

## Titanates de cuivre substitués à structure bixbyite: Les composés $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$ ( $0.15 \leq x \leq 0.33$ )

PAULE MOURON, PHILIPPE ODIER, ET JACQUES CHOISNET

*Chimie Minérale, Université d'Orléans et Centre de Recherches sur la Physique des Hautes Températures, CNRS—45045 Orléans Cedex France*

Received December 26, 1984; in revised form March 18, 1985

A new bixbyite family,  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$  ( $0.15 \leq x \leq 0.33$ ) has been synthesized and characterized. The unit cell is cubic:  $a \sim 9.40 \text{ \AA}$ . The X-ray powder diffraction study shows up an isotypism with the  $(\text{Fe, Mn})_2\text{O}_3$  compounds. There is a disordered distribution of  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ , and  $\text{Fe}^{\text{III}}$  over the two crystallographic sites:  $\text{P}_1$  and  $\text{P}_{11}$ .  $\text{P}_{11}$  is highly distorted (two long  $\text{MO}$  distances) by the Jahn-Teller effect of  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . The bixbyite structure is described in terms of polyhedra arrangement, as a particular case of the  $\text{C-M}_2\text{O}_3$  family. The cation packing is discussed in relation with the existence of the bixbyite structure for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$  compounds. The electrical properties ( $\sigma \sim 10^{-5}(\Omega \text{ cm})^{-1}$  for  $x = 0.286$  at room temperature) show an electron conduction with probably a hopping mechanism.

© 1985 Academic Press, Inc.

### Introduction

Il n'y a que très peu d'exemples de titanates substitués riches en cuivre II. C'est essentiellement le cas de la famille des composés  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Ca, Sr, Cd}$ ) (1, 2) dérivant de la perovskite; jusqu'à maintenant, aucun autre type structural n'a été signalé. Ainsi, la structure ilménite des oxydes  $M^{\text{II}}\text{TiO}_3$  n'existe pas pour le cuivre II; seul un domaine de faible étendue, de type corindon, a été observé récemment dans la famille des composés  $\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 0.20$ ) (3). Des teneurs plus élevées du couple  $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Ti}^{\text{IV}}$  déstabilisent la structure corindon, vraisemblablement en raison de la formation difficile de blocs bioctaédriques  $\text{Cu}-\text{Ti}$  par mise en commun d'une face.

Néanmoins, la possibilité de caractériser une structure différente pour des titanates

de cuivre partiellement substitués par le fer a été envisagée. Les présents résultats ont trait à la synthèse et l'étude des caractéristiques structurales et électriques d'oxydes mixtes  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$ , isotypes de la bixbyite  $(\text{Fe, Mn})_2\text{O}_3$ . Dans un but de comparaison, nous avons également abordé l'étude de l'introduction du manganèse au degré III dans ces phases.

### Partie expérimentale

#### Synthèse

Les mélanges d'oxydes  $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$ , et  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , pris dans les proportions stoechiométriques correspondant à la composition  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$ , ont été chauffés à l'air en creusets de platine, d'abord à  $800^\circ\text{C}$  pendant 2 heures, puis à  $930^\circ\text{C}$  pendant 24 hr, pour les valeurs de  $x$ :  $0.25 \leq x \leq 0.33$ . Pour les valeurs de  $x < 0.25$ , à la suite du

préchauffage à 800°C, un recuit de  $2 \times 24$  hr à 950°C en tube scellé à l'air est effectué. A l'issue de chaque traitement thermique, les produits sont trempés à l'air. Les composés contenant du manganèse au degré III ont été obtenus à partir des mélanges CuO, TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en tube scellé à l'air selon le mode opératoire utilisé pour les valeurs de  $x < 0.25$ .

L'analyse radiocristallographique est faite à l'aide d'une chambre de Guinier type Nonius et les diffractogrammes de poudre enregistrés avec un goniomètre Philips fonctionnant avec la raie  $K\alpha$  du cuivre.

### Mesure des propriétés électriques

Les propriétés électriques, conductivité et pouvoir thermoélectrique (PTE), ont été étudiées sur des échantillons frittés. Après synthèse le produit a été rebroyé et compacté, d'abord sous vide, puis sous pression isostatique de 400 MPa. L'échantillon cylindrique obtenu ( $\varnothing$  6 mm,  $l = 20$  mm) est fritté pendant 24 hr à 900°C, à l'air. Quatre électrodes de platine sont ensuite fixées, les contacts laqués au platine et l'ensemble est recuit à 850°C. La mesure de la conductivité en courant continu est faite en quatre points selon la méthode classique, de la température ambiante à 850°C.

Le PTE a été mesuré sur le même échantillon. Deux trous ( $\varnothing$  0.8 mm) ont été perforés, afin d'y loger les soudures des thermocouples Pt-PtRh 10, fixées par de la laque de platine. Le contact thermique entre l'échantillon et le thermocouple est ainsi excellent. Un gradient de température de 5 à 20°C/cm au maximum est obtenu en soufflant périodiquement de l'air dans un tube d'alumine inséré à proximité d'une extrémité de l'échantillon. La f.e.m. Seebeck est mesurée entre deux des fils de platine, simultanément avec la différence de température des deux thermocouples. Le PTE,  $\alpha$ , est obtenu par la relation  $\alpha = - (V_{\text{chaud}} -$

$V_{\text{froid}})/(T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}) + \alpha_{Pt}$  où  $\alpha_{Pt}$  est le coefficient Seebeck absolu du platine (4).

### Résultats et discussion

Selon le mode opératoire décrit ci-dessus, nous avons isolé une nouvelle famille de titanates de cuivre substitués par le fer, de formulation  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$  avec un domaine d'homogénéité limité aux valeurs de  $x$ :  $0.15 \leq x \leq 0.33$ . Il faut noter que les compositions les plus riches en cuivre et en titane ( $0.15 \leq x \leq 0.25$ ) sont obtenues à état de pureté seulement après des recuits prolongés à 950°C en tube scellé à l'air. Dans ces conditions, l'augmentation de la pression au sein de l'ampoule entraîne une meilleure réactivité; de plus une éventuelle réduction du cuivre au degré I est empêchée. L'analyse radiocristallographique montre que pour les valeurs de  $x < 0.15$ , le produit de réaction renferme le titanate substitué et les oxydes CuO et TiO<sub>2</sub> en excès, tandis que pour les valeurs de  $x > 0.33$  apparaissent à côté du titanate substitué deux phases de type pseudobrookite Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> et de type spinelle CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, respectivement.

Les diffractogrammes de cette famille sont semblables à ceux des phases de type bixbyite du système Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5). Une très faible distorsion orthorhombique de la maille cubique telle que celle observée pour Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6) ne peut être détectée à partir de ces données. C'est pourquoi un examen en diffraction électronique a été réalisé: il a confirmé la symétrie cubique en accord avec les résultats concernant les composés (Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de type bixbyite (7).

Les valeurs observées du paramètre  $a$  de la maille cubique diminuent faiblement en fonction du remplacement du couple  $[\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Ti}^{\text{IV}}]$  par Fe<sup>III</sup>, comme le montre l'examen du Tableau I. Ces valeurs sont un peu plus grandes que celle signalée pour un composé bixbyite tel que Mn<sub>0.74</sub>Fe<sub>1.26</sub>O<sub>3</sub> (7):  $a = 9.4126$  Å, en accord avec la taille moyenne

TABLEAU I

PARAMÈTRE ET VOLUME DE LA MAILLE CUBIQUE DES COMPOSÉS Cu<sub>1-x</sub>Ti<sub>1-x</sub>Fe<sub>2x</sub>O<sub>3</sub>

Cu <sub>1-x</sub> Ti <sub>1-x</sub> Fe <sub>2x</sub> O <sub>3</sub>	$a \pm 0.0005$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$x = 0.15$	9.4440	842.3
$x = 0.27$	9.4351	839.9
$x = 0.33$	9.4312	838.9

du couple [Cu<sup>II</sup>-Ti<sup>IV</sup>] plus élevée que celle de Mn<sup>III</sup>.

Le remplacement de Fe<sup>III</sup> par Mn<sup>III</sup> nous a conduit à faire une investigation de la "droite" "CuTiO<sub>3</sub>"-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'existence d'une solution solide étendue de type bixbyite ( $\frac{1}{3} \leq x \leq 1$ ) a été mise en évidence. Nous avons, en particulier, caractérisé le composé Cu<sub>2/3</sub>Ti<sub>2/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> par sa maille cubique:  $a = 9.450$  Å. Le remplacement de Fe<sup>III</sup> par Mn<sup>III</sup> entraîne une faible augmentation du paramètre de maille.

### Étude structurale

De façon à confirmer l'isotypisme des composés Cu<sub>1-x</sub>Ti<sub>1-x</sub>Fe<sub>2x</sub>O<sub>3</sub> avec le modèle bixbyite, nous avons étudié la structure d'un membre de la famille: Cu<sub>2/3</sub>Ti<sub>2/3</sub>Fe<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>. Un examen en diffraction électronique a mis en évidence les deux conditions d'existence des réflexions ( $hkl$ ):  $h + k + l = 2n$  et ( $Okl$ ):  $k(l) = 2n$  qui conduisent au seul groupe d'espace  $Ia\bar{3}$ . Nous avons alors utilisé les données du diffractogramme de poudre, c'est à dire les intensités de 25 réflexions, soit 31 ( $hkl$ ), pour un calcul du facteur de confiance  $RI$ .<sup>1</sup> La valeur minimale de  $RI$ , 0.071 a été obtenue pour les valeurs des paramètres atomiques indiqués, dans le Tableau II sur la base d'une distribution statistique Cu, Ti, et Fe sur les deux types de sites. 8( $a$ ) et 24( $d$ ).

Le problème de la distribution des éléments métalliques sur les deux types de

TABLEAU II

PARAMÈTRES ATOMIQUES DU COMPOSÉ Cu<sub>2/3</sub>Ti<sub>2/3</sub>Fe<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>: GROUPE D'ESPACE  $Ia\bar{3}$  ( $RI = 0.071$ )

Occupation	Sites	$x$	$y$	$z$	$B$ (Å)
Cu, Ti, Fe	8( $a$ )	0.25	0.25	0.25	1.3(2)
Cu, Ti, Fe	24( $d$ )	-0.030(2)	0.0	0.25	0.3(1)
O	48( $e$ )	0.377(2)	0.158(5)	0.395(5)	0.3(1)

sites ne peut toutefois être pleinement résolu, étant donné la faible différence des facteurs de diffusion des éléments concernés. Nous avons testé différentes hypothèses de distribution ordonnée. Parmi celles-ci une seule doit être écartée: il s'agit d'un ordre Cu-Ti, qui se traduit toujours par une valeur de  $RI$  égale ou supérieure à 0.10. Par contre, une distribution préférentielle du fer sur le site 8( $a$ ) et du couple (Cu-Ti) sur le site 24( $d$ ) ne peut être exclue:  $RI = 0.074$ .

Les principales distances interatomiques et angles sont regroupés dans le Tableau III. L'examen de ces valeurs fait apparaître des différences significatives entre la géom-

TABLEAU III

DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DU COMPOSÉ Cu<sub>2/3</sub>Ti<sub>2/3</sub>Fe<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>

	Distances (Å)	Angles $\Delta = 0.5-0.9^\circ$	$\widehat{OMO}$
Polyèdre P <sub>I</sub>	6 M-O : 2.02	81°9	98°1
	6 O-O : 2.64		
	6 O-O : 3.05		
Polyèdre P <sub>II</sub>	2 M-O : 1.93	73°6	80°3
	2 M-O : 1.97		
	2 M-O : 2.21		
	2 O-O : 2.51		
	2 O-O : 2.51		
	2 O-O : 2.64		
	2 O-O : 3.12		
	2 O-O : 3.45		
	O-O : 2.89		
	O-O : 3.10		
	O-O : 3.10		

<sup>1</sup>  $RI = (\sum |I_0 - I_c|) / \sum I_0$ .

étrie des deux polyèdres situés en 8(a) et 24(d), appelés respectivement  $P_I$  et  $P_{II}$ . Le polyèdre  $P_I$  est un octaèdre présentant seulement une déformation angulaire en accord avec la symétrie de site  $C_{3i}$ . Par contre, le polyèdre  $P_{II}$ , de symétrie de site plus basse:  $C_2$  est nettement déformé. Il présente, en effet trois types de distances  $M-O$  et sept types d'angles  $\widehat{OMO}$ . Quatre liaisons  $M-O$  sont sensiblement plus courtes: 1.93 à 1.97 Å et deux sont plus longues: 2.21 Å. Cette distribution est typique de l'effet Jahn-Teller de distorsion de l'environnement octaédrique par élongation provoqué par l'ion  $Cu^{II}$  de configuration  $d^9$ . Elle s'accorde bien aussi avec la déformation de l'octaèdre  $TiO_6$  telle qu'elle existe dans le rutile, par exemple (8). La géométrie du polyèdre  $P_{II}$  dans  $Cu_{2/3}Ti_{2/3}Fe_{2/3}O_3$  est proche de celle décrite pour le même polyèdre dans les bixbyites  $Mn_{2-x}Fe_xO_3$  (7). En particulier, la présence de  $Fe^{III}$  tend à réduire l'éclatement de l'environnement octaédrique. Ainsi, l'écart maxima des distances  $M-O$ , noté  $\Delta_{M-O}$  prend dans notre composé la valeur  $\Delta_{M-O} = 0.28$  Å, intermédiaire, entre 0.22 et 0.41 Å pour les bixbyites  $Mn_{0.74}Fe_{1.26}O_3$  et  $Mn_{1.97}Fe_{0.03}O_3$ , respectivement (7). Ces données confirment la grande analogie des structures de  $Cu_{2/3}$

$Ti_{2/3}Fe_{2/3}O_3$  et des composés  $Mn_{2-x}Fe_xO_3$ , mettant en relief les rôles comparables du couple  $(Cu^{II}-Ti^{IV})$  et de  $Mn^{III}$  dans l'existence de polyèdres à coordinence octaédrique déformée par élongation.

*La structure bixbyite: un cas particulier de la structure  $C-M_2O_3$*

La structure bixbyite des oxydes de transition  $Cu_{1-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}O_3$  et  $Mn_{2-x}Fe_xO_3$  appartient à la famille  $C-M_2O_3$ . La description idéalisée de la structure  $C-M_2O_3$  est faite selon le modèle d'une fluorine déficitaire où le quart des sites anioniques est vide. L'ordre sur les lacunes fait apparaître deux types d'environnement de l'élément métallique, de coordinence 6: le polyèdre  $P_I$  obtenu en éliminant deux sommets diagonaux du cube  $MO_8$  et le polyèdre  $P_{II}$  où les deux positions inoccupées sont celles d'une diagonale de face (Figs. 1a et b). Les polyèdres  $P_{II}$  sont trois fois plus nombreux que les polyèdres  $P_I$ .

Une description originale de la structure  $C-M_2O_3$  sous la forme d'arrangement des polyèdres  $P_I$  et  $P_{II}$  peut alors être donnée, en considérant l'existence de deux types de couches distinctes: la couche  $|P_{II}|_{\infty}$  et la couche  $|P_I-P_{II}|_{\infty}$  comme le montrent les Figs. 1a et b. Dans ces conditions, la struc-

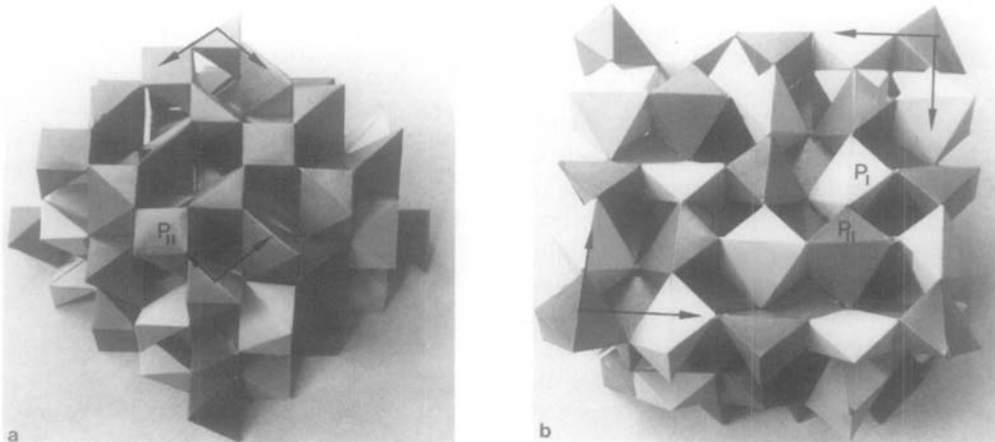


FIG. 1. (a) Polyèdre  $P_{II}$  et couche  $|P_{II}|_{\infty}$ ; (b) Polyèdres  $P_I$  et  $P_{II}$  et couche  $|P_I-P_{II}|_{\infty}$ .

ture C-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sera envisagée comme l'empilement selon une direction <001> de couches alternées |P<sub>II</sub>|<sub>∞</sub> et |P<sub>I</sub>-P<sub>II</sub>|<sub>∞</sub> (Fig. 2). Chaque polyèdre P<sub>I</sub> est entouré de 12 P<sub>II</sub> et chaque polyèdre P<sub>II</sub> de 8 P<sub>II</sub> et 4 P<sub>I</sub>.

Alors que le sous-réseau anionique ne présente pas de caractère régulier, à l'image de la géométrie des polyèdres P<sub>I</sub> et P<sub>II</sub>, le sous-réseau cationique peut être décrit de façon simple. Il adopte, en effet, le modèle cubique compact et en présente les propriétés, en accueillant dans les  $\frac{3}{4}$  de ses sites tétraédriques, de façon ordonnée, les atomes d'oxygène. La notion d'assemblage de tétraèdres OM<sub>4</sub>, introduite par Caro (9, 10) permet de décrire la structure C-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en termes d'arrangement tridimensionnel de ces tétraèdres où chaque unité échange quatre arêtes avec les unités voisines. La Fig. 3 montre l'assemblage des tétraèdres OM<sub>4</sub> de la structure C-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Comme c'est le cas pour plusieurs types structuraux d'oxydes mixtes: spinelle, olivine, grenat, hexagonal double LiFeSnO<sub>4</sub> (11-13), le sous-réseau cationique est, là encore, celui d'un alliage métallique connu. Dans le cas de la structure C-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous pouvons reconnaître que le réseau cationique est celui de la phase UAl<sub>3</sub> (14), où les atomes Al, occupant les positions d'un réseau kagomé et les atomes U situés dans les sites vides de ce réseau kagomé, jouent le rôle de P<sub>II</sub> et P<sub>I</sub>, respectivement (Fig. 4).

C'est à ce niveau qu'apparaît l'originalité du type bixbyite au sein de la famille C-

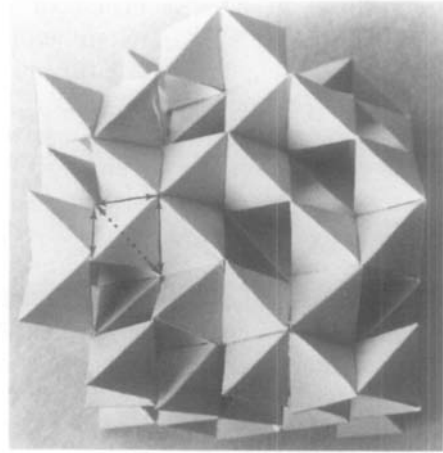


FIG. 3. Arrangement des tétraèdres OM<sub>4</sub> dans la structure C-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Chaque tétraèdre échange quatre arêtes avec les tétraèdres voisins.

M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il existe, en effet, une possibilité de mise en ordre dans "l'empilement des cations" de la structure C-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui est ou n'est pas exploitée selon l'élément M considéré. Dans le cas des éléments M de plus grande taille tels que les lanthanides (de Pr à Yb) le caractère nettement ionique des liaisons M-O se traduit par une coordination octaédrique régulière. La distorsion de l'environnement oxygène dans le polyèdre P<sub>II</sub> est limitée et Δ<sub>M-O</sub> est généralement inférieure à 0.10 Å. La notion de mise en ordre sur P<sub>I</sub> et P<sub>II</sub> est alors sans signification, Il n'en va pas de même dans les

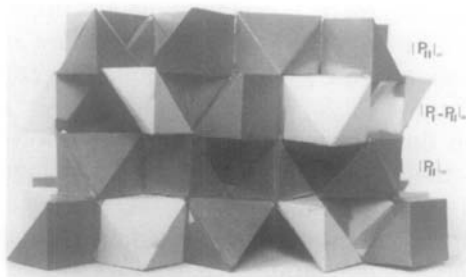


FIG. 2. Empilement des couches |P<sub>II</sub>|<sub>∞</sub> et |P<sub>I</sub>-P<sub>II</sub>|<sub>∞</sub>, dans la structure C-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

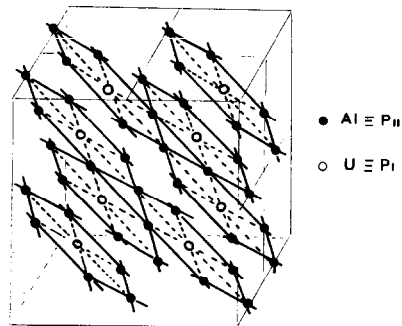


FIG. 4. Structure de la phase UAl<sub>3</sub> et réseau cationique de la structure C-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

phases bixbyite et plus spécialement les composés  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$ . Nous avons, dans ce cas, affaire à des ions de transition de taille modérée  $0.60 \text{ \AA} \leq r \leq 0.75 \text{ \AA}$ , et dont le caractère covalent des liaisons avec l'oxygène est marqué, comme en témoigne la présence de plusieurs distances O–O comprises entre 2.64 et 2.51 Å. Le polyèdre  $P_{II}$ , de symétrie de site plus basse que le polyèdre  $P_I$  en autorisant des déformations importantes de la géométrie des liaisons M–O pourra accueillir ces éléments. Dans le cas des composés  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$ , le domaine d'homogénéité caractérisé:  $0.15 \leq x \leq 0.33$  est centré sur la valeur  $x = 0.25$  correspondant à la possibilité d'une occupation ordonnée des polyèdres  $P_I$  et  $P_{II}$  par  $\text{Fe}^{III}$  et le couple  $[\text{Cu}^{II}, \text{Ti}^{IV}]$ , respectivement. Les résultats de l'étude structurale par rayons X ont montré qu'une telle répartition ne peut être écartée.

#### *Évolution de la notion d'empilement de cations dans la famille C–M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

La structure C–M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente un domaine d'existence étendu en fonction de la taille de l'élément M. Le paramètre a de la maille cubique peut ainsi varier de plus de 11 Å (M = Pr) à moins de 9.5 Å (M = Mn, Cu, Ti, Fe). Cette propriété suffit à elle seule à poser le problème de la stabilité de la structure C–M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en des termes différents de ceux habituellement utilisés pour beaucoup de structures d'oxydes. Ici, en effet, la priorité ne peut être accordée à l'empilement anionique, comme le met en évidence l'examen des facteurs géométriques. O'Keefe et Hyde ont souligné (12) que la prise en compte de la notion d'empilement de cations permet d'éclairer l'évolution structurale de plusieurs grandes familles d'oxydes (olivine–spinelles, zirconscheelite). Dans la structure C–M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'empilement de type cubique compact ordonné des cations, décrit ci-dessus, permet de satisfaire dans les meilleures conditions à l'équilibre des forces de répulsion  $M^{III} \dots M^{III}$ .

Lorsque la taille de l'élément M diminue, la plus courte distance  $M^{III} \dots M^{III}$  évolue de 3.72 Å (Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à 3.14 Å (Cu<sub>0.66</sub>Ti<sub>0.66</sub>Fe<sub>0.66</sub>O<sub>3</sub>) soit une diminution de 15% alors que le rayon de  $M^{III}$  diminue de 30%. Simultanément, la plus courte distance O . . . O décroît de 3.04 à 2.51 Å. Il est donc clair que l'évolution de la stabilité de la structure C–M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dépend pour une bonne part de l'équilibre des forces de répulsion cation–cation. Ce schéma conduit à minimiser la portée de la notion de rayon ionique basée sur un ion oxyde plus volumineux que les cations, mais plutôt à utiliser le concept de rayons non liés (15) où l'oxygène est sensiblement plus petit ( $R = 1.12 \text{ \AA}$ ) que les éléments métalliques de la famille C–M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Compte-tenu de tous ces éléments, il apparaît que le problème de l'existence de la structure bixbyite pour les composés  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$  ( $0.15 \leq x \leq 0.33$ ), qui se substitue à la structure corindon des mêmes titanates de cuivre substitués, mais riches en fer ( $0.8 \leq x \leq 1$ ) est bien compris. Il suffit, en effet, de comparer les plus courtes distances M–M dans les deux types de structure: 2.89 Å dans le type corindon et 3.14 Å dans la bixbyite. Cette différence significative permet de minimiser les forces de répulsion Cu–Ti et justifie l'obtention de titanates de cuivre substitués de composition proche de l'oxyde mixte non existant CuTiO<sub>3</sub>.

#### *Propriétés électriques*

La mesure de la conductivité électrique a été faite dans l'air entre la température ambiante et 850°C, sur un échantillon de composition  $\text{Cu}_{0.714}\text{Ti}_{0.714}\text{Fe}_{0.572}\text{O}_3$ , située au sein du domaine d'homogénéité. La conductivité est voisine de  $10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  à température ambiante: elle est thermiquement activée selon une loi d'Arrhénius avec une énergie d'activation  $E = 0.44 \text{ eV}$  (Fig. 5). Nous n'avons pas détecté de phénomène de polarisation aux électrodes, ce qui est en

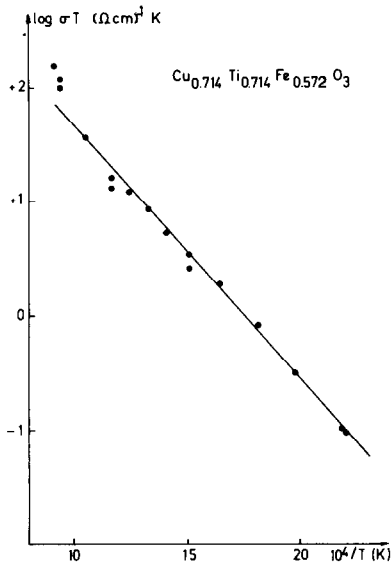


FIG. 5. Evolution de la conductivité en fonction de la température pour le composé Cu<sub>0.714</sub>Ti<sub>0.714</sub>Fe<sub>0.572</sub>O<sub>3</sub>.

faveur d'un transport de charges, de type essentiellement électronique. L'influence de la pression partielle d'oxygène n'a pas été examinée. Le PTE, qui a été mesuré sur le même échantillon et dans les mêmes conditions de température et de pression partielle d'oxygène, est négatif et augmente en valeur absolue avec la température (Fig. 6).

La seule donnée de la conductivité électrique ne permet pas d'analyser le mécanisme de transport de charges. La prise en compte du PTE est fort utile car son évolution avec la température dépend largement du type de transport. Dans un modèle simplifié de semi-conduction à large bande, la théorie prévoit que le coefficient Seebeck  $\alpha$ , s'exprime par la relation

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} \left( \frac{E_F}{kT} + A \right) \quad (1)$$

où  $E_F$  est l'énergie du niveau de Fermi par rapport au niveau de conduction.  $A$  est une constante qui dépend des mécanismes de diffusion. Dans ce modèle,  $\alpha$  est fortement dépendant de la température. Lorsque les électrons sont majoritaires, le PTE prend la

forme

$$\alpha = - \frac{k}{e} \left( \log \frac{N}{n} + A \right) \quad (2)$$

où  $N$  et  $n$  sont respectivement les densités d'états équivalentes et la concentration de porteurs. La conductivité électrique,  $\sigma = ne\mu$  ( $\mu$  est la mobilité) augmente avec la température alors que  $\alpha$  diminue en valeur absolue. Les Figs. 5 et 6 montrent clairement que le composé Cu<sub>1-x</sub>Ti<sub>1-x</sub>Fe<sub>2x</sub>O<sub>3</sub> pour  $x = 0.286$  ne suit pas ce comportement.

Lorsque la conduction se fait par saut d'électrons de site en site, le PTE reste constant avec  $T$ , si la concentration en sites accessibles à la conduction ne varie pas avec  $T$  (16). Les résultats obtenus pour notre composé impliquent une diminution de la concentration en porteurs entre l'ambiante et 850°C. Ils ne permettent pas d'identifier quels sont les sites porteurs. D'autres études seront nécessaires pour répondre à cette question, et préciser la forme de la variation de la concentration en sites porteurs avec la température.

### Conclusion

La structure bixbyite a été caractérisée dans une famille d'oxydes mixtes de formulation Cu<sub>1-x</sub>Ti<sub>1-x</sub>Fe<sub>2x</sub>O<sub>3</sub> ( $0.15 \leq x \leq 0.33$ ).

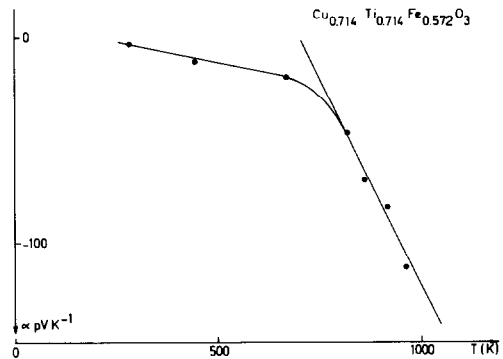


FIG. 6. Évolution de pouvoir thermoélectrique en fonction de la température pour le composé Cu<sub>0.714</sub>Ti<sub>0.714</sub>Fe<sub>0.572</sub>O<sub>3</sub>.

La stabilisation de cette structure est directement liée à la présence d'une quantité notable de cuivre (II). Il en résulte une déformation d'une des deux familles de polyèdres  $MO_6$  ( $P_{II}$ ) par effet Jahn-Teller, analogue à celle rencontrée dans les oxydes (Fe, Mn) $_2O_3$  de type bixbyite. Le manganèse (III) peut d'ailleurs remplacer le fer (III) dans ces phases. L'étude des propriétés électriques fait apparaître un comportement thermiquement activé basé vraisemblablement sur un transport de charges électroniques par saut. Un travail actuellement en cours devrait permettre de préciser les sites responsables de la conduction dans ces oxydes.

### Références

1. B. BOCHU, M. N. DESCHIZEAUX, J. C. JOUBERT, A. COLLOMB, J. CHEVENAS, ET M. MAREZIO, *J. Solid State Chem.* **29**, 291 (1979).
2. J. CHEVENAS, J. C. JOUBERT, M. MAREZIO, ET B. BOCHU, *J. Solid State Chem.* **14**, 25 (1975).
3. P. MOURON ET J. CHOISNET, *Rev. Chim. Min.* **21**, 740 (1984).
4. N. CUSAK ET P. KENDALL, *Proc. Phys. Soc. London* **72**,(5), 898 (1958).
5. A. MUAN ET S. SOMIYA, *Amer. J. Science* **260**, 230 (1962).
6. R. NORRESTAM, *Acta Chem. Scand.* **21**, 2871 (1967).
7. S. GELLER, *Acta Crystallogr. B* **27**, 821 (1971).
8. A. GRANDIN, M. BOREL, C. MICHEL, ET B. RAVEAU, *Mater. Res. Bull.* **18**, 239 (1983).
9. P. E. CARO, *J. Less Common Met.* **16**, 367 (1968).
10. P. E. CARO, *N. B. S. Spec. Publ. (U.S.)* **364**, "Solid State Chem. Proc. 5th Mater. Res. Symp.," 367 (1972).
11. J. C. JOUBERT, Thèse de doctorat. Université de Grenoble (1965).
12. M. O'KEEFE ET B. G. HYDE, *J. Solid State Chem.* **44**, 24 (1982).
13. J. CHOISNET, M. HERVIEU, B. RAVEAU, ET P. TARTE, *J. Solid State Chem.* **40**, 344 (1981).
14. A. F. WELLS, "Structural Inorganic Chemistry," p. 997, Oxford Univ. Press (Clarendon), London/New York (1962).
15. C. GLIDEWELL, *Inorg. Chim. Acta* **12**, 219 (1975).
16. H. L. TULLER, ET A. S. NOWICK, *J. Phys. Chem. Solids* **38**(8), 859 (1977).