

Conductibilité Electrique aux Basses Températures des Composés Binaires Cr_2X_3 et Cr_3X_4 (X = S, Se ou Te)

D. BABOT ET M. CHEVRETON

Laboratoire d'Etude des Matériaux, Institut National des Sciences Appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, 69621-Villeurbanne, France

Received February 14, 1973

On étudie la résistivité électrique de différents composés binaires Cr_2X_3 et Cr_3X_4 (X = S, Se ou Te). Les mesures sont effectuées par la méthode des pointes sur des échantillons polycristallins, entre 4.2 et 330 K environ. Cr_2Te_3 et Cr_3Te_4 ont un comportement métallique, ainsi que Cr_3S_4 et la variété 3c' de Cr_2Se_3 . Cr_3Se_4 est semiconducteur ($E_{300\text{K}} \approx 0.07$ eV; $E_{4.2\text{K}} = 2.07 \times 10^{-4}$ eV) ainsi que la variété 2c' de $\text{Cr}_{2+\epsilon}\text{Se}_3$ ($E_{300\text{K}} \approx 0.074$ eV; $E_{4.2\text{K}} = 2.76 \times 10^{-4}$ eV) et la variété 3c' de Cr_2S_3 ($E_{275\text{K}} \approx 0.55$ eV). Les résultats observés semblent étroitement liés à la nature de l'environnement octaédrique des cations.

Electrical resistivity of some binary compounds Cr_2X_3 and Cr_3X_4 (X = S, Se or Te) is studied on polycrystalline samples with the four point probe method, at temperatures between 4.2 and about 330 K. A metallic behavior is observed on Cr_2Te_3 , Cr_3Te_4 , Cr_3S_4 and the 3c' form of Cr_2Se_3 . Some other compounds are semiconductors: Cr_3Se_4 ($E_{300\text{K}} \approx 0.07$ eV; $E_{4.2\text{K}} = 2.07 \times 10^{-4}$ eV), the 2c' form of $\text{Cr}_{2+\epsilon}\text{Se}_3$ ($E_{300\text{K}} \approx 0.074$ eV; $E_{4.2\text{K}} = 2.76 \times 10^{-4}$ eV) and the 3c' form of Cr_2S_3 ($E_{275\text{K}} \approx 0.55$ eV). The observed results seem to be closely related to the nature of the octahedral neighborhood of the cations.

Introduction

Les composés Cr_nX du chrome avec le soufre (1), le sélénium (2, 3) et le tellure (3, 4) présentent d'étroites analogies structurales. Comme dans beaucoup de chalcogénures des métaux de transition, les cations et les lacunes se distribuent sur les sites octaédriques déterminés par l'empilement hexagonal compact des anions. Dans ces composés, typiquement non-stoechiométriques, les écarts par rapport au modèle idéal B8 (maille hexagonale a' , c') correspondent à des défauts de cations ($u < 1$). Les surstructures observées dans certains domaines de composition sont dues à l'arrangement ordonné des cations et des lacunes (5).

L'intérêt de ces solides a déjà été mis en évidence par des études magnétiques, par exemple (6, 7), et certaines mesures de conductibilité électrique (2, 3, 8-10) qui révèlent, les unes et les autres, des interactions et des mécanismes complexes.

Nous avons réalisé un appareillage simple (11) permettant de mesurer la résistivité entre la température de l'hélium liquide et l'ambiante sur

des poudres comprimées et frittées. Nous présentons ici une étude de résistivité sur les composés binaires Cr_2X_3 et Cr_3X_4 , avec X = S, Se ou Te. Les mesures, effectuées sur des échantillons polycristallins entre 4.2 et 300 K, complètent les résultats déjà obtenus à plus haute température; elles en confirment ou en précisent la validité.

Techniques Expérimentales (11)

1. Cryostat

Le cryostat utilisé, de prix de revient peu élevé, est en Pyrex. Il comporte un vase à hélium liquide logé dans un Dewar classique à azote liquide (Fig. 1). Les mesures sont effectuées principalement au cours d'une remontée en température entre 4.2 K et l'ambiante. Dans certaines expériences on atteint 1.5 K par pompage sur l'hélium liquide.

2. Préparation des échantillons

Les composés étudiés ont été préparés généralement par synthèse à partir des éléments en poudre,

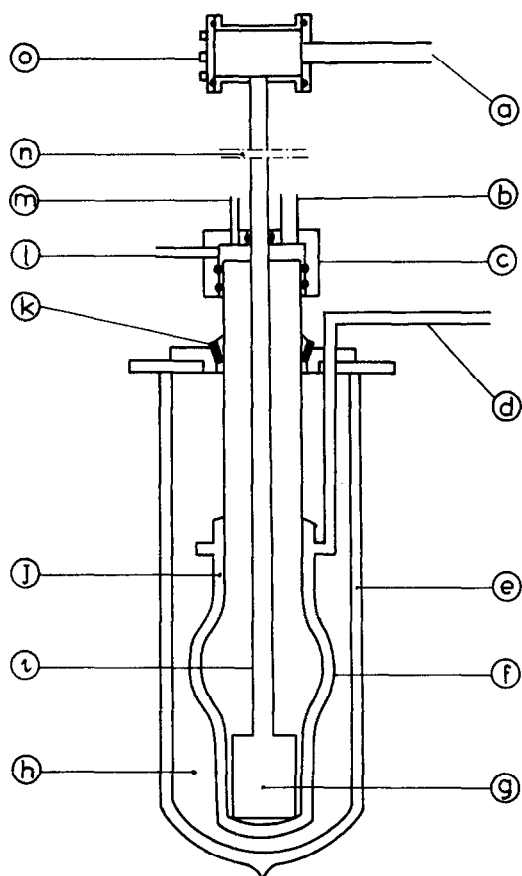


FIG. 1. Vue d'ensemble du cryostat à hélium liquide: (a, d) raccordements au groupe de pompage; (c, b, m, l) dispositifs d'étanchéité, d'arrivée, de détection de niveau et d'évacuation pour l'hélium; (e, h) Dewar et garde d'azote liquide; (f, j) Dewar à hélium liquide et garde de vide; (g) cellule de mesure; (i) tube en monel; (k) bride de suspension et de centrage; (n) raccord presse-étoupe; (o) sortie étanche des connexions électriques.

très purs, chauffés dans des tubes de silice vidés d'air et scellés, les deux traitements thermiques de deux jours vers 1050°C étant séparés par un broyage. L'homogénéité et la pureté des produits formés sont contrôlées par diffraction X en chambre de Guinier: chaque produit étudié est constitué par une seule phase, pure et bien cristallisée. Les paramètres de maille sont résumés dans le Tableau I. Les composés Cr₃Se₄, Cr₃Te₄, Cr₂Se₃ (3c') et Cr₂Te₃ ont été préparés par l'un de nous (3) en quantités importantes (30 à 100 g). L'échantillon étudié de Cr₂S₃ (3c') a été préparé également dans notre laboratoire (12) ainsi que celui de Cr_{2,04}Se₃ (13). Dans le cas

particulier de Cr₂S₃ (3c'), on utilise la réaction de H₂S sur le chrome pulvérulent.

Les poudres obtenues sont comprimées sous 4 000 bars dans une matrice cylindrique qui forme des pastilles de 2 à 3 mm d'épaisseur et de 12 mm de diamètre. Chaque pastille est soumise à un frittage, par chauffage vers 1050°C dans une ampoule de silice, le refroidissement étant effectué dans les mêmes conditions que celles qui ont conduit à l'élaboration du produit en poudre.

3. Mesures électriques

a. Méthode des pointes. Les mesures de conductibilité électrique sont effectuées par la méthode des pointes décrite par Laplume (14). On injecte un courant par deux pointes conductrices A et D (Fig. 2); par deux autres pointes B et C, on recueille une différence de potentiel v proportionnelle à la résistivité ρ de l'échantillon et à l'intensité i du courant. Le facteur de proportionnalité dépend de la géométrie des contacts entre les électrodes et l'échantillon. Dans le montage que nous avons réalisé, les pointes sont guidées par une perle en alumine comportant quatre trous parallèles disposés en carré. La tension recueillie (14) est donnée par l'expression:

$$v = \frac{\rho i}{2\pi} \left[\frac{2 - \sqrt{2}}{2a} \cdot G\left(\frac{a}{z_0}\right) + \frac{1}{z_0} \ln \frac{\cosh \frac{2\pi a}{y_0} - \cos \frac{2\pi a}{y_0}}{4 \sin^2 \frac{\pi a}{y_0}} \right]$$

a demi côté du carré formé par les contacts électrodes-échantillon.

z_0 épaisseur de l'échantillon.

y_0 rayon de la pastille.

$G(a/z_0)$ coefficient correcteur lorsque $z_0 > a$. Dans notre montage, a est fixé à 0.75 mm et z_0 varie de 2 à 3 mm. On détermine dans chaque cas le coefficient $G(a/z_0)$.

Cette méthode des pointes est utilisable dans un grand domaine de résistivités. Un autre avantage est la valeur très réduite des résistances de contact, propriété d'autant plus intéressante que la résistivité mesurée est plus faible.

b. Cellule de mesure. La cellule est construite en cuivre "OFHC," très bon conducteur thermique qui donne le minimum d'inertie. La

TABLEAU I
PARAMÈTRES DE MAILLE DES COMPOSÉS ÉTUDIÉS (*)^a

Maille monoclinique I					
Composés	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	β	Réf.
Cr_3S_4 *	5.97	3.43	11.26	$91^\circ 33'$	
	5.964	3.428	11.272	$91^\circ 30'$	(1)
Cr_3Se_4 *	6.299	3.607	11.731	$91^\circ 52' \pm 1'$	(3)
	± 0.002	± 0.001	± 0.003		
Cr_3Te_4 *	6.89	3.94	12.35	$91^\circ 11'$	(3, 4)
Maille hexagonale					
	$a(\text{Å})$			$c(\text{Å})$	
$\text{Cr}_2\text{S}_3(3c)$ *	5.937			16.67	(15)
	5.939			16.65	(1)
$\text{Cr}_2\text{Se}_3(3c)$ *	6.2533 ± 0.0004			17.316 ± 0.004	(3)
$\text{Cr}_{2.04}\text{Se}_3(2c)$ *	6.28			11.64	(16)
$\text{Cr}_2\text{Te}_3(2c)$ *	6.812 ± 0.002			12.069 ± 0.003	(3, 4)

^a Comparaison des paramètres des sulfures avec ceux de la bibliographie (1).

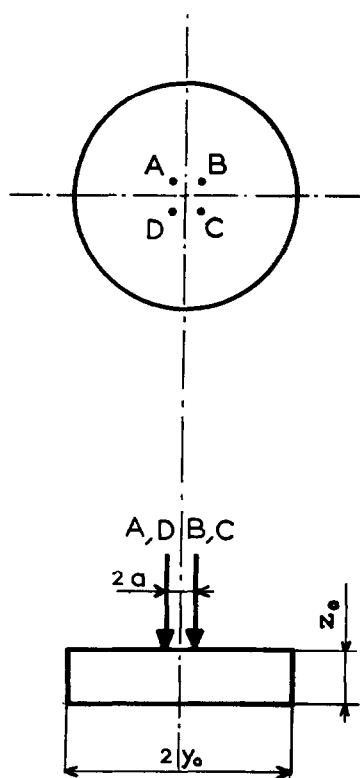


FIG. 2. Géométrie des contacts électrodes-échantillon.

température de l'hélium liquide est pratiquement atteinte au niveau de l'échantillon dès que l'hélium, au cours du transfert, cesse de se vaporiser brutalement en atteignant le fond du cryostat. Un tube en monel, de 20 mm de diamètre et de 0.5 mm d'épaisseur, sert de passage aux fils conducteurs et relie à l'extérieur la cellule qui repose au fond du cryostat (Fig. 1). Le monel est un bon isolant thermique. Ce tube permet en outre d'obtenir un bon vide primaire dans la cellule.

Avant toute mise en froid du cryostat, on vide d'air la cellule (10^{-2} Pa) et l'on y admet une légère pression d'hélium (10^3 Pa), maintenue sensiblement constante pendant toute la manipulation. On obtient ainsi une bonne et rapide homogénéisation de la température à l'intérieur de la cellule. L'échantillon (Fig. 3) est placé sur un disque de saphir, directement posé sur le socle en cuivre; il est entouré, et en partie recouvert, par deux autres pièces de saphir. Cette disposition permet une bonne propagation des frigories tout en assurant l'isolement électrique. Le saphir en effet est à la fois un très bon conducteur thermique et un très bon isolant électrique.

c. Sonde (Fig. 3). Les électrodes sont constituées par quatre pointes en tungstène de 25 mm

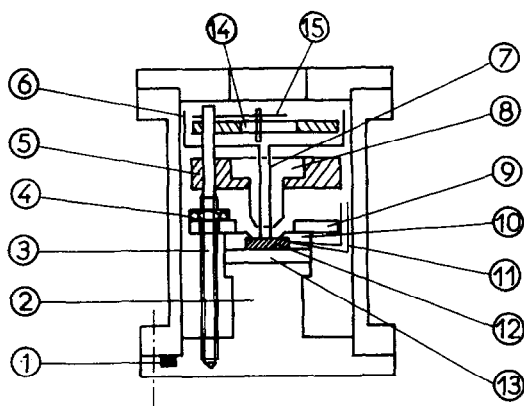


FIG. 3. Cellule de mesure: (1) joint d'indium; (2) socle en cuivre OFHC; (3, 5) dispositif de centrage; (4, 9) dispositif de blocage; (6) fils des connexions aux électrodes; (7) électrodes de tungstène; (8) porte-électrodes en laiton; (10, 13) pièces de saphir entourant l'échantillon; (11) thermocouple; (12) échantillon; (14) dispositif de réglage des contacts par pression sur les électrodes; (15) lame-ressort.

de long et de 0.9 mm de diamètre. Ces pointes sont guidées, au contact de l'échantillon, par une perle quadrifilaire en alumine, emmanchée à chaud dans l'axe d'un porte-électrode en laiton. Aux extrémités supérieures des quatre électrodes, des fils de cuivre sont fixés à angle droit par des brasures "All state" à l'argent qui résistent aux très basses températures. Le contact électrodes-échantillon est ajusté grâce à un dispositif agissant par pression réglable. Les températures sont mesurées par un thermocouple dont la soudure est logée entre l'échantillon et l'un des demi-chapeaux de saphir. Ce thermocouple comporte un fil d'or à 0.03% de fer et un fil de chromel; sa sensibilité est bonne jusqu'aux très basses températures ($12 \mu\text{V}/^\circ$ à 4.2 K) (15).

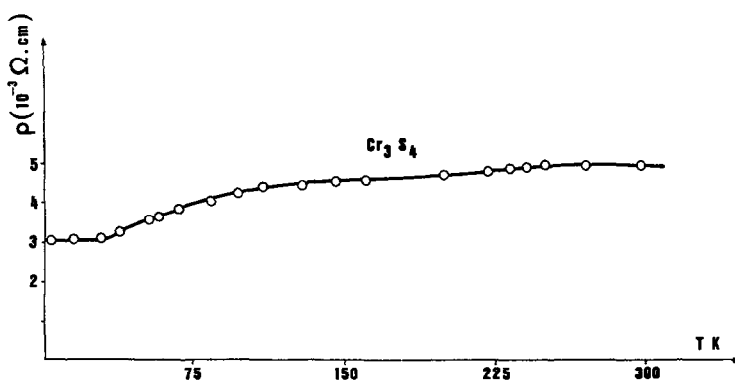


FIG. 4. Variation de la résistivité électrique de Cr₃S₄ entre 4.2 et 300 K.

d. Conditions opératoires. Le courant continu i qui passe dans les électrodes A et D est fourni par une petite alimentation stabilisée en courant. Pour les composés faiblement résistifs ($\rho \sim 10^{-3}$ à $10^{-4} \Omega \text{ cm}$), on injecte jusqu'à 50 mA; pour les semiconducteurs, 10 mA suffisent. Lorsque la résistance de l'échantillon devient trop élevée et que le courant ne peut pas être stabilisé, on inscrit en continu l'intensité sur un enregistreur galvanométrique.

La tension ohmique aux points B et C est mesurée à l'aide d'un enregistreur potentiométrique. Un autre enregistreur potentiométrique indique la tension délivrée par le thermocouple. Les très fortes résistivités ($\rho > 10^4 \Omega \text{ cm}$) sont mesurées par un millivoltmètre électronique d'impédance d'entrée supérieure à $10^{12} \Omega$.

Etude des Composés Cr₃X₄

1. Cr₃S₄

La résistivité électrique de Cr₃S₄ a déjà été étudiée par Van Bruggen et Jellinek (8) entre 150 et 850 K et par Bouchard (16) entre 100 et 500 K. Nos mesures ont été effectuées jusqu'aux très basses températures.

Entre 4.2 et 30 K, la courbe $\rho = f(T)$ (Fig. 4) présente un palier: les valeurs mesurées correspondent alors à une résistivité purement résiduelle. Ce palier est suivi sur quelques degrés d'une zone de transition qui correspond à l'apparition de la composante de la résistivité due aux vibrations de réseau. Après un point d'inflexion vers 40-60 K, la pente diminue et la variation de ρ devient linéaire à partir de 100 K. La pente devient très faible après une variation brusque vers 250 K. Cette rupture de pente correspond sensiblement à la température de transition antiferro-paramagnétique estimée à 260 K (6).

TABLEAU II

VALEURS MESURÉES DE LA RÉSISTIVITÉ ρ ET DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION E
À LA TEMPÉRATURE AMBIANTE ET À LA TEMPÉRATURE DE L'HÉLIUM LIQUIDE

Composés	ρ (Ω cm)		E (eV)	
	300 K	4.2 K	300 K	4.2 K
Cr_3S_4	5×10^{-3}	3×10^{-3}	Métallique	Métallique
Cr_3Se_4	0.2	2.2	0.070	
Cr_3Te_4	3×10^{-2}	1.4×10^{-2}	Métallique	Métallique
$\text{Cr}_2\text{S}_3(3c')$	2.6×10^3		0.55 (à 275 K)	
$\text{Cr}_2\text{Se}_3(3c')$	7.1×10^{-3}	2.6×10^{-3}	Métallique	Métallique
$\text{Cr}_{2.04}\text{Se}_3(2c')$	0.32	6	0.074	
Cr_2Te_3	3×10^{-3}	10^{-3}	Métallique	Métallique

Compte tenu des conditions opératoires, les valeurs mesurées des résistivités (Tableau II) doivent être considérées seulement comme des ordres de grandeurs. La valeur mesurée à 300 K ($\rho = 5 \times 10^{-3} \Omega$ cm) est néanmoins très proche de celle de Bouchard (16): $\rho = 6 \times 10^{-3} \Omega$ cm.

2. Cr_3Se_4

Le composé Cr_3Se_4 a déjà été étudié dans notre laboratoire entre l'ambiante et 600°C environ (2). Le comportement semiconducteur observé se retrouve jusqu'aux très basses températures où l'énergie d'activation devient très faible (Fig. 5 et Tableau II).

La valeur approximative trouvée à 300 K ($E \approx 0.07$ eV) est en bon accord avec celle déjà déterminée entre 0 et 600°C ($E = 0.093$ eV). Les ordres de grandeur des résistivités mesurées sont tout à fait compatibles avec le caractère semiconducteur (Tableau II).

3. Cr_3Te_4

Déjà effectuée dans notre laboratoire (9) entre la température ambiante et 600°C , l'étude de la résistivité du composé Cr_3Te_4 a été reprise par d'autres auteurs (10) au-dessus de l'ambiante.

Aux très basses températures utilisées ici, la courbe $\rho = f(T)$ (Fig. 6) débute par un court

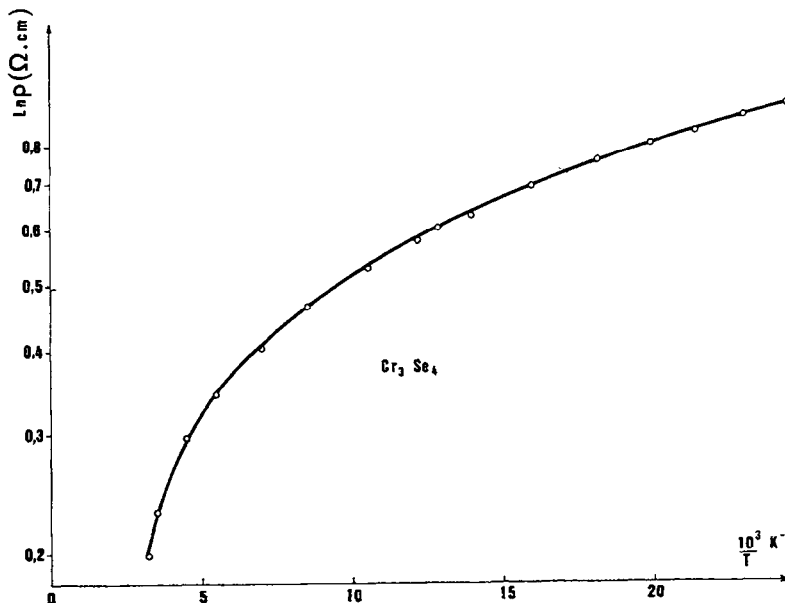


FIG. 5. Résistivité électrique de Cr_3Se_4 : variation de $\ln \rho$ entre 4.2 et 300 K.

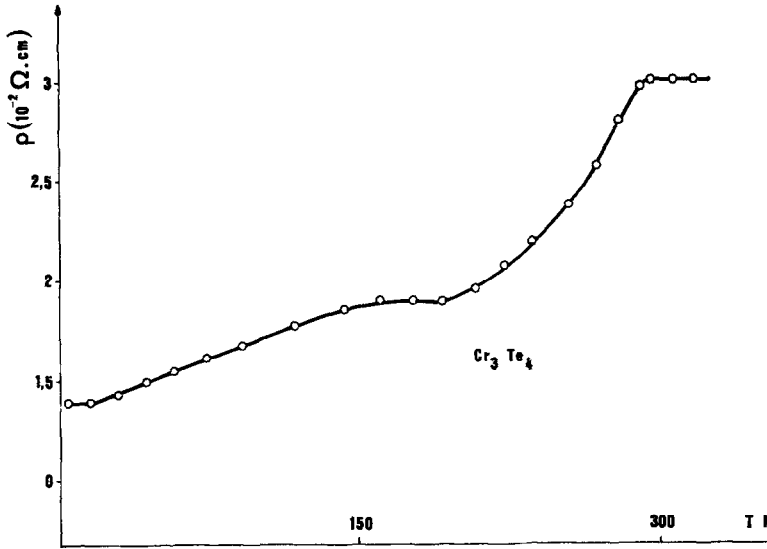


FIG. 6. Variation de la résistivité électrique de Cr₃Te₄ entre 4.2 et 330 K.

palier. Ensuite, la croissance de ρ avec la température confirme le caractère métallique déjà observé au-dessus de 300 K. Au voisinage de l'ambiante apparaît en outre un palier qui peut s'interpréter par la proximité de la transition ferro-paramagnétique située à 319 K (6).

Etude des Composés Cr₂X₃

1. Cr₂S₃, variété 3c'

Van Bruggen et Jellinek (8) ont étudié entre 100 et 900 K la variété "trigonale" (2c') et la

variété "rhomboédrique" (3c') de Cr₂S₃. La première est métallique, la seconde est semi-conductrice.

Le composé Cr₂S₃ rhomboédrique (3c') que nous avons préparé est fortement semiconducteur. Nous l'avons étudié jusqu'ici entre 250 et 300 K. Malgré certaines difficultés de mesure, nous avons pu déterminer une énergie d'activation: $E_{275K} \approx 0.55$ eV. La valeur élevée de la résistivité mesurée (Tableau II) est caractéristique d'un composé semiconducteur.

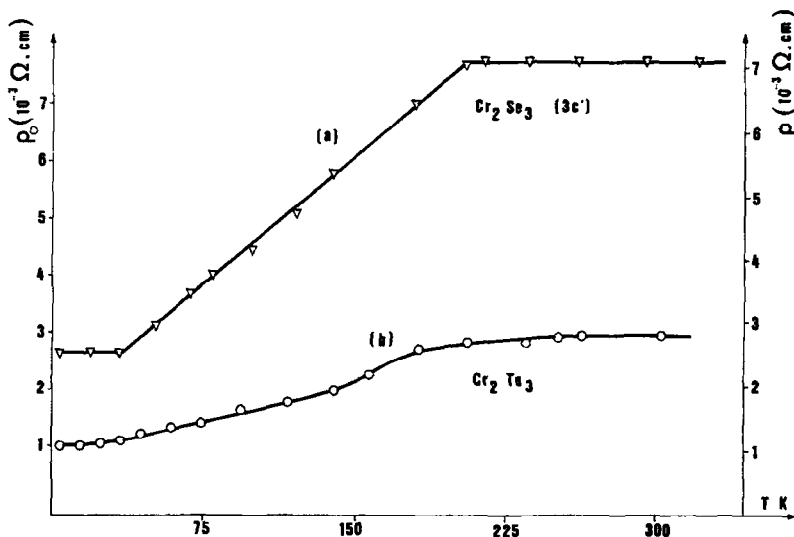


FIG. 7. Variation de la résistivité électrique, entre 4.2 et 300 K, de Cr₂Se₃ rhomboédrique (a) et de Cr₂Te₃ (b).

2. Cr_2Se_3 , variété $3c'$

La variété $3c'$ de Cr_2Se_3 possède un caractère métallique (Fig. 7). La courbe $\rho = f(T)$ présente une croissance pratiquement linéaire entre le palier observé encore aux basses températures et un nouveau palier qui apparaît à 210 K environ.

L'ordre de grandeur des résistivités mesurées est en accord avec le caractère métallique (Tableau II).

3. $\text{Cr}_{2+\epsilon}\text{Se}_3$, variété $2c'$

A la composition $\text{Cr}_{2.04}\text{Se}_3$, on obtient par trempe (13) une structure $2c'$. Le comportement observé est ici semiconducteur (Fig. 8). Les valeurs mesurées de la résistivité sont plus élevées que pour le composé $3c'$. Les énergies d'activation sont très différentes à l'ambiante et à 4.2 K (Tableau II).

La courbe $\ln \rho = f(1/T)$ met en évidence une anomalie un peu au-dessous de la température ambiante: dans un court intervalle, on observe une croissance de ρ avec T .

Remarque. Dans l'étude déjà effectuée aux températures élevées (2), on avait observé un caractère semiconducteur sur un produit obtenu *in situ* par décomposition partielle d'un échantillon riche en sélénium ($\text{Cr}_{2-x}\text{Se}_3$). On avait attribué alors ce comportement à la formation d'un composé Cr_2Se_3 rhomboédrique (variété $3c'$) dont l'existence venait d'être établie (3).

Les résultats présentés ici nous obligent à reconsidérer la première interprétation. En effet, aux basses températures, Cr_2Se_3 rhomboédrique présente un caractère métallique.

Il faut admettre que le comportement du produit formé accidentellement, par chauffage

dans la cellule de mesure, était en réalité celui d'un composé $\text{Cr}_{2+\epsilon}\text{Se}_3$ à structure $2c'$. Son existence était inconnue alors mais a été mise en évidence depuis, dans notre laboratoire (13). La présence, même en faible proportion, de cette phase $\text{Cr}_{2+\epsilon}\text{Se}_3$ pouvait suffire à expliquer l'allure des courbes et le comportement semiconducteur observé qui masquait alors le caractère métallique du composé, moins résistif, Cr_2Se_3 rhomboédrique, seul décelé aux rayons X.

4. Cr_2Te_3

Aux basses températures (Fig. 7) on retrouve le caractère métallique de Cr_2Te_3 observé entre l'ambiante et 600°C (9). Les ordres de grandeur de ρ sont en accord avec ce caractère métallique.

La transition magnétique ($T_c = 182 \pm 2$ K) déterminée par Andresen (17) semble se manifester ici par une diminution nettement marquée de la pente au voisinage de cette température.

Discussion

Dans les chalcogénures des métaux de transition, les électrons d des cations présentent tantôt un caractère localisé, tantôt un caractère collectif. Pour traiter de leur comportement, on dispose alors soit de la théorie des ligandes applicable à des électrons externes localisés, soit de la théorie des bandes dans laquelle on considère des ensembles d'électrons appartenant au cristal et non plus à un seul atome.

A l'intérieur du site octaédrique, les cinq orbitales d d'un cation sont réparties, sous l'effet

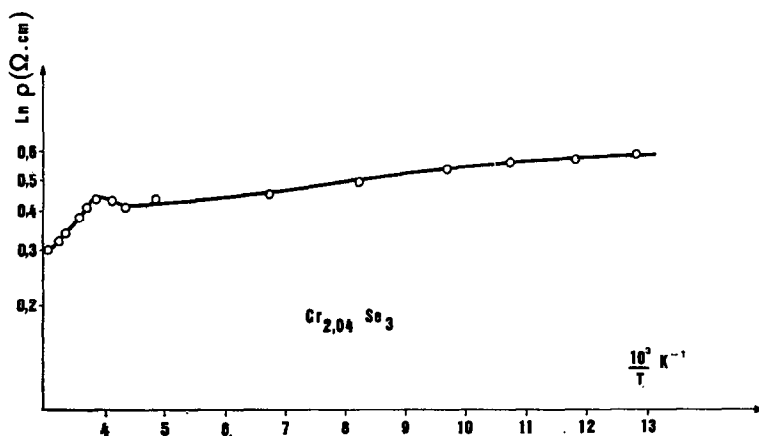


FIG. 8. Résistivité électrique de $\text{Cr}_{2+\epsilon}\text{Se}_3$ trigonal: variation de $\ln \rho$.

du champ cristallin, et pour un octaèdre non déformé, en deux groupes, e_g et t_{2g} . Le groupe e_g correspond aux orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} dont les densités électroniques sont concentrées au voisinage des anions formant l'octaèdre; le groupe t_{2g} correspond aux trois orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} , plus stables, dont les densités électroniques sont concentrées à l'écart des anions.

La différence d'énergie Δ qui sépare ces deux groupes peut être décomposée en deux termes, Δ_M et Δ_{IF} , dus respectivement à la contribution électrostatique et aux effets de covalence qui s'établissent entre cation et anions. Une expression de Δ_{IF} a été indiquée par Goodenough (18):

$$\Delta_{IF} = (\lambda_\sigma^2 - \lambda_\pi^2)(E_M - E_1)$$

E_M est l'énergie de Madelung, E_1 l'énergie d'activation des charges effectives; λ_σ et λ_π sont des paramètres de covalence relatifs à e_g et t_{2g} . Le terme Δ_{IF} s'annule dans un composé purement ionique mais peut devenir très supérieur et de signe opposé à Δ_M lorsque les effets de covalence deviennent importants.

De plus, les niveaux e_g et t_{2g} peuvent être élargis sous forme de bandes, soit par effet de covalence (e_g par covalence σ et t_{2g} par covalence π), soit par interaction directe entre cations pour t_{2g} si la distance R entre cations voisins est inférieure à une distance critique R_c (18). Un autre paramètre peut également intervenir: la décomposition des niveaux t_{2g} sous l'effet de la composante trigonale du champ cristallin.

La grandeur et le signe de Δ , l'élargissement éventuel des différents niveaux d conditionnent

les propriétés électriques, compte tenu de la nature du cation. En même temps que les effets de covalence augmentent dans la suite O, S, Se, Te, on observe une diminution de l'électronégativité et par suite une diminution de largeur de la bande interdite séparant le haut de la bande de valence du bas de la bande de conduction.

Ainsi, le caractère métallique de Cr₃S₄ a pu être attribué (16) à la présence d'une bande e_g (α) à moitié remplie (Fig. 9).

Le caractère semiconducteur de Cr₃Se₄ déjà observé à température élevée, a été interprété (2) par le modèle dû à Verwey, Haayman et Romeijn (19) dans lequel la conduction est attribuée au saut des électrons (hopping mechanism) d'un cation à un autre.

Dans la mesure où la plus grande polarisabilité des orbitales du sélénium augmente encore les phénomènes de covalence, le comportement de Cr₃Se₄ devrait, comme celui de Cr₃S₄, s'expliquer par un modèle de bandes. Mais la position relative des niveaux e_g et t_{2g} invoquée pour le sulfure n'est pas compatible avec le caractère semiconducteur du sélénure.

Dans les composés chrome-tellure, Albers, Van Aller et Haas (20) ont expliqué le comportement métallique par le caractère faiblement électronégatif du tellure qui provoque un amenuisement du "gap" séparant les deux bandes larges et entraîne leur interaction avec les niveaux d .

Pour interpréter les comportements électriques très différents observés entre les variétés $2c'$ et $3c'$ des composés Cr₂S₃ et Cr₂Se₃, la recherche d'un schéma de bande apparaît plus problématique encore qu'à la composition Cr₃X₄ et implique différentes hypothèses qui semblent prématurées dans l'état actuel de nos résultats. On peut s'attendre ici à un rôle particulier des ions Cr²⁺ dans les variétés $2c'$ qui ne se forment qu'avec un excès sensible de chrome.

Avant de formuler une interprétation détaillée, nous nous proposons de compléter nos études en cours portant d'une part sur l'influence de la variation progressive de l'environnement octaédrique dans des composés ternaires Cr-S-Se et Cr-Se-Te (21), d'autre part sur des mesures d'effet Hall qui doivent nous fournir des précision sur le nombre, la nature et la mobilité des porteurs.

Acknowledgments

Les auteurs remercient le Docteur E. F. Bertaut pour ses critiques et ses conseils.

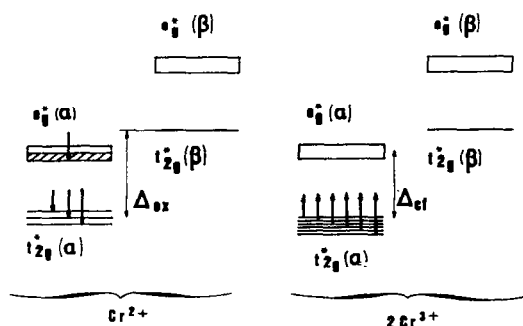


FIG. 9. Diagramme d'énergie des niveaux d dans Cr₃S₄ pour des électrons individuels (16). Les niveaux α sont relatifs à des électrons à spins parallèles, les niveaux β à des électrons à spins antiparallèles à ceux des niveaux α . La partie gauche de la figure correspond au cation Cr²⁺, la partie droite aux deux cations Cr³⁺, dont les niveaux, dégénérés, ne sont pas séparés.

Références

1. F. JELLINEK, *Acta Crystallogr.* **10**, 620 (1957).
2. M. CHEVRETON, M. MURAT, C. EYRAUD, ET E. F. BERTAUT, *J. Phys. (Paris)* **24**, 443 (1963) [Erratum: dans la légende de la Fig. 7, lire: "On part d'une composition légèrement plus riche en Se que Cr_2Se_3 ..."].
3. M. CHEVRETON, thèse, Lyon, 1964.
4. M. CHEVRETON, E. F. BERTAUT, ET F. JELLINEK, *Acta Crystallogr.* **16**, 431 (1963).
5. M. CHEVRETON, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **90**, 592 (1967).
6. E. F. BERTAUT, G. ROULT, R. ALEONARD, R. PAUTHENET, M. CHEVRETON, ET R. JANSEN, *J. Phys. (Paris)* **25**, 582 (1964).
7. E. F. BERTAUT, J. COHEN, B. LAMBERT-ANDRON, ET P. MOLLARD, *J. Phys. (Paris)* **29**, 813 (1968).
8. C. F. VAN BRUGGEN ET F. JELLINEK, in "Colloque CNRS n° 157, Orsay 1965," p. 31. CNRS, Paris (1967).
9. M. CHEVRETON, M. MURAT, ET E. F. BERTAUT, in "Colloque CNRS n° 157, Orsay 1965," p. 49. CNRS, Paris (1967).
10. J. P. SUCHET ET R. DRUILHE, in "Colloque CNRS n° 157, Orsay 1965," p. 307. CNRS, Paris (1967).
11. D. BABOT, thèse de 3e cycle, Lyon, 1969.
12. B. PETIT, thèse de 3e cycle, Lyon, 1969.
13. M. CHEVRETON ET B. DUMONT, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **267**, 884 (1968).
14. J. LAPLUME, *Onde Elec.* **35**, 113 (1955).
15. R. BERMAN, J. C. F. BROCK, ET D. J. HUNTLEY, *Cryogenics* **4**, 233 (1964).
16. R. J. BOUCHARD, thèse, Brown University, 1966.
17. A. F. ANDRESEN, *Acta Chem. Scand.* **24**, 3495 (1970).
18. J. B. GOODENOUGH, in "Colloque CNRS n° 157, Orsay 1965," p. 263. CNRS, Paris (1967).
19. E. J. W. VERWEY, P. W. HAAYMAN, ET F. C. ROMELIJN, *J. Chem. Phys.* **15**, 181 (1947).
20. W. ALBERS, G. VAN ALLER, C. HAAS, in "Colloque CNRS n° 157, Orsay 1965," p. 19. CNRS, Paris (1967).
21. D. BABOT, M. WINTENBERGER, B. LAMBERT-ANDRON, ET M. CHEVRETON, *J. Solid State Chem.* **8**, 175 (1973).