27	0,04 <sub>6</sub>
	2,0	0,35	0,16	0,19
	3,0	0,43 <sub>6</sub>	0,15	0,28 <sub>6</sub>

$x = 2$ , quand le nombre de sites d'accueil pour les sauts diminue.

2. *Les solutions solides*  $K_3Nb_{7+x}Ti_{1-x}O_{21}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) et  $K_{3-x}Ba_xNb_8O_{21}$  ( $0 \leq x \leq 3$ )

Compte tenu des résultats exposés plus haut, les propriétés de ces phases sont discutées non pas en fonction de  $x$  mais en fonction de  $y$ , nombre d'électrons introduits sur le réseau d'accueil, soit  $y = x$  pour la solution solide  $K_3Nb_{7+x}Ti_{1-x}O_{21}$ , et  $y = x + 1$  pour  $K_{3-x}Ba_xNb_8O_{21}$ . Nous distinguons également ici deux domaines de température: l'un, basse température, correspond à un mécanisme de sauts activés, le second, haute température, correspond à un mécanisme d'excitation des porteurs dans la bande de conduction. Aux températures intermédiaires, ces deux mécanismes vont naturellement se superposer.

2(a) *Domaine basse température.* A basse température, trois domaines de composition peuvent être envisagés, limités par les valeurs de  $y$  suivantes: 0; 0,5; 1 et 4.  
 $-0 < y \leq 0,5$ : Pour  $T < 290$  K,  $|\alpha|$  est pratiquement constant et faible ( $40 < |\alpha| < 70 \mu V K^{-1}$ ), caractéristique d'une conduction par sauts entre sites profondément localisés. L'évaluation des niveaux d'énergie (Tableau I) montre que les électrons introduits dans le réseau sont piégés sur les niveaux  $3d$  des ions  $Ti^{3+}$  des sites  $M_1$  au voisinage de la bande de valence (Fig. 12). Mais contrairement à la solution solide précédente, le taux de titane est beaucoup plus faible et diminue lorsque  $y$  croît: les niveaux  $3d$  du titane constituent dans ce cas des centres localisés pour la bande de conduction bâtie uniquement avec les niveaux  $4d$  ( $t_{2g}$ ) du niobium. Un nouveau type de conduction par sauts apparaît selon le schéma:



Ce type de transport, qui se fait directe-

ment par effet tunnel entre ions  $Ti^{3+}$  et  $Ti^{4+}$  est mis en évidence en conductivité (Fig. 4) par les faibles valeurs de  $\Delta E_{\text{effBT}}$  à basse température ( $100 K < T < 200 K$ ), et par un coefficient Seebeck négatif, faible et constant, de l'ordre de quelques dizaines de microvolts/Kelvin. Dans ces conditions,  $\alpha = (k/e) \log(n/N)$  ou  $\alpha = 198 \log(n/N) \mu V/K$  et dépend du rapport du nombre de porteurs  $n$  au nombre de sites accepteurs  $N$ . Ainsi pour  $y = 0,25$ , on calcule  $\alpha = -59,6 \mu V/K$  proche de la valeur observée  $-62 \mu V/K$ .

Les valeurs de  $\alpha$  qui restent voisines de  $-70 \mu V/K$  pour les faibles valeurs de  $y$  ( $y < 0,25$ ) impliquent toutefois que tous les ions  $Ti^{4+}$  ne participent pas à la conduction. Ce phénomène peut s'expliquer par une distribution des ions  $Ti^{4+}$  simultanément sur les deux types de sites  $12(k)$  ( $M_1$ ) et  $4(d)$  ( $M_2$ ), les niveaux  $3d^1$  de  $Ti^{3+}$  en site  $M_2$  étant déstabilisés de plus de 8 eV par rapport aux sites  $M_1$  (1).

$-0,5 < y < 1$ : Ce domaine est représenté par la composition  $y = 0,75$  pour laquelle un comportement particulier a été observé à basse température ( $T < 300$  K). La variation thermique de  $\alpha$  pour ce type de composition, qui diffère des précédentes par la présence simultanément des deux espèces réduites  $Ti^{3+}$  et  $Nb^{4+}$ , n'a pas cependant trouvé d'explication satisfaisante.

$-1 \leq y < 4$ : Pour les températures inférieures à environ 200 K, la croissance de  $|\alpha|$  avec  $T$ , quelle que soit la valeur de  $y$ , ainsi que la variation du logarithme de la conductivité électrique avec  $T^{-1/4}$  (Fig. 13), sont nettement en faveur d'un mécanisme de hopping au sens de Mott (13-14) correspondant à la présence d'électrons sur les niveaux  $4d$  du niobium dans une queue de bande  $\pi^*$  constituée d'états localisés.

La valeur limite  $y = 4$  correspond à la phase  $Ba_3Nb_8O_{21}$  dont le comportement a déjà été décrit précédemment.

—2(b) *Domaine haute température.* Pour des températures supérieures à 300 K, tous

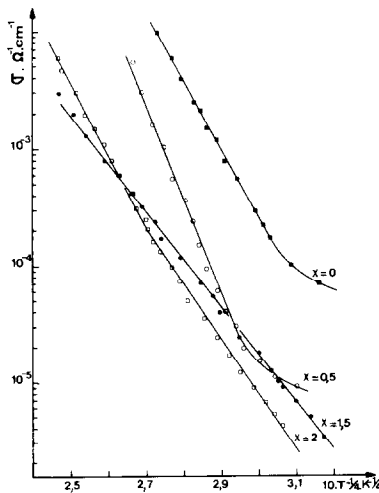


FIG. 13. Variation du logarithme de la conductivité électrique des phases  $K_{3-x}Ba_xNb_8O_{21}$  en fonction de  $T^{-1/4}$ .

les composés étudiés présentent une augmentation linéaire de  $\alpha$  avec la température, caractéristique d'une augmentation logarithmique des porteurs dans la bande de conduction selon le schéma classique des semi-conducteurs, le coefficient Seebeck prenant la forme classique:

$$\alpha = \frac{k}{e} \log \frac{n}{N - n} = -k \left( \frac{E_\alpha}{kT} \right).$$

Pour  $y \leq 0,50$  et  $y > 3$ , l'énergie d'activation  $\Delta E_{\sigma HT}$  obtenue en conductivité très supérieure à celle déterminée à partir du coefficient Seebeck, montre que l'énergie d'activation de la mobilité  $E_\mu$ , prend dans ce domaine de composition une valeur relativement élevée (Tableau II). Ce phénomène peut s'expliquer pour  $y \leq 0,50$  par la stabilisation importante des niveaux  $3d^1$  de  $Ti^{3+}$  qui sont les niveaux donneurs, et pour  $y > 3$ , par l'influence du baryum en site A. Il faut toutefois remarquer que pour  $y \leq 0,50$ , la valeur  $E_\alpha$  n'a pu être évaluée que de façon très approchée à partir des courbes  $\alpha = f(1/T)$ , le domaine linéaire, au-dessus de 300 K, étant en effet très étroit (Fig. 9).

Pour  $0,5 < y \leq 3$ , l'énergie d'activation  $E_\mu$  est minimum puisque  $\Delta E_{\sigma HT}$  et  $E_\alpha$  sont pratiquement identiques (Tableau II). Ce domaine de composition, où la mobilité électronique est la plus élevée et croît avec  $y$ , corollaire de la diminution de  $E_\mu$ , répond au modèle de Mott dans lequel la délocalisation croît avec l'occupation des niveaux dans la bande de conduction.

### Conclusion

Ainsi, le modèle de bandes que nous proposons à partir du calcul des niveaux d'énergie du réseau  $M_8O_{21}$ , rend-il compte qualitativement des propriétés électriques des solutions solides  $Ba_3Nb_{4+x}Ti_{4-x}O_{21}$ ,  $K_3Nb_{7+x}Ti_{1-x}O_{21}$  et  $K_{3-x}Ba_xNb_8O_{21}$ . Un faible taux de substitution en niobium IV accroît de façon très sensible la conductivité des niobates et des titanoniobates de baryum et de potassium caractérisés par la présence simultanée de niobium et de titane à deux degrés d'oxydation. Un mécanisme de semi-conduction par sauts activés, avec des sites bien localisés à basse température et une certaine délocalisation à des températures intermédiaires permet d'expliquer la variation thermique du coefficient Seebeck et de la conductivité. Il est de plus complété par le formalisme des états localisés en queue de bandes de Mott.

Enfin, la localisation préférentielle d'un, puis de deux électrons par unité structurale " $Nb_6O_{24}$ " respectivement pour  $K_3Nb_8O_{21}$  et  $K_2BaNb_8O_{21}$ , pourrait justifier la transition structurale mise en évidence en conductivité, effet Seebeck et diffraction X, par une variation locale des positions atomiques du fait d'une diminution de la répulsion électrostatique entre ions fortement chargés.

### Références

1. J. M. CHAILLEUX, D. GROULT, C. MERCEY, F.

1. STUDER, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **37**, 122 (1981).
2. F. STUDER, G. ALLAIS, ET B. RAVEAU, *J. Phys. Chem. Solids*, **41**, 1199 (1980).
3. J. LAPLUME, *Onde Electr.* **335**, 113 (1955).
4. A. CASALOT ET P. HAGENMULLER, *J. Phys. Solids* **30**, 1341 (1969).
5. A. CARPY, A. CASALOT, M. POUCHARD, J. GALLY, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **5**, 229 (1972).
6. O. MONNEREAU ET A. CASALOT, *J. Solid State Chem.* **23**, 399 (1978).
7. T. A. CARLSON, *At. Data*, **2**, 63 (1970).
8. A. FELTZ ET H. LANGBEIN, *Ferroelectrics* **15**, 7 (1977).
9. A. FELTZ ET H. LANGBEIN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **425**, 47 (1976).
10. J. B. GOODENOUGH, "Les oxydes des métaux de transition," Gauthier-Villars, Paris (1967).
11. J. B. GOODENOUGH, "Magnetism and the Chemical Bond" (F. A. Cotton, Ed.), Interscience Monographs on Chemistry, Inorganic Chemistry Section, Vol. 1, p. 296, Interscience, New York (1976).
12. D. GROULT, J. M. CHAILLEUX, J. CHOISNET, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **19**, 235 (1976).
13. N. F. MOTT, *Adv. Phys.* **21**, 785 (1972).
14. N. F. MOTT, *J. Non-Cryst. Solids* **1**, 1 (1969).