

Etude du pouvoir thermoélectrique des composés $\text{Cr}_3\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 4$)

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

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

Received November 24, 1979; in revised form March 6, 1980

On étudie le pouvoir thermoélectrique (PTE) de neuf échantillons polycristallins de la série $\text{Cr}_3\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$ ($x = 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4$). La cellule que nous avons construite permet de mesurer le PTE (coefficient Seebeck) avec une précision meilleure que 5%. L'appareillage fonctionne sans surveillance entre 14 et 320 K. Dans cet intervalle, le PTE est négatif pour les composés riches en sélénium. Pour les composés riches en tellure, il est négatif à 320 K et change de signe aux basses températures. Chaque courbe $S = f(T)$ présente une anomalie à une température T_i très voisine de la transition magnétique. Nous interprétons les propriétés de transport des composés riches en sélénium à l'aide d'un mécanisme de conduction par bande étroite. Pour $x \geq 3$, l'apparition, aux basses températures, d'une conduction par trous est liée à l'interaction des niveaux $3d$ avec la bande de valence.

Seebeck coefficient (S) determination has been carried out on nine polycrystalline samples in the $\text{Cr}_3\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$ series ($x = 0; 0.5; 1; 1.5; 2; 2.5; 3; 3.5; 4$). A thermoelectric cell was constructed, which works automatically between 14 and 320 K with a precision better than 5%. For high concentration in selenium, the thermoelectric power remains negative over the whole temperature range. Such is not the case with tellurium-rich compounds where the Seebeck coefficient, negative at 320 K, becomes positive at lower temperatures. Anomalies are observed on the $S = f(T)$ curves at temperatures T_i in the vicinity of the magnetic transitions. Transport properties for selenium-rich compounds are discussed in terms of narrow-band conduction. Hole conduction, which appears for $x \geq 3$ at low temperature, is interpreted as due to an overlapping band conduction between $3d$ levels and the valence band.

Introduction

Des mesures de conductibilité électrique aux basses températures (1, 2) ont révélé des mécanismes de transport complexes dans les composés Cr_3Se_4 et Cr_3Te_4 . Dans la série des composés ternaires $\text{Cr}_3\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$, les mesures de conductibilité, complétées par des études de diffraction de neutrons (2, 3), ont bien montré l'évolution des propriétés physiques depuis Cr_3Se_4

antiferromagnétique jusqu'à Cr_3Te_4 ferromagnétique.

Pour mieux comprendre les mécanismes de conduction dans ces différents composés, nous avons entrepris une étude du pouvoir thermoélectrique aux basses températures. Dans ce but, nous avons réalisé un appareillage de mesure d'effet Seebeck fonctionnant automatiquement entre 13,9 K, température du point triple de l'hydrogène, et l'ambiante (4). Nous pré-

sentons ici l'étude du pouvoir thermoélectrique de neuf composés de cette famille, définis par les valeurs $x = 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4$. Les mesures, effectuées sur des échantillons polycristallins, nous permettent de déterminer le signe des porteurs de charge et de proposer des modèles pour les mécanismes responsables des propriétés de transport.

Techniques expérimentales (4)

1. Préparation des échantillons

Les composés étudiés sont préparés à partir des éléments très purs, mélangés et chauffés à 1000°C dans des tubes de silice scellés, selon une méthode déjà décrite (3). L'homogénéité et la pureté des produits pulvérulents obtenus sont contrôlées par diffraction X en chambre de Guinier. Les poudres sont ensuite comprimées sous 10 kbar dans une matrice en acier inoxydable. Les échantillons parallélépipédiques formés ($3,5 \times 3,5 \times 5$ mm) sont recuits à 1000°C dans les mêmes conditions que les éléments de départ.

2. Cellule de mesure (Fig. 1)

La cellule de mesure, placée au fond d'un cryostat en verre, est en cuivre très pur (OFHC). Elle est constituée d'un lourd cylindre dans lequel est ménagé un logement cylindrique de 44 mm de diamètre et de 143 mm de hauteur et de deux flasques qui ferment le cylindre à chaque extrémité.

Les flasques sont maintenus en place par des vis et l'étanchéité est assurée par des joints d'indium, logés dans des gorges circulaires à section trapézoïdale. Le flasque inférieur porte une queue de refroidissement en laiton qui plonge dans le liquide cryogénique et transmet les frigories à la cellule. Grâce à un enroulement chauffant, bobiné sur cette tige, on peut réguler la température de la cellule à une valeur fixe pendant quelques minutes. Cet enroule-

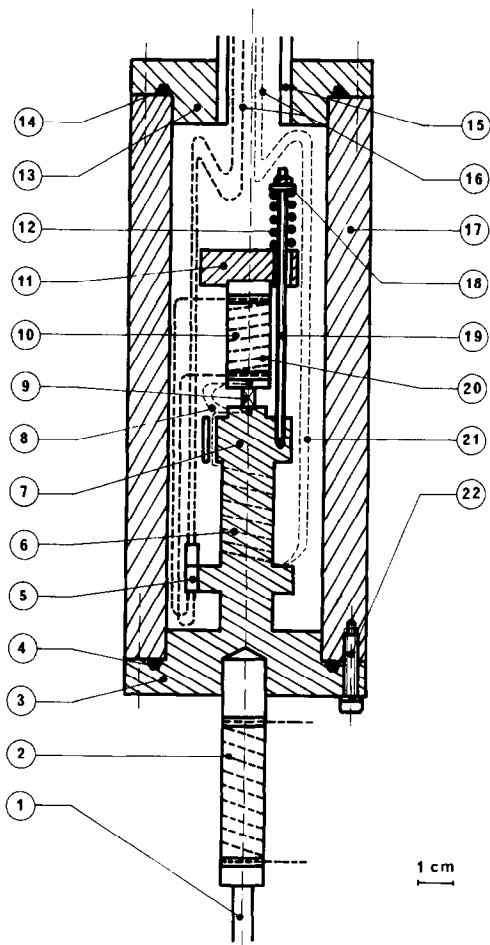


FIG. 1. Cellule de mesure du coefficient Seebeck. (1) queue de refroidissement en laiton; (2) enroulement de chauffage de la cellule; (3) flasque de fermeture inférieure; (4) joint d'indium; (5) connecteur des fils de chauffage de la platine supérieure; (6) fils de mesure collés sur le pied de la platine inférieure; (7) platine inférieure; (8) thermocouple différentiel; (9) échantillon; (10) platine supérieure; (11) support isolant; (12) ressorts de pression (3 ressorts à 120°); (13) flasque de fermeture supérieur; (14) joint d'indium; (15) tube de pompage; (16) fils de mesure du PTE et d'alimentation du micro-four; (17) corps de la cellule; (18, 19) support de la platine supérieure (3 supports à 120°); (20) enroulement chauffant permettant la régulation de ΔT ; (21) fils de mesures; (22) vis de serrage des flasques (6 vis à 60°).

ment permet également, en l'absence de liquide cryogénique, d'obtenir des tempéra-

tures, légèrement supérieures à la température ambiante (jusqu'à 320 K). Le flasque supérieur est traversé par un tube en acier inoxydable brasé à l'argent, qui remonte vers le groupe de pompage. A l'entrée de la pompe, la pression vaut 2×10^{-4} Pa. Le flasque inférieur comporte, à l'intérieur de la cellule, une face plane (platine inférieure) dont la température est celle de la source froide. L'échantillon est plaqué sur cette surface par la platine supérieure constituée par un petit bloc de cuivre de 12 mm de diamètre isolé électriquement et thermiquement de la platine inférieure par un support de Téflon dont le déplacement est guidé par trois tiges en laiton. Ce bloc de cuivre, sur lequel est bobiné un micro-four, constitue la source chaude; il maintient l'échantillon en place par la pression de trois ressorts en acier inoxydable.

Un thermocouple différentiel permet de mesurer et de réguler la différence de température ΔT entre les deux platines (Fig. 2). Les deux soudures de ce thermocouple sont logées dans deux alésages de 1 mm de diamètre et de 7 mm de profondeur; chacune d'elles se trouve au centre de la platine, bien en face de l'échantillon. Une vis de laiton, dans l'axe de la platine supérieure, vient bloquer la soudure chaude, assurant un bon contact électrique et thermique. A la sortie du perçage, les deux fils issus de la soudure chaude, enroulés plusieurs fois sur la platine supérieure et collés à l'aide d'un vernis (General Electric 7031), constituent une "masse thermique."

Dans son alésage, la soudure froide est entourée d'une mince couche de vernis qui assure un bon isolement électrique tout en permettant les échanges de calories. Le contact thermique entre la soudure froide et la paroi du perçage est amélioré par de la graisse à vide ainsi que par une masse thermique semblable à celle de la platine supérieure.

Une différence de température pourrait apparaître aux deux interfaces platine-

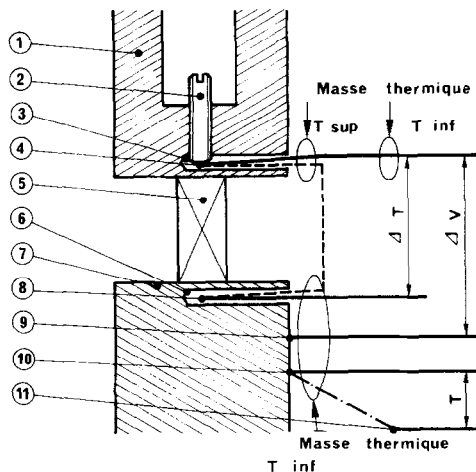


FIG. 2. Dispositif de mesure de températures et de potentiels. (1) platine supérieure; (2) vis de serrage de la soudure chaude du thermocouple différentiel; (3) logement de la soudure chaude; (4) soudure chaude en contact thermique et électrique avec la platine supérieure; (5) échantillon; (6) logement de la soudure froide rempli de graisse à vide; (7) platine inférieure; (8) soudure froide isolée par du vernis; (9) fil de mesure du potentiel de la platine inférieure; (10, 11) thermocouple de mesure de la température de la platine inférieure; (10) soudure de mesure; (11) soudure de référence. — fil de cuivre $\phi = 0,3$ mm; ---, fil d'or à 2,1% at. de cobalt $\phi = 0,2$ mm; -.-, fil de constantan $\phi = 0,12$ mm.

échantillon. On diminue la résistance thermique de contact à ce niveau par l'interposition d'une couche conductrice mince et malléable constituée par un mélange de graisse à vide (Apiezon type N) et de cuivre en poudre. Ainsi, l'écart de température ΔT lu aux bornes du thermocouple différentiel représente bien l'écart de température aux bornes de l'échantillon.

Le thermocouple différentiel, dont la soudure chaude est au même potentiel que la face supérieure de l'échantillon, est isolé électriquement de la platine inférieure avec le plus grand soin: il importe en effet que l'on puisse mesurer l'écart de température ΔT sans court-circuiter la différence de potentiel ΔV qui apparaît aux bornes de l'échantillon sous l'effet du gradient de température.

La différence de potentiel ΔV est mesurée entre deux fils de cuivre de haute pureté reliés à chacune des deux platines (Fig. 2). La température T_0 de la platine inférieure est mesurée à l'aide d'un thermocouple dont la soudure de référence est plongée dans l'azote liquide.

Pour arrêter la progression des calories le long des fils de mesure depuis l'extérieur de la cellule, on a bobiné et collé tous ces fils sur le pied de la platine inférieure (Figs. 1 et 2).

Le coefficient Seebeck S , ou pouvoir thermoélectrique (PTE), de l'échantillon est donné par l'expression:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

La température T à laquelle s'effectue la mesure est définie par:

$$T = T_0 + \frac{\Delta T}{2}$$

3. Mise en oeuvre du dispositif cryogénique

La cellule de mesure plonge dans le cryostat à hydrogène liquide qui ne comporte aucune garde d'azote. En début d'expérience, la cellule est d'abord pré-refroidie jusqu'à 78 K par introduction d'azote liquide dans le cryostat. L'azote est ensuite retiré par siphonage et l'hydrogène, rapidement transféré dans le cryostat, vient recouvrir entièrement la cellule. On pompe alors sur l'hydrogène jusqu'à atteindre le point triple (13,9 K). Le refroidissement rapide de l'échantillon est favorisé par l'introduction d'hélium gazeux qui améliore les échanges thermiques à l'intérieur de la cellule. Lorsque la température au niveau de l'échantillon atteint 14 K, on établit à nouveau le vide dans la cellule et on commence la mesure du PTE. La température remonte alors de 14 K jusqu'à l'ambiante.

Grâce à la masse importante de la cellule,

la vitesse de remontée n'excède jamais 10 degrés par heure. L'expérience dure environ 60 hr. Au cours de la remontée, S est mesuré en continu par l'enregistrement de T_0 , de ΔV et de ΔT . La différence de potentiel aux bornes du thermocouple différentiel est maintenue constante par un régulateur électronique de résolution inférieure à $0,5 \mu\text{V}$, qui alimente le micro-four bobiné sur la platine supérieure. La différence de potentiel ΔV est mesurée à l'aide d'un nanovoltmètre de résolution 10 nV, dont la sortie analogique pilote un enregistreur. La précision de la mesure de ΔV est meilleure que 3%, même avec les échantillons présentant de faibles valeurs du PTE. La différence de température ΔT , de l'ordre de quelques dixièmes de degré, est assez facile à mesurer, le thermocouple différentiel utilisé (or à 2,1% d'atomes de cobalt/cuivre) ayant un PTE élevé jusqu'aux plus basses températures considérées ($12,2 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ à 14 K). La précision que nous obtenons sur la mesure du coefficient Seebeck est toujours meilleure que 5%.

L'utilisation d'un thermocouple différentiel aux bornes de l'échantillon permet de connaître ΔT avec une grande précision et de réguler cet écart de température. En fait, le régulateur électronique maintient constante la différence de potentiel aux bornes du thermocouple et non pas la différence de température entre les deux soudures. Lors du dépouillement des résultats, il faut tenir compte de la variation du PTE du thermocouple avec la température. Le gradient ΔT varie progressivement au cours de l'essai.

L'automatisme du fonctionnement de notre appareillage va de pair avec une relative simplicité de montage. Aucune forme spéciale n'est imposée à l'échantillon qui peut être mono ou polycristallin, mais dont les trois dimensions doivent être comprises entre 1 et 12 mm. Le cuivre, adopté ici comme métal de référence, est intéressant pour ses propriétés mécaniques. Il convient

tout à fait dans le domaine de température étudié.

Nous n'avons pas représenté, sur la figure 2, les deux fils de cuivre qui permettent d'alimenter le micro-four, de puissance 0,25 W, bobiné sur la platine supérieure. Au total, sept fils suffisent pour assurer le fonctionnement de la cellule.

4. Validité et précision des mesures de ΔT

Nous avons effectué différents essais pour vérifier que l'écart de température ΔT mesuré aux bornes du thermocouple différentiel représente bien l'écart de température réel aux bornes de l'échantillon.

Dans un premier type d'essais nous avons remplacé l'échantillon, entre les deux platines de cuivre, par un fil d'or-cobalt de 15 mm de long noyé dans un bloc d'araldite et tiré du même lot que la branche différentielle (longueur 100 mm) du thermocouple de mesure et de régulation de ΔT . Deux expériences, effectuées entre 80 et 300 K, nous ont permis de vérifier que la tension aux bornes des deux platines est pratiquement égale à la tension délivrée par le thermocouple lorsqu'on établit un gradient de température. L'écart relatif, négatif au premier essai et positif au second, reste inférieur à 2,5%.

Dans une autre série d'essais, nous avons fait varier la pression d'hélium à l'intérieur de la cellule depuis 6×10^{-2} jusqu'à 10^5 Pa. Pour un échantillon dont les faces en contact avec les platines sont enduites d'une couche conductrice (mélange de cuivre pulvérulent et de graisse à vide) la tension Seebeck mesurée est indépendante de la pression d'hélium. En l'absence de couche conductrice on mesure une tension légèrement plus faible (de l'ordre de 6%) lorsque la pression de gaz est réduite à 6×10^{-2} Pa; cet écart s'annule quand la pression atteint 10^5 Pa.

Nous avons également constaté que la tension Seebeck est indépendante de la

force exercée par les ressorts sur l'échantillon.

Avec chacun des produits étudiés, nous avons vérifié que, lorsqu'on modifie brutalement l'écart de température entre les deux blocs de cuivre, la variation de ΔV est absolument simultanée et proportionnelle à la variation de ΔT .

Enfin, nous avons étalonné la cellule entre 30 et 300 K en mesurant le PTE du plomb (pureté 5N) par rapport au cuivre. Nous observons une concordance satisfaisante entre les résultats de nos mesures et les valeurs généralement admises (5); un léger écart par excès ($0,3 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$) confirme que notre montage ne conduit pas à une surestimation de ΔT aux bornes de l'échantillon.

Résultats

En plus des échantillons spécialement préparés pour cette étude, nous avons repris certains produits utilisés antérieurement pour d'autres mesures. Nous avons déjà montré sur divers séléniures de chrome (4, 12) que nos échantillons polycristallins se prêtent à des mesures tout à fait reproductibles pour des produits de composition bien définie, préparés dans des conditions analogues.

Nous vérifions ici encore cette bonne reproductibilité. Ainsi, entre diverses pastilles de composition Cr_3Se_4 préparées à plusieurs années d'intervalle, l'écart relatif du PTE mesuré ne dépasse pas 5% dans tout le domaine de température considéré. Parmi ces échantillons de Cr_3Se_4 , certains avaient déjà été étudiés du point de vue de la résistivité électrique et de la susceptibilité magnétique (2, 9).

Les figures 3 et 4 représentent l'évolution du PTE des composés $\text{Cr}_3\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$ en fonction de la température. La courbe $S = f(T)$ de $\text{Cr}_3\text{Se}_{2,5}\text{Te}_{1,5}$, tracée sur les deux figures, facilite les

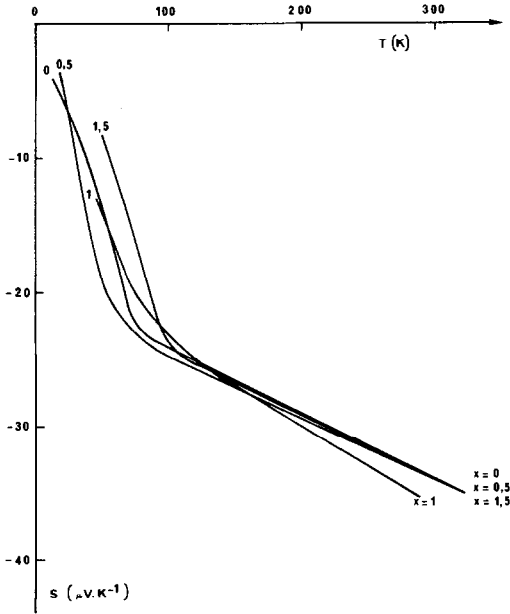


FIG. 3. Pouvoir thermoélectrique $S = f(T)$ des composés $Cr_3Se_{4-x}Te_x$ les plus riches en sélénium.

comparaisons. Tous les produits étudiés ici présentent des conductibilités électriques typiquement métalliques (1-3) y compris Cr_3Se_4 dont certaines prépara-

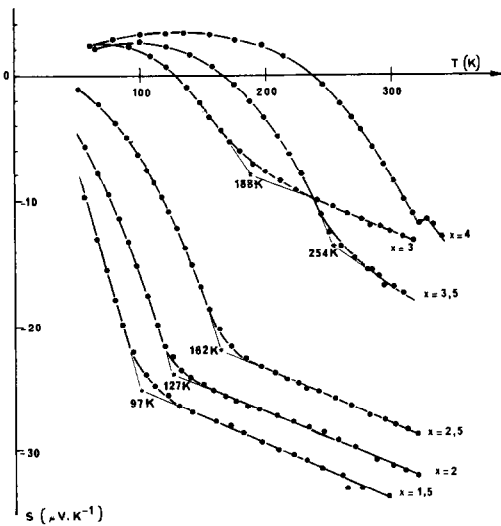


FIG. 4. Pouvoir thermoélectrique $S = f(T)$ des composés $Cr_3Se_{4-x}Te_x$ les plus riches en tellure.

tions antérieures présentait un comportement semiconducteur (1, 6, 11).

Le PTE des divers composés est négatif à température ambiante et, dans le cas des composés les plus riches en sélénium, le signe de S ne change pas dans le domaine de température considéré. Pour les trois composés les plus riches en tellure, on observe, à basse température, un PTE positif. La température à laquelle S change de signe augmente avec la teneur x en tellure.

Dans la région où S est négatif, les différentes courbes présentent la même allure. La valeur absolue de la pente, d'abord assez élevée, diminue brutalement. En extrapolant les parties linéaires (Figs. 4, 5) on définit une température de changement de pente T_1 . Dans le cas de Cr_3Te_4 , la forme particulière de l'anomalie permet d'évaluer approximativement T_1 .

Aux températures supérieures à T_1 , les variations de $S = f(T)$ sont linéaires et les pentes des droites, pour les sept composés les plus riches en sélénium ($x = 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5$; et 3) sont très voisines. A

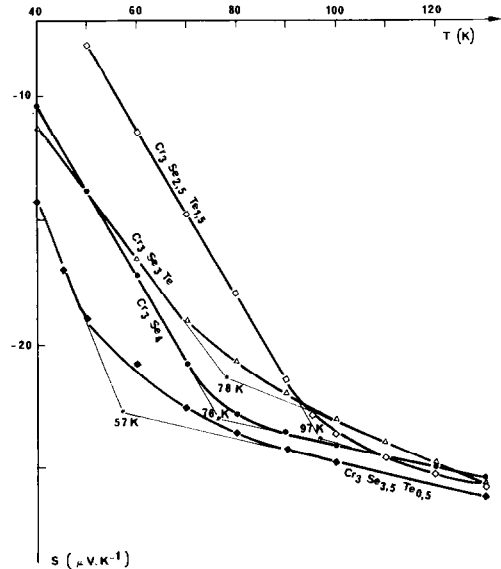


FIG. 5. Ruptures de pente des courbes $S = f(T)$ (Fig. 3 agrandie).

température ambiante on a sensiblement:

$$\frac{dS}{dT} = -0,03 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-2}.$$

La valeur absolue de la pente est plus élevée pour les fortes teneurs en tellure; à 300 K on trouve:

$$\frac{dS}{dT} = -0,06 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-2} \quad \text{pour } x = 3,5,$$

et

$$\frac{dS}{dT} = -0,13 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-2} \quad \text{pour } x = 4(\text{Cr}_3\text{Te}_4).$$

Discussion

Dans les composés où cations et anions présentent une grande différence d'électronégativité, les orbitales s et p sont élargies en une bande de valence pleine et une bande de conduction vide séparées par un intervalle où se situent les orbitales d du cation. La figure 6 explique la déstabilisation des niveaux E_g et la stabilisation des niveaux T_{2g} pour un ion chrome occupant un site octaédrique de la structure hexagonale compacte (7, 8).

Dans les études antérieures (3, 9), on a pu expliquer les propriétés magnétiques des composés Cr_3X_4 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) en considérant d'une part les interactions directes cation-cation, à caractère antiferromagnétique, d'autre part le superéchange cation-anion-cation à caractère ferromagnétique. Dans les composés ternaires $\text{Cr}_3\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$, lorsqu'on remplace progressivement les atomes de sélénium par des atomes de tellure, l'augmentation de la taille de l'anion entraîne une diminution des interactions directes négatives. Par contre, l'augmentation de la polarisabilité de l'anion favorise le superéchange ferromagnétique. Ainsi s'explique le passage progressif de Cr_3Se_4 antiferromagnétique à

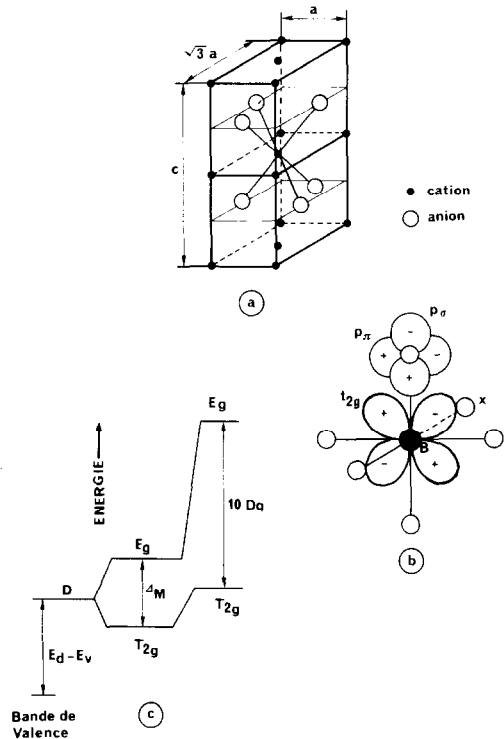


FIG. 6. Structure de type NiAs, d'après Goodenough (8): (a) cation dans un site octaédrique; (b) orbitales T_{2g} à l'écart des anions; (c) séparation des niveaux d du cation.

Cr_3Te_4 ferromagnétique. Toutefois, le couplage antiferromagnétique existe toujours et peut être décelé dans les composés les plus riches en tellure, aux très basses températures.

1. Mécanismes responsables des propriétés de transport

En confrontant nos mesures de résistivité électrique et d'effet Seebeck, nous sommes conduits à envisager plusieurs mécanismes pour interpréter les propriétés de transport des composés $\text{Cr}_3\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$.

(a) Mécanismes de conduction dans les composés riches en sélénium. Pour $x \leq 1,5$, les différentes courbes $S = f(T)$, très voisines, doivent être interprétées avec le même mécanisme. Le schéma proposé par

Bouchard (10) pour expliquer le comportement métallique de Cr_3S_4 peut être appliqué ici aux composés riches en sélénium. Avec Se et Te, l'élargissement du niveau E_g en bande étroite est accentué par l'augmentation du caractère covalent de la liaison anion-cation. Il est possible ainsi d'expliquer le caractère métallique des composés étudiés par l'existence d'un électron de l'ion Cr^{2+} dans une bande E_g à moitié remplie (Fig. 7).

Toutefois, pour expliquer le caractère semiconducteur observé dans certaines préparations de Cr_3Se_4 (1, 6, 11), on avait émis l'hypothèse d'une conduction par sauts d'électrons entre les cations Cr^{2+} et Cr^{3+} (11). Nous avons montré qu'un tel mécanisme est prépondérant dans $\text{Cr}_{2+x}\text{Se}_3$ et $\text{Cr}_{2,04}\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ (12). Nous cherchons actuellement à préciser l'existence du "hopping mechanism" dans Cr_3Se_4 et l'influence des conditions de préparation sur l'apparition d'une conductibilité électrique activée.

(b) Mécanismes de conduction dans les composés riches en tellure. Le changement de signe de S , observé aux basses températures dans les composés riches en tellure ($x \geq 3$) conduit à envisager un mécanisme de conduction faisant intervenir des porteurs majoritaires de type p .

L'importance du mécanisme de conduction par trous augmente avec la teneur en tellure: la température de changement de signe de S (Fig. 4) augmente en effet avec x .

On peut considérer que l'accroissement

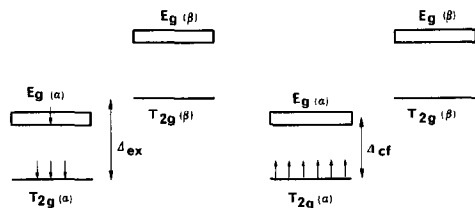


FIG. 7. Diagramme d'énergie des niveaux d dans Cr_3S_4 , d'après Bouchard (10). A gauche, Cr^{2+} ; à droite, 2Cr^{3+} .

de la polarisabilité de l'anion aux fortes teneurs en tellure, entraîne un rapprochement des bandes larges et une interaction des niveaux (ou bandes étroites) E_g et T_{2g} des cations avec la bande de valence (Fig. 8). Une telle configuration énergétique permet d'expliquer l'apparition d'une conduction de type p de plus en plus marquée quand x augmente.

Ce mécanisme coexiste avec un ou plusieurs mécanismes engendrant une conduction par électrons, comme ceux que nous avons envisagés pour les composés riches en sélénium. Ainsi l'apparition d'une conductibilité électrique activée, au-dessus de la température de Curie, dans un monocristal de $\text{Cr}_3\text{Se}_{1,5}\text{Te}_{2,5}$ (13) et dans un lingot de $\text{Cr}_{0,8}\text{Te}$ (14) pourrait être liée à un mécanisme de hopping favorisé par de fortes interactions électron-phonon. Chaque courbe $S = f(T)$, pour les composés $\text{Cr}_3\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$, doit être considérée comme la résultante de deux composantes: l'une $S_n(T)$ négative, l'autre $S_p(T)$ positive dont la contribution à $S(T)$ augmente avec x .

2. Magnétisme et propriétés de transport

Les courbes $S = f(T)$ des composés étudiés présentent toutes une rupture de pente (ou une anomalie dans le cas de Cr_3Te_4) à une température T_i . On avait déjà observé des anomalies comparables sur les courbes de résistivité électrique $\rho = f(T)$ des mêmes produits (3).

Les sept composés étudiés les plus riches

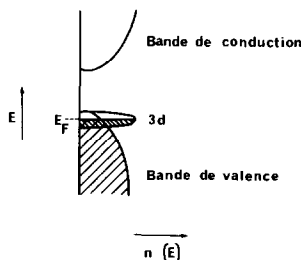


FIG. 8. Schéma de bandes de Cr_3Te_4 expliquant la conduction par trous.

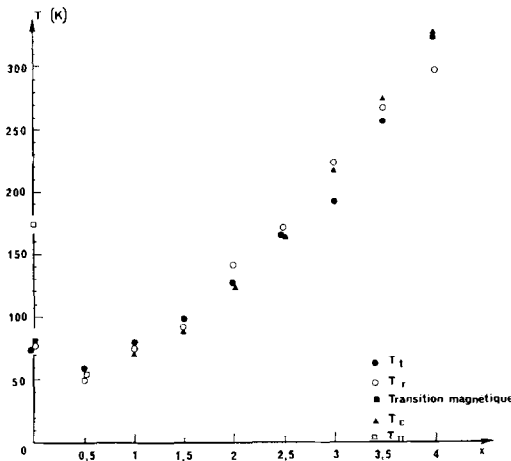


FIG. 9. Transitions thermoélectriques (T_i), électriques (T_R) et magnétiques des différents composés $\text{Cr}_3\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$ (3, 9).

en tellure sont ferromagnétiques aux basses températures et les anomalies de PTE et de résistivité correspondent assez bien aux températures de Curie (3, 9). Sur la figure 9 on a porté, pour ces différents composés, les températures des transitions thermoélectriques (T_i), électriques (T_R) et magnétiques (T_C).

Les deux composés les plus riches en sélénium sont antiferromagnétiques à basse température. T_i et T_R correspondent à la température de Néel pour $\text{Cr}_3\text{Se}_{3.5}\text{Te}_{0.5}$ et, dans le cas de Cr_3Se_4 , à l'apparition d'un second mode antiferromagnétique et non à la température de Néel que des études récentes ont fixée à 173 K (15). Ces résultats sont également portés sur la figure 9.

Conclusion

Les études électriques et thermoélectriques des composés ternaires $\text{Cr}_3\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$ montrent des liens étroits entre les propriétés de transport et l'ordre magnétique et font apparaître les interactions entre les spins des électrons de conduction et les

spins des électrons localisés sur les ions magnétiques.

Nos mesures thermoélectriques mettent en évidence trois caractéristiques essentielles de cette série de composés:

—la similitude des courbes $S = f(T)$ pour $x \leq 1,5$ indique que les propriétés de transport peuvent être interprétées avec les mêmes mécanismes dans ce domaine de composition.

—la même pente dS/dT , observée à température ambiante pour les sept composés les plus riches en sélénium ($x \leq 3$), suggère la prédominance d'un mécanisme particulier dans ce domaine de composition et de température.

—la valeur positive du PTE à basse température, pour les trois composés les plus riches en tellure ($x \geq 3$), montre qu'il existe une compétition entre une conduction par électrons et une conduction par trous.

Les schémas que nous proposons sont ainsi des cas limites et les propriétés de transport des composés $\text{Cr}_3\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$ sont la conséquence de plusieurs mécanismes. L'importance de chacun d'eux est étroitement liée à la proportion relative des deux sortes d'anions.

Bibliographie

1. D. BABOT ET M. CHEVRETON, *J. Solid State Chem.* **8**, 166 (1973).
2. D. BABOT, Thèse, Lyon, 1975.
3. D. BABOT, M. WINTENBERGER, B. LAMBERT-ANDRON, ET M. CHEVRETON, *J. Solid State Chem.* **8**, 175 (1973).
4. G. PEIX, Thèse de Docteur-Ingénieur, Lyon, 1976.
5. A. JEDRZEJCZAK ET T. DIETL, *Phys. Status Solidi B* **76**, 737 (1976).
6. V. A. IVANOVA, D. SH. ABDINOV, ET G. M. ALIEV, *Phys. Status Solidi* **24K**, 145 (1967).
7. J. B. GOODENOUGH, dans "Colloque CNRS n°157, Orsay 1965," p. 263 (1967).
8. J. B. GOODENOUGH, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 261 (1969).
9. E. F. BERTAUT, G. ROULT, R. ALEONARD, R. PAUTHENET, M. CHEVRETON, ET R. JANSEN, *J. Phys. (Paris)* **25**, 582 (1964).

10. R. J. BOUCHARD, Thèse Ph.D., Brown University, Providence, R.I. (1966).
11. M. CHEVRETON, M. MURAT, C. EYRAUD, ET E. F. BERTAUT, *J. Phys. (Paris)* **24**, 443 (1963).
12. D. BABOT, G. PEIX, ET M. CHEVRETON, *J. Phys. (Paris)*, Colloque C4, supplément au n°10, **37**, C4-111 (1976).
13. D. BABOT ET M. CHEVRETON, *J. Solid State Chem.* **35**, 141 (1980).
14. KIEU VAN CON ET J. SUCHET, *C.R. Acad. Sci.* **256**, 2823 (1963).
15. D. BABOT, M. CHEVRETON, J. L. BUEVOZ, R. LAGNIER, B. LAMBERT-ANDRON, ET M. WINTENBERGER, *Solid State Commun.* **30**, 253 (1979).