

## Etude magnétothermoélectrique de la transition métal–semiconducteur dans les composés $\text{Cr}_{2+\epsilon}\text{Se}_3$ ( $0 \leq \epsilon \leq 0,04$ )

### II. Etude expérimentale et interprétation: mécanismes de conduction

G. PEIX, D. BABOT, ET M. CHEVRETON\*

*Laboratoire d'Etude des Matériaux (ERA 602), Bâtiment 303, INSA, 20, avenue Albert-Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex, France*

Received November 30, 1983; in revised form July 31, 1984

Un effet Nernst longitudinal négatif très intense a été mis en évidence dans les composés semiconducteurs de la famille  $\text{Cr}_{2+\epsilon}\text{Se}_3$ . Le signe, l'amplitude et la variation avec la température  $T$  du coefficient de Nernst longitudinal  $Q'(H)$  peuvent s'expliquer a priori, soit par le phénomène de phonon-drag, soit par la présence de polarons magnétiques. Le pic observé au voisinage de la température de Néel sur la courbe de coefficient Seebeck  $S_0 = f(T)$  d'un échantillon semiconducteur de type  $n$ , ainsi que la disparition de ce pic lorsqu'on applique un champ magnétique, conduisent à admettre l'existence de polarons magnétiques. Sous champ infini, la proportionnalité entre le coefficient  $S(\infty)$  et la température montre bien que la conduction s'effectue par sauts de polarons (critère de Cutler et Mott). Afin d'interpréter le pouvoir thermoélectrique et la conductivité électrique, on propose un modèle d'électrons localisés par le désordre des lacunes (localisation d'Anderson). Le porteur, entouré d'un groupement ferromagnétique et d'une déformation du réseau, se déplace par sauts. Pour un autre composé semiconducteur, sur lequel on avait observé à 28 K un changement du signe de  $S_0$ , l'effet Nernst longitudinal présente à 47 K une inversion que l'on attribue à la présence simultanée de deux types de porteurs. © 1985 Academic Press, Inc.

A negative and very large longitudinal Nernst effect is encountered in the semiconducting compounds of the  $\text{Cr}_{2+\epsilon}\text{Se}_3$  family. The sign, the amplitude, and the variation of the longitudinal Nernst coefficient  $Q'(H)$  versus temperature could be explained either by phonon-drag phenomena or by the presence of magnetic polarons. For an  $n$ -type semiconductor, the Seebeck coefficient curve  $S_0 = f(T)$  exhibits a peak near the Néel temperature. The vanishing of this peak when a magnetic field is applied confirms the existence of magnetic polarons. Under an infinitely high field, the observed proportionality between the coefficient  $S(\infty)$  and the temperature shows that the conduction is due to the hopping of polarons (Cutler and Mott criterion). To interpret the thermoelectric power and electrical conductivity a model is proposed in which electrons are localized by the disorder of vacancies (Anderson localization). Each carrier, surrounded by a ferromagnetic cluster and a lattice deformation, is moving by jumps. On another semiconductor compound a reversal of the sign of the longitudinal Nernst effect appears at 47 K, in addition to the change of sign of  $S_0$  at 28 K. Such a behavior may be explained by the presence of two types of carriers at low temperatures. © 1985 Academic Press, Inc.

### Introduction

Des mesures de résistivité électrique par la méthode des pointes et des mesures de pouvoir thermoélectrique (PTE) sur des

échantillons polycristallins (poudres comprimées et frittées) nous ont permis de mettre en évidence une transition métal–semiconducteur dans la famille de composés  $\text{Cr}_{2+\epsilon}\text{Se}_3$  (1). Sur quatre échantillons présentant un faible écart à la stoechiométrie

\* To whom correspondence should be addressed.

( $\varepsilon \leq 0,04$ ) et obtenus à l'issue d'un refroidissement très lent, nous avons trouvé une conductivité de type métallique avec des porteurs majoritaires de type  $p$ . Ces quatre produits, provenant de préparations différentes effectuées à plusieurs années d'intervalle (1, 2), présentent des propriétés très voisines, comme le montrent les variations  $S = f(T)$  du PTE entre 15 et 300 K, ainsi que les valeurs de la résistivité ( $\rho_{300\text{ K}} \approx 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ).

Les produits obtenus après trempe à l'eau présentent au contraire une conductivité activée de type semiconducteur ( $\rho_{300\text{ K}} \approx 2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ;  $\rho_{4,2\text{ K}} \approx 4 \Omega \cdot \text{cm}$ ) avec des porteurs majoritaires de type  $n$ . Pour les six échantillons étudiés, nous avons montré que la valeur du PTE à température ambiante est étroitement liée à l'excès  $\varepsilon$  de chrome (1). Nous avons vérifié que cette propriété s'étend aux composés ternaires  $\text{Cr}_{2+\varepsilon}\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$  comportant deux sortes d'anions (3).

Afin d'accéder à une connaissance plus précise des mécanismes de conduction responsables de la transition métal-semiconducteur, nous avons conçu et mis au point une cellule de mesure du PTE sous champ magnétique (effet Nernst longitudinal). Sous champ fort, en effet, le PTE devient indépendant des mécanismes de diffusion des porteurs et l'étude de l'effet Nernst longitudinal fournit des renseignements supplémentaires sur les propriétés de transport. Notre appareillage (2, 4) fonctionne entre 5 et 300 K sous une induction pouvant atteindre 10 T. Pour l'étalonner, nous avons mesuré, en l'absence de champ, le PTE des échantillons déjà étudiés à l'aide de la cellule d'effet Seebeck utilisée lors de nos premiers travaux (1, 3, 5) et qui avait été elle-même étalonnée à partir d'une série de mesures sur un alliage or-cobalt et sur du plomb 5  $n$ . La comparaison des résultats entre ces deux séries de mesures nous permet de nous assurer de la valeur de  $S$  à 5% près (4).

Nous avons déjà expliqué (1, 3) le caractère semiconducteur et la conduction de type  $n$  observés sur  $\text{Cr}_{2+\varepsilon}\text{Se}_3$  en envisageant des sauts d'électrons entre cations (hopping mechanism). L'excès  $\varepsilon$  de chrome fait apparaître des ions  $\text{Cr}^{2+}$  dans un composé contenant principalement des ions  $\text{Cr}^{3+}$ . Sur chacun de ces ions  $\text{Cr}^{2+}$ , la présence d'un électron  $e_g$  unique correspond à l'existence d'un porteur de charge, localisé mais capable de sauter d'atome en atome. Nous avons interprété la conduction de type  $p$  des composés métalliques par un chevauchement des niveaux  $d$  et de la bande de valence. Les porteurs sont alors des trous en haut de bande.

Nous avons repris les échantillons les plus significatifs de la famille  $\text{Cr}_{2+\varepsilon}\text{Se}_3$ , numérotés 1, 4, 5, et 7, déjà étudiés en l'absence de champ (1), et nous présentons et discutons ici les résultats des mesures d'effet Nernst longitudinal sur deux échantillons métalliques de type  $p$  (n° 1 et n° 4), sur un échantillon semiconducteur de type  $n$  (n° 7), ainsi que sur l'échantillon semiconducteur (n° 5) qui présente un changement du type de porteurs majoritaires aux basses températures (4).

### Résultats observés sur les composés métalliques de type $p$

Le pouvoir thermoélectrique des échantillons 1 et 4 a été mesuré, pour diverses valeurs de la température, sous une induction magnétique comprise entre 0 et 8 T. Nous n'observons jamais de variation significative de l'effet Seebeck en fonction du champ. La Fig. 1 montre, à titre d'exemple, les résultats obtenus à 6,4 K sur le composé n° 4. Avec le composé n° 1, les résultats sont très voisins. A cette température, nous avons effectué deux montées du champ. En ordonnée sont portées les valeurs brutes de  $S$ , non corrigées du PTE intrinsèque du plomb. Bien que les variations de  $S$  soient extrêmement faibles, les points obtenus se

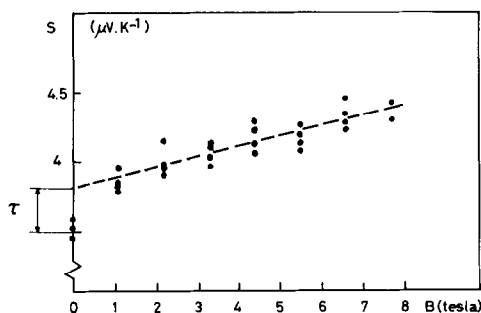


FIG. 1. Coefficient Seebeck relatif de l'échantillon 4 par rapport au plomb, en fonction de l'induction magnétique à 6,4 K. L'écart  $\tau$  provient de la transition supraconductrice du plomb utilisé comme métal de référence.

répartissent régulièrement. L'écart  $\tau$  entre la valeur de  $S$  mesurée sous champ nul et la valeur extrapolée correspond à la variation brutale du PTE du plomb lors de la transition de l'état supraconducteur à l'état normal (4). Ces résultats sont significatifs des performances de notre appareillage qui permet de limiter l'incertitude relative sur le coefficient  $S$  à quelques pour cent, entre 4 et 300 K (4).

Après correction des données de la Fig. 1 pour tenir compte, aux diverses valeurs du champ, du PTE intrinsèque du plomb à 6,4 K, la variation du coefficient Seebeck de l'échantillon 4 se révèle extrêmement faible devant l'incertitude de la mesure. Le coefficient de Nernst longitudinal des échantillons 1 et 4 peut ainsi être considéré comme nul entre 6 et 300 K.

## Résultats observés sur un composé semiconducteur de type $n$

### (1) Généralités

Les échantillons pour lesquels, à l'issue du premier traitement thermique, la trempe à l'eau a conduit à une structure "2c" présentent des courbes  $S = f(T)$  de même allure, avec une conduction de type  $n$  dans tout l'intervalle de température étudié.

Nous avons choisi d'effectuer l'étude complète sous champ de l'échantillon n° 7 pour lequel les valeurs élevées de  $S$  sont favorables à une bonne précision des mesures. Nous observons un effet Nernst longitudinal particulièrement intense au-dessous de 200 K. Le coefficient  $Q''(H)$  est négatif, c'est-à-dire que le PTE diminue lorsque le champ magnétique augmente.

Sur les Figs. 2, 3, et 4, nous avons représenté, pour diverses valeurs de la température, le coefficient de Nernst longitudinal sans dimension en fonction de l'induction  $B$ . Aux faibles valeurs de  $B$ , la valeur absolue de  $Q''(H)$  augmente rapidement avec le champ. Aux champs forts, on observe une saturation lorsque la température n'excède pas 128 K. Au-delà de  $T = 265$  K, l'effet Nernst devient très faible et les mesures cessent d'être significatives. A l'ambiante,  $Q''(H)$  est pratiquement nul. A 81 K, malgré un grand nombre de mesures, nous n'avons

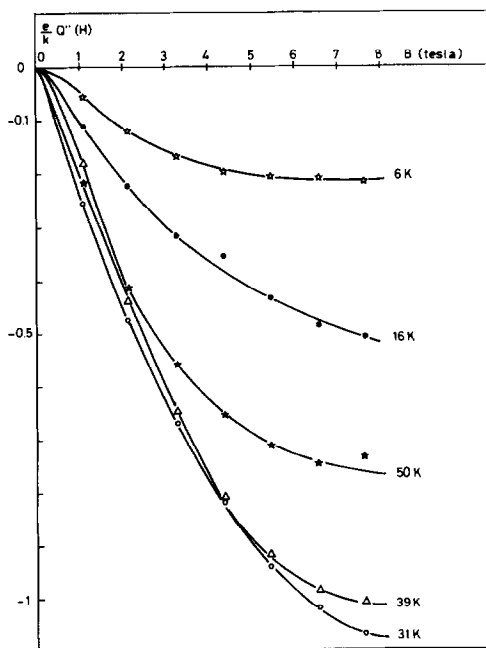


FIG. 2. Echantillon 7: coefficient de Nernst longitudinal sans dimension entre 6 et 50 K.

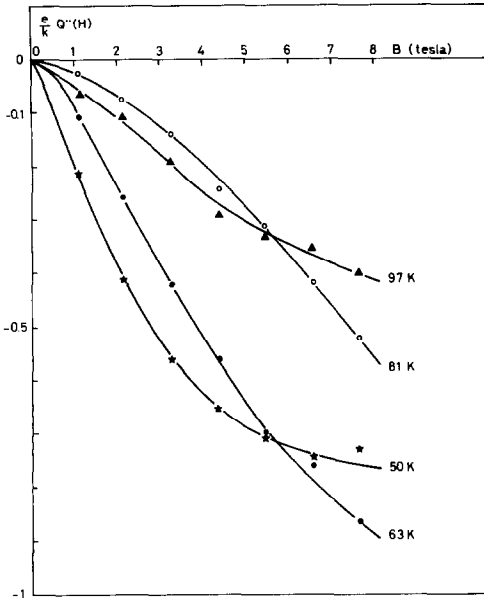


FIG. 3. Echantillon 7: coefficient de Nernst longitudinal sans dimension entre 50 et 97 K.

jamais observé l'amorce d'une saturation, contrairement à ce qui se passe aux températures voisines: 50, 97, et même 63 K où la saturation commence à s'amorcer aux champs forts.

(2) Allure des courbes Q''(H)

Les études théoriques (6, 7) montrent qu'aux champs faibles, Q''(H) est proportionnel au carré du champ magnétique avant de tendre vers la saturation. Rodot (7) propose une loi de la forme

$$Q''(H) = \frac{nB^2}{1 + nB^2} Q''(\infty),$$

dans laquelle n est une constante, B l'induction magnétique, et Q''(∞) la valeur à saturation.

Pour savoir si cette loi s'applique à notre composé, nous avons tracé, aux différentes températures étudiées, la valeur du rapport B<sup>2</sup>/Q''(H) en fonction du carré B<sup>2</sup> de l'induction magnétique. Dans un tel repère, l'équation est celle d'une droite de pente

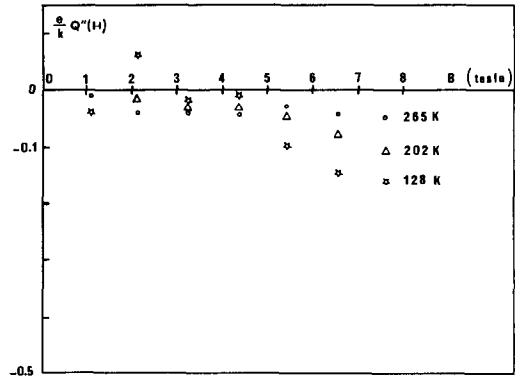


FIG. 4. Echantillon 7: coefficient de Nernst longitudinal sans dimension entre 128 et 265 K.

1/Q''(∞). La Fig. 5 montre qu'aux températures inférieures à 100 K, nos résultats expérimentaux sont en parfait accord avec les études théoriques.

Aux températures supérieures à 100 K, nos résultats ne permettent plus de tracer des droites: l'effet Nernst est faible et, en

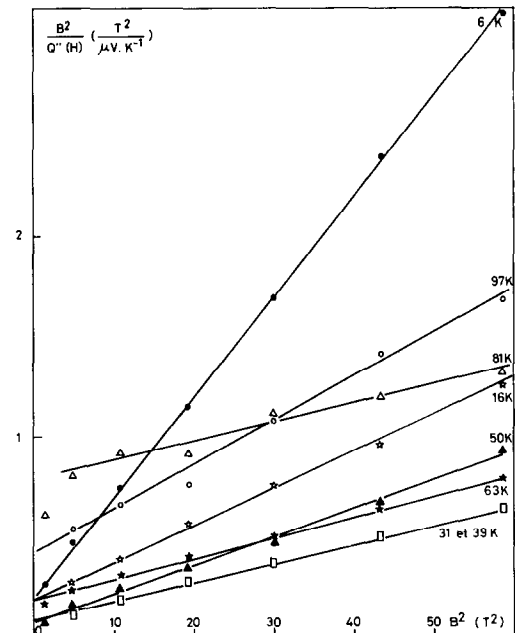


FIG. 5. Echantillon 7: vérification de la loi de Rodot aux températures inférieures à 100 K, pour des inductions magnétiques atteignant 7,5 T.

raison de l'incertitude sur les mesures, les variations observées ne sont pas significatives. Nous avons cherché néanmoins à obtenir le coefficient à saturation  $Q''(\infty)$  entre 100 et 300 K. Pour  $T = 120, 202,$  et  $265$  K, étant donné la faible valeur de  $Q''(H)$ , nous avons assimilé  $Q''(\infty)$  à  $Q''(H)$  pour  $B = 7,5$  T. Les valeurs à saturation obtenues aux différentes températures sont rassemblées sur la Fig. 6.

### (3) Coefficient Seebeck à saturation

La connaissance de  $S(0)$ , pouvoir thermoélectrique sous champ nul, et du coefficient  $Q''(\infty)$  permet de calculer  $S(\infty)$  à l'aide de la relation

$$Q''(\infty) = |S(\infty)| - |S(0)|.$$

Le coefficient Seebeck sous champ infini,  $S(\infty)$ , indépendant des mécanismes de diffusion des porteurs, est déterminé uniquement par le potentiel chimique du composé (8-10). Les valeurs  $S(0)$  et  $S(\infty)$ , obtenues pour l'échantillon 7 entre 0 et 300 K, sont rassemblées sur la Fig. 7. On constate que  $S(\infty)$  est pratiquement proportionnel à la

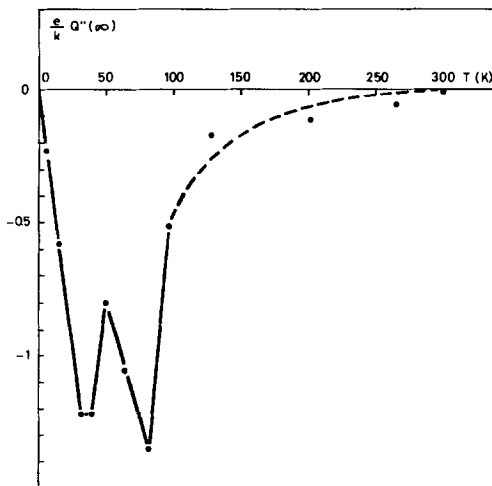


FIG. 6. Echantillon 7: coefficient de Nernst longitudinal à saturation. Au-dessus de 100 K,  $Q''(H)$  est très faible et la détermination de  $Q''(\infty)$  devient très imprécise.

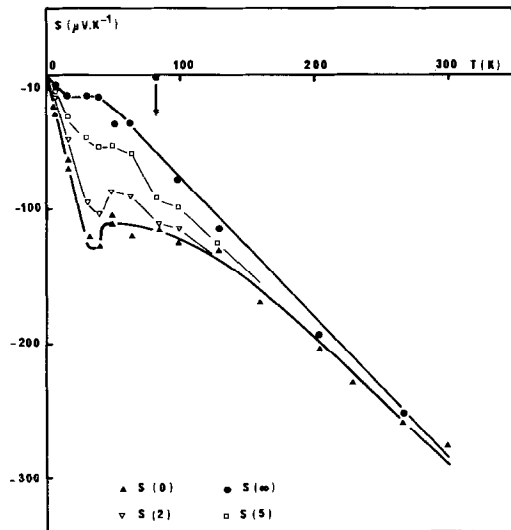


FIG. 7. Echantillon 7: coefficient Seebeck sous champ nul  $S(0)$ , sous 2 et 5 T [ $S(2)$  et  $S(5)$ ] ainsi qu'à saturation  $S(\infty)$ .

température, si l'on excepte une anomalie observée à 81 K, que nous n'avons pu expliquer jusqu'ici. Pour ce composé (échantillon 7) nous isolons nettement ainsi la part du PTE due à la diffusion des porteurs: elle correspond à l'intervalle qui sépare les deux courbes de la Fig. 7.

L'application d'un champ magnétique provoque donc la disparition du pic observé sous champ nul au voisinage de la température de Néel, déterminée par d'autres auteurs (11) sur " $\text{Cr}_2\text{Se}_3$ " ( $T_N = 43$  K).

### Résultats observés sur un composé semiconducteur mixte

Sur le composé n° 5 nous avons observé un changement du signe de l'effet Seebeck à 28 K (4). Nos études sous champ révèlent, pour le même échantillon, un changement du signe de l'effet Nernst longitudinal vers 47 K.

La Fig. 8 montre que l'effet Nernst longitudinal est très faible aux températures les plus basses. Sur les trois courbes, la correction due au PTE du plomb n'a pas été effec-

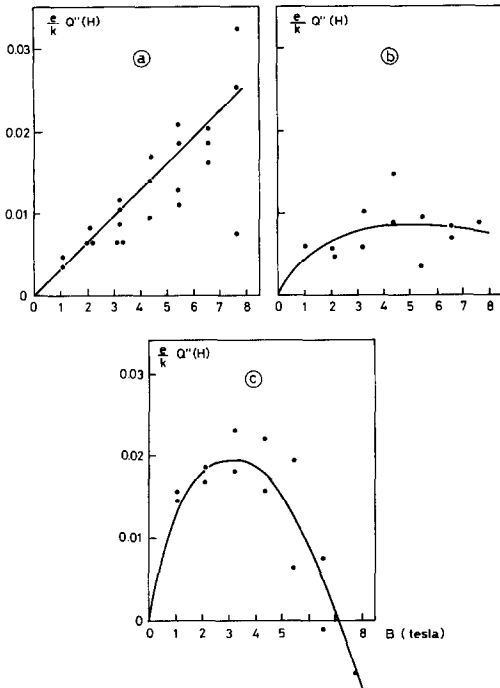


FIG. 8. Echantillon 5: coefficient de Nernst longitudinal sans dimension à 8 K (a), 14 K (b), et 20 K (c). Mesures effectuées sans correction de métal de référence.

tée. Pour  $T = 8$  K et  $T = 14$  K, les résultats sont très dispersés, la valeur de  $S$  et ses variations avec le champ étant très faibles. En corrigeant l'effet du plomb de référence, on obtient des variations qui ne sont pas significatives, compte tenu de l'incertitude sur les mesures. Pour  $T = 20$  K, l'effet mesuré est plus important. A cette température, la correction pour le métal de référence est négligeable et le coefficient de Nernst est d'abord nettement positif. Toutefois, on n'observe pas de saturation aux champs forts mais une inversion du signe.

La Fig. 9 comporte d'une part les résultats obtenus à 8, 14, et 20 K, en tenant compte cette fois de la correction due au métal de référence, d'autre part des mesures effectuées à 25, 35, 45, et 51 K. La courbe à 25 K, tracée jusqu'à 10 T, confirme l'inver-

sion du signe de  $Q''(H)$  aux champs intenses, vers 20 K. On n'observe pas d'inversion à 35 et 45 K: à ces températures, le coefficient de Nernst longitudinal reste positif jusqu'aux plus hautes valeurs de l'induction. A partir de 51 K, le coefficient de Nernst est toujours négatif pour les valeurs élevées de l'induction.

La Fig. 10 montre les résultats obtenus aux températures comprises entre 62 et 180 K. Le coefficient de Nernst de l'échantillon 5 est plus faible dans l'ensemble que celui de l'échantillon 7 et ne présente pas de saturation aux inductions élevées. En raison des faibles valeurs de  $Q''(H)$ , la précision des mesures ne permet pas d'appliquer la loi de Rodot à ce composé et d'extrapoler le coefficient de Nernst pour un champ infini. Au-delà de 200 K, l'effet Nernst devient trop faible pour être mis en évidence.

Nous avons porté sur la Fig. 11 les valeurs de  $Q''(H)$  mesurées sur les échantil-

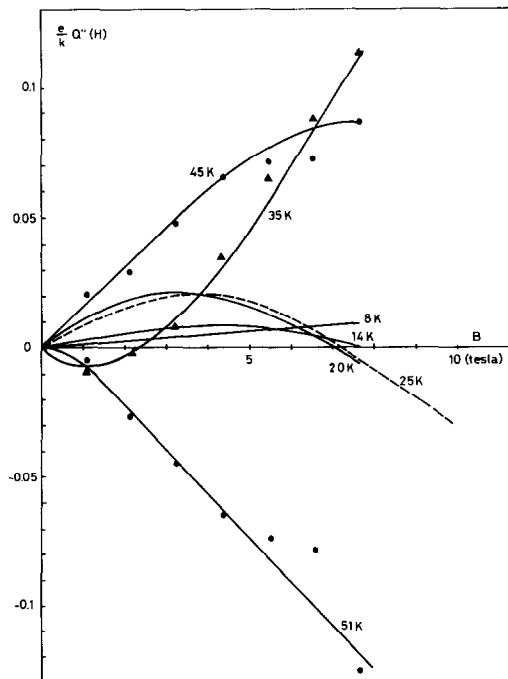


FIG. 9. Echantillon 5: coefficient de Nernst longitudinal sans dimension entre 8 et 51 K.

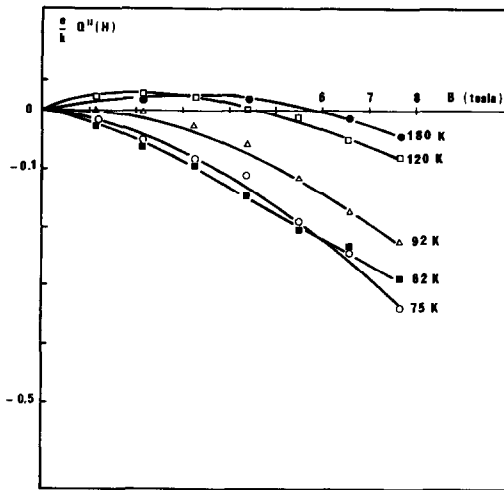


FIG. 10. Echantillon 5: coefficient de Nernst longitudinal sans dimension.

lons 5 et 7 sous l'induction maximale  $B = 7,5$  T. Ce coefficient est négatif au-dessus de 50 K pour les deux composés. Sa valeur absolue reste faible entre 100 et 300 K et présente un maximum à 75 K. L'apparition, pour l'échantillon 7, d'un large pic négatif vers 40 K témoigne, comme nous l'avons montré, de l'influence prépondérante de la diffusion des porteurs sur les phénomènes thermoélectriques. Dans le cas de l'échantillon 5 l'inversion du signe, vers 47 K, laisse entrevoir la complexité des mécanismes de transport aux basses températures. Pour ce composé, les valeurs portées sur la figure à 20 et 25 K sont approximatives, le signe de  $Q''(H)$  s'inversant aux champs forts.

### Interprétation des mesures d'effet Nernst

#### (1) Interprétation du signe négatif de $Q''(H)$

Rodot (7) et Tsidil'kovskii (6) ont montré la sensibilité particulière des effets magnétothermoélectriques vis-à-vis des mécanismes de diffusion des porteurs. Ces auteurs font tous deux l'hypothèse de l'ex-

istence d'un temps de relaxation des porteurs et d'un coefficient de diffusion  $r$ .

Dans le cas où les porteurs sont des polarons, leur mobilité est très faible, ce qui correspond à un libre parcours moyen du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Dans ces conditions, il n'est pas possible de définir un temps de relaxation. Fröhlich et Sewell (12) ont montré que les porteurs qui présentent des mobilités très faibles peuvent être caractérisés par des libres parcours moyens normaux à condition de leur affecter une masse effective importante, c'est-à-dire de considérer qu'ils se déplacent dans des bandes étroites. Dans le cas des polarons, l'effet Nernst longitudinal n'a pas reçu, à notre connaissance, de traitement théorique (13, 14).

Afin de préciser les interactions des polarons avec le réseau, Tsidil'kovskii (6) définit un coefficient de diffusion en se plaçant soit très au-dessous, soit très au-dessus de  $\theta_0$ , température caractéristique pour les phonons optiques, généralement de l'ordre de quelques centaines de Kelvins. Il indique pour  $r$  des valeurs positives ou nulles.

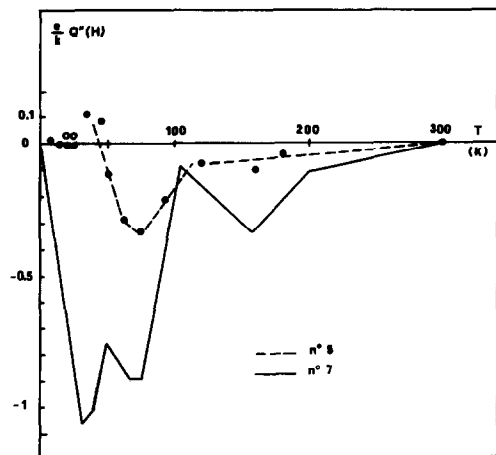


FIG. 11. Coefficient de Nernst longitudinal sous 7,5 T. Comparaison des échantillons 5 et 7. Pour l'échantillon 5, on a porté également, à 20 et 25 K, les valeurs mesurées sous 4 T (○).

Nos mesures se situent en fait entre ces deux domaines extrêmes et nous ne pouvons pas utiliser cette théorie pour définir une valeur précise de  $r$ . Toutefois, Tsidil'kovskii montre qu'un coefficient de diffusion positif accompagne toujours un coefficient  $Q''(H)$  négatif (6), ce qui coïncide avec nos résultats.

Austin et Mott (15) estiment qu'aux basses températures le polaron se comporte comme une particule lourde dont le temps de relaxation est déterminé par la diffusion sur les phonons optiques ou les impuretés. Ces mécanismes impliquent pour  $r$  un signe positif, ce qui est conforme à nos observations.

## (2) Hypothèse du phonon-drag

Lors d'une mesure d'effet thermoélectrique, l'établissement d'un gradient de température au sein de l'échantillon s'accompagne d'un déséquilibre des phonons. Ceux-ci se propagent vers l'extrémité la plus froide et, lorsque les interactions sont fortes, ils entraînent les porteurs avec eux (16). Dans ce cas, le PTE se compose d'un terme électronique et d'un terme dû au phonon-drag (17-19):

$$S = S_{\text{el}} + S_{\text{ph}}$$

Le phonon-drag peut produire, aux basses températures, une augmentation du PTE atteignant  $\frac{1}{3} \cdot k/e$ , quelle que soit la dégénérescence des porteurs. C'est tout à fait la hauteur du pic que nous observons sur la courbe  $S = f(T)$  de l'échantillon 7. De la même façon, le coefficient  $Q''(H)$  s'écrit

$$Q''(H) = Q''_{\text{el}} + Q''_{\text{ph}}$$

L'effet Nernst longitudinal, plus sensible que l'effet Nernst transversal aux mécanismes de diffusion des porteurs, a permis à Kriger et col. (18) de calculer le coefficient de diffusion  $r$  entre 100 et 300 K, dans des composés présentant un phonon-drag important. La valeur trouvée, positive, comprise entre 1 et 1,5 à  $T = 100$  K, dimi-

nue régulièrement pour s'annuler vers 300 K. Nous ne pouvons malheureusement pas, sur nos composés, effectuer des calculs aussi précis car nous ne connaissons ni la mobilité, ni la concentration des porteurs. Nous constatons toutefois que les résultats de ces auteurs sont proches des nôtres. En effet, les valeurs d'effet Nernst que nous observons, fortement négatives aux basses températures et qui se réduisent progressivement en valeur absolue pour s'annuler à l'ambiante, correspondent tout à fait à un coefficient  $r$  positif qui diminue lorsque la température augmente.

Plusieurs auteurs (18, 20) attribuent au phonon-drag des valeurs qui correspondent bien au pic rencontré sur la courbe du PTE de l'échantillon 7. L'effet Nernst longitudinal que nous observons peut donc correspondre au terme  $Q''_{\text{ph}}$ . La forte valeur absolue de ce terme, dans notre composé, implique que les porteurs ne constituent pas un gaz dégénéré de petits polarons (7); nous l'attribuons à la masse apparente élevée des porteurs (21). Cette observation renforce notre hypothèse de conduction par des polarons se déplaçant dans une bande étroite.

## (3) Hypothèse des polarons magnétiques

(a) *Interactions magnétiques dans  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$ .* Dans  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$  stoechiométrique, les orbitales  $t_{2g}$  des ions chrome, dirigées à l'écart des anions, permettent des échanges directs Cr-Cr qui sont à l'origine de l'antiferromagnétisme observé (22). Ce type d'interaction peut se produire le long de l'axe  $c$  ou dans les plans (0 0.1) (23).

L'introduction d'atomes de chrome supplémentaires, répartis au hasard dans le cas d'un échantillon refroidi brutalement, modifie l'organisation magnétique du cristal. Les électrons  $e_g$  supplémentaires, dont les orbitales sont dirigées vers les anions, favorisent les interactions de superéchange Cr-Se-Cr à caractère ferromagnétique. Ainsi l'électron  $e_g$ , que nous considérons



comme le porteur de charge, crée au sein du réseau antiferromagnétique une distorsion de l'arrangement des spins. Un tel phénomène, décrit par De Gennes dans les composés à valence mixte (24), conduit à la configuration de spin renversé ou "canted spin." La présence d'un grand nombre d'électrons  $e_g$  entraîne la formation de groupements ferromagnétiques entourés de régions antiferromagnétiques. L'apparition des liaisons ferromagnétiques permet aux porteurs de sauter entre les ions voisins, de spins parallèles. Ainsi, le porteur participe à la liaison et l'échange ferromagnétique est stabilisé: c'est le double-échange (23, 24) dont l'effet est sensible au-dessous de la température d'ordre magnétique.

Dans le cas de  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$ , nous devons prendre en compte un tel mécanisme jusqu'à 43 K, température de Néel de ce composé (11). L'existence de canted spins dans  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$  a été établie par Yuzuri et Segi (25). Selon Goodenough, qui décrit ce mécanisme (23), les interactions magnétiques peuvent être responsables de distorsions cristallographiques au-dessous de la température d'ordre magnétique.

(b) *Relation entre interactions magnétiques et propriétés de transport.* Le porteur, qui se trouve à l'origine des fluctuations locales de l'ordre magnétique, est à son tour piégé par ces dernières. C'est l'état d'impureté magnétique ou "magnetic impurity state" (26, 27). Accompagné de la distorsion du réseau magnétique, le porteur se déplace par sauts peu nombreux (24), ce qui correspond à une grosse masse ou à une faible mobilité. Il s'agit d'un polaron magnétique, c'est-à-dire d'un porteur entouré d'un groupement ferromagnétique (28). D'après Belov et col. (29) cet ordre à courte distance, entourant le porteur, peut subsister même lorsque l'ordre magnétique à grande distance est détruit par élévation de la température. L'application d'un champ  $\mathbf{H}$ , qui tend à aligner les spins, détruit le caractère magnétique du polaron.

Les interactions entre le porteur et le réseau sont ainsi profondément modifiées.

Dans le cas de l'échantillon 7, l'existence de polarons magnétiques permet d'expliquer le pic observé sur la courbe  $S = f(T)$ , à une température très proche de  $T_N$ . L'application d'un champ  $H$ , détruisant le polaron magnétique, entraîne la disparition du pic. Les hypothèses que nous venons de formuler (phonon-drag ou polarons magnétiques) permettent toutes deux d'interpréter les propriétés magnétothermoélectriques de notre composé aux basses températures. Le voisinage entre la température de Néel de  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$  et la température du maximum observé sur la courbe  $S = f(T)$  laisse toutefois supposer que les interactions magnétiques jouent le rôle dominant.

### Mécanismes de conduction

#### (1) *Etude de la transition: localisation d'Anderson dans les composés $\text{Cr}_{2+x}\text{Se}_3$*

Dans les composés  $\text{Cr}_{2+x}\text{Se}_3$ , les ions  $\text{Cr}^{2+}$  possèdent un électron supplémentaire dont l'orbitale, à symétrie  $e_g$ , est dirigée vers les atomes de sélénium (30). Lorsqu'un électron est situé sur une orbitale  $e_g$ , antiliante, l'interaction électrostatique entre sélénium et chrome est écrantée. La liaison correspondante est affaiblie et la distance entre le cation et l'anion augmente. La présence de cet électron peut donc avoir deux conséquences: une distorsion de l'entourage octaédrique du cation par effet Jahn-Teller (30-32) et une modification des propriétés de transport. Selon Goodenough (23), la distorsion Jahn-Teller est liée à la localisation de l'électron  $e_g$  et à l'ionicité de la liaison. Cette hypothèse met bien en évidence l'interaction entre l'ordre du réseau et les propriétés de transport.

Nous pensons que l'origine de la transition réside dans la dispersion des paramètres, d'une maille à l'autre, sous l'influence

des atomes de chrome supplémentaires. La trempe à l'eau accroît le désordre. Une telle hypothèse est étayée par l'aspect des diagrammes de poudre. Ainsi, dans les composés non-stoechiométriques, un refroidissement brutal empêche partiellement la mise en ordre des lacunes et engendre, au sein du cristal, une variation aléatoire de l'énergie potentielle. On se trouve dans les conditions de la localisation d'Anderson (33, 34) qui piège les électrons  $e_g$ . Le modèle d'Anderson a été appliqué par d'autres auteurs aux sulfures  $\text{Cr}_{2+x}\text{S}_3$  (35, 36), qui présentent la même structure que les séléniures correspondants.

Dans nos composés, les porteurs, qui sont les électrons  $e_g$ , piégés par le désordre du réseau, engendrent une déformation locale et se déplacent avec elle. La conduction s'effectue donc dans une bande de petits polarons située au-dessus des niveaux  $t_{2g}$  et de la bande de valence à caractère anionique. Les mesures de PTE sous champ infini, sur l'échantillon 7 en particulier, confirment nos hypothèses. En effet, dans le cas d'une conduction par polarons, Cutler et Mott (34) énoncent le critère suivant: le PTE est proportionnel à la tempéra-

ture. Il est défini par

$$S = \frac{\pi^2 k}{3 e} \left( kT \frac{d \ln \sigma_0}{dE} - \frac{dW_D}{dE} \right).$$

Cette formule, valable aux basses températures ( $kT \ll W_D$ ), doit être remplacée, aux températures plus élevées, par la formule de Heikes:

$$S = -\frac{k}{e} \ln \left( \frac{1-s}{s} - \frac{\bar{S}_R}{k} \right)$$

qui conduit à un PTE indépendant de la température. La variation de  $S$  en fonction de  $T$  permet donc de distinguer conduction par polarons et conduction activée. Dans ce dernier cas, en effet, le PTE diminue lorsque la température augmente (1, 3):

$$S = \frac{k}{e} \left( \frac{\mu}{kT} + \left( r + \frac{5}{2} \right) \right).$$

Le critère de Cutler et Mott a été appliqué récemment au composé semiconducteur  $\text{Na}_{0,34}\text{Cr}_{1,15}\text{Se}_2$ , dans lequel les atomes de chrome, situés sur des sites octaédriques, présentent, d'après Tigchelaar et col. (37), deux états d'oxydation,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{4+}$ . Le PTE sous champ nul est proportionnel à

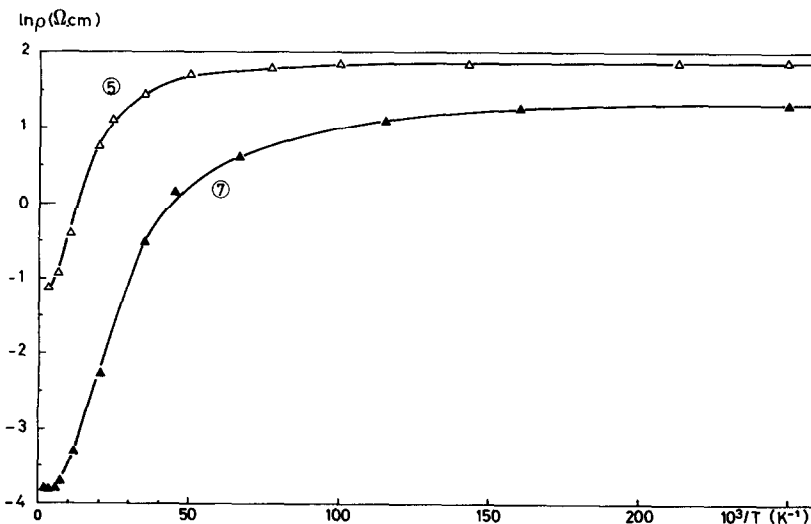


FIG. 12. Variation, avec la température, de la résistivité des échantillons 5 et 7.

la température, entre 0 et 300 K. Ces auteurs concluent à la localisation des porteurs sous l'influence du désordre des ions sodium et des ions chrome supplémentaires qui viennent s'intercaler entre les couches de composition  $\text{CrSe}_2$ . Dans ce composé contenant du sodium comme dans les semi-conducteurs de la famille  $\text{Cr}_{2+\epsilon}\text{Se}_3$  l'énergie d'activation diminue avec la température, ce qui confirme l'hypothèse d'une conduction par petits polarons ou, plus précisément, par "variable range hopping." Enfin, dans  $\text{Na}_{0,34}\text{Cr}_{1,15}\text{Se}_2$  comme dans notre échantillon 7, la résistivité, qui reste faible même aux basses températures, diminue entre 0 et 200 K puis augmente légèrement au-delà (Fig. 12).

## (2) Schémas de bandes des composés $\text{Cr}_{2+\epsilon}\text{Se}_3$

(a) *Semiconducteurs de type n.* Pour les composés semiconducteurs de type  $n$ , nous proposons un schéma (Fig. 13) dans lequel l'énergie de Fermi est située au-dessous de  $E_c$ , seuil de mobilité (mobility edge). Les courbes de résistivité obtenues avec les échantillons 5 et 7 (Fig. 12) sont tout à fait conformes aux prévisions théoriques de plusieurs auteurs (31, 38, 39).

Sur l'échantillon 7 nous avons constaté l'apparition, au-dessus de 180 K, d'une conductivité légèrement métallique. Une telle transition, déjà observée sur un composé proche des nôtres (37), se produit

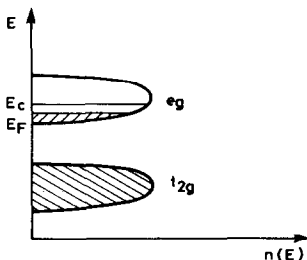


FIG. 13. Composés semiconducteurs de type  $n$ : densité d'états en fonction de l'énergie.  $E_c$  est le seuil de mobilité (mobility edge).

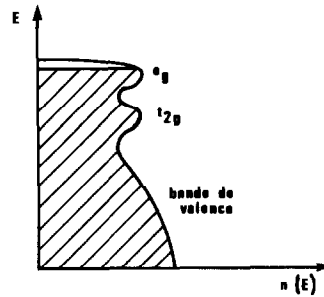


FIG. 14. Composés métalliques de type  $p$ : densité d'états en fonction de l'énergie.

lorsque le niveau de Fermi dépasse la limite  $E_c$  et que les électrons peuvent se déplacer dans la bande étroite. Ce comportement a été prévu par Cutler et Mott (34) dans les systèmes désordonnés.

(b) *Composés métalliques de type p.* Dans les composés métalliques de type  $p$ , obtenus à l'issue d'un refroidissement lent, la covalence est responsable du rapprochement des niveaux  $e_g$  et  $t_{2g}$  qui peuvent même interférer avec la bande de valence (Fig. 14). Le traitement thermique permet l'établissement de l'ordre lacunaire et les porteurs ne sont pas localisés: ce sont des trous qui se déplacent dans le haut d'une bande pleine. Nous expliquons ainsi le caractère métallique de ces composés et le signe positif du coefficient Seebeck. Nous rendons compte également de la forte valeur absolue du PTE et de l'absence d'effet Nernst longitudinal: ces deux caractéristiques sont liées à la très faible mobilité de porteurs qui se déplacent en bordure de bande.

(c) *Semiconducteur de type p (cas de l'échantillon 5 aux basses températures).* L'existence d'un PTE positif au-dessous de 28 K sur l'échantillon semiconducteur n° 5, alors que la courbe  $\rho(T)$  ne présente pas la moindre anomalie (Fig. 12), montre que dans la famille  $\text{Cr}_{2+\epsilon}\text{Se}_3$  le passage type  $p$ -type  $n$  peut être progressif et qu'il n'engendre pas nécessairement la transition métal-semiconducteur.

Nous pensons que le changement, aux basses températures, du signe de  $Q''(H)$  s'explique par l'apparition d'un second type de porteurs. D'après plusieurs auteurs (6, 7, 40), la présence simultanée d'électrons et de trous est à l'origine, dans l'expression du coefficient  $Q''(H)$ , d'un terme "ambipolaire" plus important que les termes caractérisant les deux types de porteurs. Son signe ne dépend pas de  $r$  mais du rapport des conductivités des électrons et des trous. Nous expliquons ainsi, au-dessous de 47 K, le signe positif de  $Q''(H)$  confirmé par le changement du signe de l'effet Seebeck observé sur cet échantillon à 28 K. Nous avons remarqué enfin que la trempe à l'eau de l'échantillon 5, moins effective que celle des autres composés semiconducteurs, conduit à un caractère moins ionique que pour l'échantillon 7. La covalence rapproche alors les bandes  $e_g$  et  $t_{2g}$  (Fig. 15). On est ainsi en présence de deux types de porteurs. Les petits polarons, qui se déplacent dans la bande  $e_g$ , sont responsables de la composante négative du PTE. L'activation d'électrons sur les niveaux liés de la bande  $e_g$  fait apparaître dans la bande  $t_{2g}$  des trous responsables de la composante positive qui l'emporte au-dessous de 28 K.

### Conclusion

Nos études thermoélectriques sous champ magnétique permettent de préciser

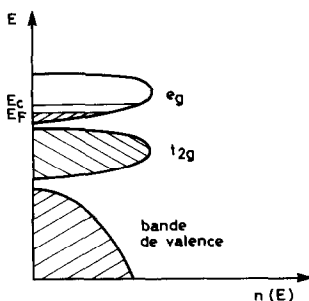


FIG. 15. Echantillon 5 aux basses températures: densité d'états en fonction de l'énergie.

la nature des mécanismes de transport dans la famille de composés  $\text{Cr}_{2+x}\text{Se}_3$  où nous avons mis en évidence, lors de travaux antérieurs (1, 3), une transition métal-semiconducteur.

Pour le composé semiconducteur de type  $n$  entre 5 et 300 K (échantillon 7), nous proposons un mécanisme de conduction par polarons. En effet, la diminution régulière de l'énergie d'activation lorsque  $T$  décroît, la variation quasi linéaire du PTE à saturation  $S(\infty)$  en fonction de  $T$  ainsi que le signe négatif, à toutes températures, du coefficient de Nernst longitudinal  $Q''(H)$ , constituent trois indices significatifs en faveur d'une conduction par sauts. Dans ce type d'échantillon, soumis à une trempe effective à l'issue du traitement thermique de préparation, les électrons, qui sautent entre les cations  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{2+}$  subissent, sous l'effet du désordre lacunaire, une "localisation d'Anderson."

Pour ce même échantillon, la valeur absolue élevée de  $Q''(H)$  aux basses températures pourrait être attribuée à l'existence de phonon-drag. Nous pensons toutefois que le voisinage de la température du maximum de l'effet Nernst et de la température de Néel témoigne de la présence de polarons magnétiques. Les porteurs sont des électrons entourés d'un groupement ferromagnétique. Une telle hypothèse explique la présence d'un pic au voisinage de  $T_N$  sur la courbe d'effet Seebeck  $S_0 = f(T)$ . L'application d'un champ  $H$  détruit le caractère magnétique du polaron et provoque la disparition du pic sur la courbe  $S(\infty) = f(T)$ .

Avec le composé semiconducteur de type  $p$  (échantillon 5 aux basses températures), les changements de signe de l'effet Seebeck et de l'effet Nernst s'expliquent par la présence simultanée de deux types de porteurs. Dans l'expression de  $Q''(H)$  apparaît un terme ambipolaire dont la contribution est importante aux basses températures.

Pour les composés métalliques de type  $p$

nous proposons un mécanisme de conduction par trous de faible mobilité se déplaçant dans le haut de la bande de valence. Dans ce type de composé, la délocalisation des porteurs s'explique par l'existence d'un bon état d'ordre lacunaire, lié au refroidissement lent en fin de préparation. Cet ordre favorise l'apparition de liaisons à caractère covalent qui entraînent le chevauchement des niveaux  $e_g$  et  $t_{2g}$  avec la bande de valence. Un tel schéma permet d'interpréter la variation de la résistivité  $\rho$  en fonction de la température, le signe et la valeur relativement élevée du PTE, ainsi que l'absence d'effet Nernst longitudinal [ $Q'(H) = 0$ ].

Notre étude montre enfin que le caractère métallique ou semiconducteur des composés  $\text{Cr}_{2+\varepsilon}\text{Se}_3$  est étroitement lié au degré d'ordre lacunaire et ne dépend pas directement de la valeur  $\varepsilon$  de l'excès de chrome ou du type ( $2c'$  ou  $3c'$ ) de la surstructure lacunaire. Une preuve en est encore fournie par l'échantillon 5, semiconducteur, qui devient de type  $p$  au-dessous de 28 K. Dans ce cas la trempe n'a pas été vraiment effective. L'ordre des ions chrome et des lacunes est alors meilleur que dans l'échantillon 7, ce qui permet la coexistence des deux mécanismes de conduction.

## Références

1. D. BABOT, G. PEIX, ET M. CHEVRETON, *J. Phys. Colloq. (Auteurs, Fr.)* C4, supplément au n° 10, 37, 111 (1976).
2. G. PEIX, thèse, Lyon (1982).
3. G. PEIX, thèse de Docteur-Ingénieur, Lyon (1976).
4. G. PEIX, D. BABOT, ET M. CHEVRETON, *J. Solid State Chem.* 55, 200 (1984).
5. G. PEIX, D. BABOT, ET M. CHEVRETON, *J. Solid State Chem.* 36, 161 (1981).
6. I. M. TSIDIL'KOVSKII, "Thermomagnetic Effects in Semiconductors," Infosearch Ltd, London (1962).
7. M. RODOT, *Ann. Phys.* 5, 1085 (1960).
8. SHENG SAN LI ET T. A. RABSON, *Solid State Electron.* 13, 153 (1970).
9. A. VON MIDDENDORFF ET G. LANDWEHR, *Solid State Commun.* 11, 203 (1972).
10. A. JEDRZEJCZAK ET T. DIETL, *Phys. Status Solidi B* 76, 737 (1976).
11. M. YUZURI, *J. Phys. Soc. Jpn.* 35, 1252 (1973).
12. H. FRÖHLICH ET G. L. SEWELL, *Proc. Phys. Soc.* 74, 643 (1959).
13. D. EMIN, in "Linear and Non-linear Electron Transport in Solids" (J. T. Devreese and V. E. Van Doren, Eds.), Plenum, New York (1976).
14. D. EMIN, *J. Phys. Colloq.* C5, supplément au n° 6, 41, 277 (1980).
15. I. G. AUSTIN ET N. F. MOTT, *Adv. Phys.* 18, 41 (1969).
16. H. J. GOLDSMID, "Thermoelectric Refrigeration." Temple Press, London (1964).
17. M. S. BRESLER ET N. A. RED'KO, *Sov. Phys. JETP (Engl. Transl.)* 35, 973 (1972).
18. E. D. KRIGER, A. F. KRAVCHENKO, B. V. MOROZOV, V. G. POLOVINKIN, ET E. M. SKOK, *Phys. Status Solidi A* 13, 389 (1972).
19. S. KUBALKOVA, *Phys. Status Solidi B* 50, 111 (1972).
20. A. JEDRZEJCZAK ET T. DIETL, *Phys. Status Solidi B* 76, 737 (1976).
21. K. TAKITA ET G. LANDWEHR, *Phys. Status Solidi B* 106, 259 (1981).
22. J. B. GOODENOUGH, "Magnetism and the Chemical Bond," Interscience, New York (1966).
23. J. B. GOODENOUGH, *Colloque Int. C.N.R.S.* n° 157, Orsay 1965, p. 263 (1967).
24. P. G. DE GENNES, *Phys. Rev.* 118, 1 (1960).
25. M. YUZURI ET K. SEGI, *Physica B + C (Amsterdam)* 86-88 B, 891 (1977).
26. T. KASUYA ET A. YANASE, *Rev. Mod. Phys.* 40, 4 (1968).
27. Y. SHAPIRA, S. FONER, ET N. F. OLIVEIRA, *Phys. Rev. B* 10, 4765 (1974).
28. Z. ZINAMON ET N. F. MOTT, *Philos. Mag.* 21, 881 (1970).
29. K. P. BELOV, L. I. KOROLEVA, M. A. SHALIMOVA, V. T. KALINNIKOV, T. G. AMINOV, ET G. G. SHABUNINA, *Sov. Phys. Solid State* 17, 2086 (1975).
30. L. E. ORGEL, "Chimie des métaux de transition. Théorie du champ des ligandes," Dunod, Paris (1964).
31. N. F. MOTT, "Metal-Insulator Transitions," Taylor & Francis, London (1974).
32. J. B. GOODENOUGH, "Les oxydes des métaux de transition," Gauthier-Villars, Paris (1973).
33. P. W. ANDERSON, *Phys. Rev.* 109, 1492 (1958).
34. C. CUTLER ET N. F. MOTT, *Phys. Rev.* 181, 1336 (1969).

35. T. SUGIURA ET Y. MASUDA, *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 1254 (1973).
36. K. IWAHASHI, T. SUGIURA, ET Y. MASUDA, *J. Phys. Soc. Jpn.* **39**, 647 (1975).
37. D. TIGCHELAAR, R. J. HAANGE, G. A. WIEGERS, ET C. F. VAN BRUGGEN, *Mater. Res. Bull.* **16**, 729 (1981).
38. H. BÖTTGER ET V. V. BRYSKIN, *Phys. Status Solidi B* **78**, 9 (1976).
39. H. BÖTTGER ET V. V. BRYSKIN, *Phys. Status Solidi B* **78**, 415 (1976).
40. K. I. AMIRKhanov, D. K. AMIRKhanova, ET R. S. ZUBAÏREV, *Sov. Phys. Semicond. (Engl. Transl.)* **12**, 957 (1978).