

## Propriétés Electriques des Composés $MMo_2S_4$ ( $M = V, Cr, Fe, Co$ ) Enregistrement du Pouvoir Thermoelectrique entre 90 et 350°K

J. P. TROADEC, D. BIDEAU, J. L. MEURY, ET DANG TRAN QUAN

*Université de Rennes, U. E. R. "Structure et Propriétés de la Matière", Groupe d'Electronique et de Physique des Matériaux, Avenue du Général Leclerc, 35000 Rennes, France*

Received February 25, 1975; in revised form May 28, 1975

Des mesures de pouvoir thermoélectrique ont été effectuées sur les composés  $MMo_2S_4$  ( $M = V, Cr, Fe, Co$ ) entre 90 et 350°K. Un dispositif permettant un enregistrement automatique du pouvoir thermoélectrique a été conçu et réalisé à cet effet. Un changement de pente a été observé au passage par la température de Néel. Les résultats ont été comparés à ceux précédemment obtenus concernant les variations de la résistivité et de la susceptibilité magnétique.

### Introduction

Dans une récente publication (1), nous avons présenté les résultats des mesures de susceptibilité magnétique et de résistivité électrique d'échantillons du type  $MMo_2S_4$  ( $M = V, Cr, Fe, Co$ ). Cristallisant dans le système monoclinique, ces composés possèdent une structure en couches et sont en outre caractérisés par la présence de chaînes dimérisées de molybdène se développant parallèlement à l'axe  $b$  (2).

Un caractère semiconducteur a été observé pour l'ensemble de ces composés. L'élément  $M$ , entièrement responsable des propriétés magnétiques, joue également un rôle prépondérant dans le comportement électrique, ce que mettent en évidence les mesures de résistivité en fonction de la concentration, et la corrélation entre les courbes de résistivité et de susceptibilité magnétique. Des mesures effectuées sur des monocristaux ont montré que les chaînes de molybdène sont susceptibles de provoquer une conduction par "sauts" d'un dimère à l'autre.

Dans le cadre de cette étude, nous avons été amenés à effectuer des mesures de pouvoir thermoélectrique. A cet effet Troadec a mis

au point un dispositif de mesure permettant un enregistrement automatique du P.T.E. en fonction de la température dans le domaine 90-670°K. La description détaillée de ce dispositif fait l'objet d'une autre publication (3).

Nous nous contentons dans ce texte, de donner son schéma de principe (Fig. 1) et de décrire la cellule de mesure.

### Appareillage

Deux thermocouples cuivre-constantan,  $Th_1$  et  $Th_2$ , appliqués contre les milieux des deux faces de l'échantillon étudié mesurent les températures  $T_1$  et  $T_2$ ; les tensions qu'ils délivrent sont reliées, alternativement, à l'entrée d'un amplificateur, par l'intermédiaire d'un commutateur analogique; un générateur de fonction jouant le rôle de linéariseur corrige ensuite la non-linéarité de la caractéristique des thermocouples; à la sortie de ce générateur, on dispose alors de deux tensions proportionnelles aux températures  $T_1$  et  $T_2$ . Un simple filtrage permet ensuite d'obtenir la température moyenne  $T$ , tandis que le signal de gradient est isolé par un condensateur et appliqué à un étage redresseur qui délivre

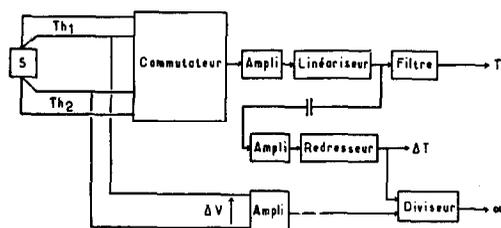


Fig. 1. Dispositif automatique d'enregistrement du pouvoir thermoélectrique.

une tension continue proportionnelle au gradient  $\Delta T$ . Les fils de cuivre des thermocouples sont utilisés comme intermédiaires dans la mesure de la tension thermoélectrique  $\Delta V$ . Un diviseur analogique permet d'obtenir une tension  $\alpha$  proportionnelle au P.T.E.  $\Delta V/\Delta T$  de l'échantillon par rapport au cuivre.

La cellule de mesure (Fig. 2) se compose de deux électrodes de laiton 1. Le chauffage

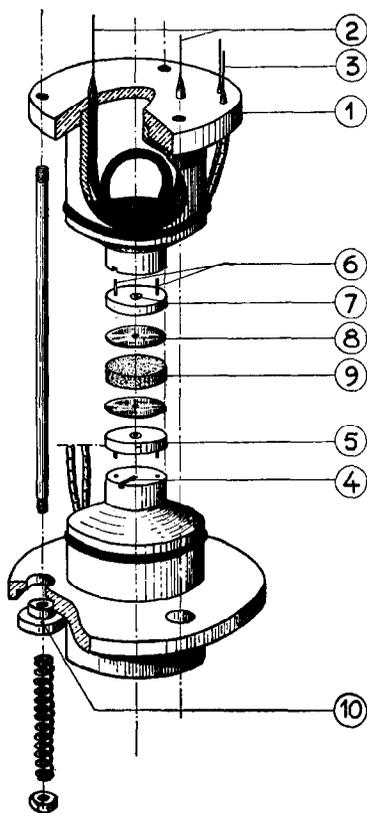


Fig. 2. Cellule de mesure.

de chaque électrode est assuré par deux enroulements différents, formés de fil de thermocoax; le premier 2, long de 20 cm, placé dans une cavité creusée à l'intérieur de l'électrode, sert à la remontée en température de l'échantillon (les enroulements 2 des deux électrodes sont alimentés en série); le second 3, long de 10 cm, entoure l'électrode et sert au contrôle du gradient aux bornes de l'échantillon.

Une rainure 4 est prévue pour le passage des fils de thermocouple, maintenus en place par une rondelle de laiton 5 d'un millimètre d'épaisseur; cette rondelle s'emboîte dans l'électrode par l'intermédiaire de deux ergots 6; un orifice au centre de la rondelle permet la mise en contact de la pointe du thermocouple avec l'échantillon qui se trouve isolé électriquement de l'électrode par une perle de verre 7 et une plaque de mica 8. Trois ressorts, guidés par trois tiges de laiton disposées à 120 degrés, maintiennent l'échantillon 9 entre les deux électrodes qui sont isolées électriquement l'une de l'autre par trois passages de stéatite 10.

La cellule est placée dans une enceinte de Pyrex que l'on peut plonger dans un dewar d'azote liquide.

Les échantillons sont en forme de pastilles cylindriques de poudres comprimées de 10 mm de diamètre et de l'ordre de 1 mm d'épaisseur. Les mesures sont faites dans la direction de la pression de pastillage et en remontée de température, de l'ordre de 1 degré par minute. Le gradient entre les deux faces de l'échantillon est d'environ 5° et est indépendant de la température.

Ce nouveau dispositif a été testé avec succès sur des échantillons de P.T.E. connu. Sur la Fig. 3, la courbe "a" représente notre enregistrement du P.T.E. du Nickel par rapport au cuivre; la courbe "b" représente les résultats obtenus à partir des valeurs de Caskey (4) et de Nystrom (5). L'accord entre ces deux courbes est excellent; l'écart maximal est de  $2 \mu\text{V}/^\circ\text{K}$ .

### Resultats et Discussions

Les composés  $\text{MMo}_2\text{S}_4$  ont été préparés par synthèse directe sous vide à partir de quantités calculées d'éléments constitutifs (1). Le frittage

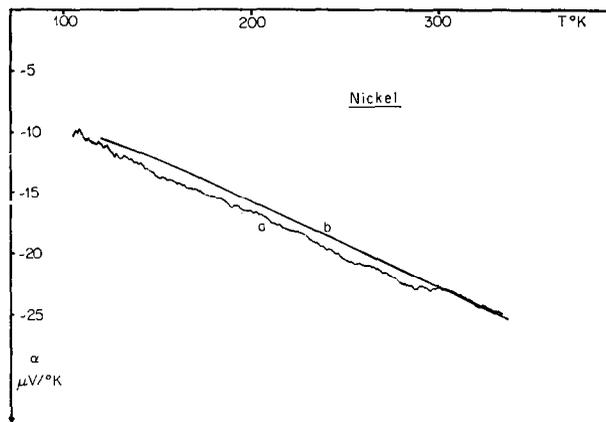


FIG. 3. Variations du pouvoir thermoélectrique du Ni:  $\mu V/^{\circ}K = f(T)$ . a, nos résultats; b, résultats selon Caskey et Nystrom.

est réalisé en portant l'échantillon à  $1100^{\circ}C$  et en le trempant dans l'eau.

La Fig. 4 représente les variations dans la gamme de températures  $200-350^{\circ}$ , du P.T.E. de  $MMo_2S_4$  avec  $M = Fe, Co, V$  et  $Cr$ . L'examen de ces résultats qui sont parfaitement reproductibles et de ceux précédemment obtenus concernant les variations, en fonction de la température, de la résistivité et de la

susceptibilité magnétique ( $I$ ) (Fig. 5) conduit aux remarques suivantes:

— $FeMo_2S_4$  se distingue des autres composés du groupe: sa résistivité et son P.T.E. ( $125 \mu V/^{\circ}K$  à  $300^{\circ}K$ ) sont nettement plus élevés que ceux des autres échantillons. Il est d'autre part le seul à présenter un P.T.E. positif dans tout le domaine de températures; les porteurs majoritaires y sont donc des

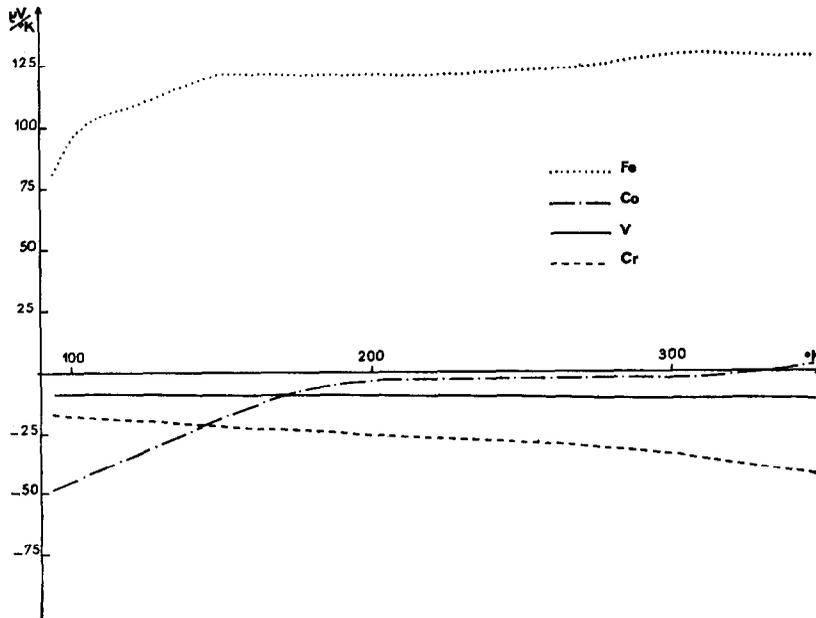


FIG. 4. Variations du pouvoir thermoélectrique des composés  $MMo_2S_4$  ( $M = Fe, Co, V, Cr$ );  $\mu V/^{\circ}K = f(T)$ .

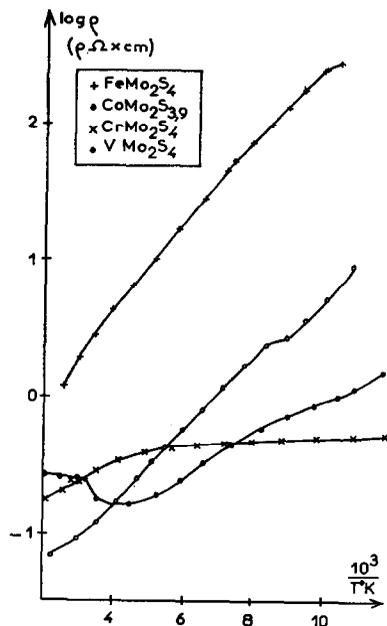


FIG. 5. Variations de la résistivité des composés  $M\text{Mo}_2\text{S}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{V}, \text{Cr}$ );  $\log \rho = f(1/T)$ .

trous. Mais si l'allure de la courbe de résistivité de cet échantillon est celle d'un semi-conducteur classique, les faibles valeurs du P.T.E. semblent caractériser un semiconducteur dégénéré ou un semi-métal.

Il en va de même pour  $\text{CoMo}_2\text{S}_4$  dont le P.T.E. est très faible et sensiblement constant pour les températures supérieures à  $200^\circ\text{K}$ ; on note toutefois un changement de signe aux environs de  $320^\circ\text{K}$ ; aux basses températures les porteurs majoritaires sont des électrons.

—Dans le cas de  $\text{VMo}_2\text{S}_4$  et  $\text{CrMo}_2\text{S}_4$ , le P.T.E. est négatif. Pour ces deux composés les mesures de P.T.E. confirment le caractère semiconducteur dégénéré que tendaient à montrer les courbes de résistivité.

D'autre part les mesures de susceptibilité magnétique ( $I$ ) ont montré un comportement

antiferromagnétique des échantillons  $\text{FeMo}_2\text{S}_4$  et  $\text{CoMo}_2\text{S}_4$  à basse température. Au passage par la température de Néel ( $T_N \sim 130^\circ\text{K}$  pour  $M = \text{Fe}$  =  $T_N \sim 195^\circ\text{K}$  pour  $M = \text{Co}$ ), les courbes de résistivité accusent une légère cassure: on observe un changement de pente important dans les courbes de P.T.E. à cette température.

Signalons que les résultats concernant les variations du P.T.E. et de la résistivité ont été obtenus sur les mêmes échantillons

Les résultats des mesures de P.T.E. et de résistivité laissent supposer que plusieurs mécanismes différents interviennent dans les phénomènes de transport des échantillons  $M\text{Mo}_2\text{S}_4$ .

Afin de préciser les mécanismes en présence, nous nous proposons d'effectuer des mesures, tant en résistivité qu'en P.T.E. sur des échantillons obtenus à partir d'éléments constitutifs d'une très grande pureté, d'étudier les variations du P.T.E. et de la résistivité en fonction de la composition du produit et d'étendre ces mesures essentiellement vers des basses températures car nos échantillons sont instables au-dessus de  $500^\circ\text{K}$ . La méthode de mesure du P.T.E. de Conan (6) (mesure point par point) nous permettra également d'affiner les résultats au voisinage des points singuliers. Enfin des mesures d'effet Hall sont en cours.

## Bibliographie

1. R. CHEVREL, M. SERGENT, J. L. MEURY, DANG TRAN QUAN, ET Y. COLIN, *J. Solid State Chem.* **10**, 260 (1974).
2. J. GUILLEVIC, J. Y. MAROUILLE, ET D. GRANDJEAN, *Acta Crystallogr.* **B30**, 111 (1974).
3. J. P. TROADEC, publication en préparation.
4. G. R. CASKEY, D. J. SELLMYER, ET L. G. RUPIN, *Rev. Sci. Instr.* **40**, 1280 (1969).
5. J. NYSTROM, *Arkiv. för Matematik, Astronomi och fysik* **34A**, 27 (1947).
6. A. CONAN, G. GOUREAUX, ET M. ZOATER, *Rev. Phys. Appl.* **6**, 383 (1971).