

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

I. Dispositif de mesure de l'effet Nernst longitudinal

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 October 26, 1983; in revised form May 28, 1984

Afin d'approfondir l'étude de la transition métal-semiconducteur dans la famille $\text{Cr}_{2+\varepsilon}\text{Se}_3$, où l'on rencontre des composés semiconducteurs de type n et des composés métalliques de type p , on a construit un appareillage permettant de mesurer, entre 5 et 300 K, le pouvoir thermoélectrique (PTE) sous champ magnétique (effet Nernst longitudinal), pour des inductions pouvant atteindre 10 T. Au-dessous de 20 K la présence d'un champ magnétique intense rend très délicate la mesure des températures. On surmonte cette difficulté en utilisant des sondes résistives "Carbon-Glass" qui, précises et fidèles, sont peu influencées par le champ. Ainsi, à 5 K, on mesure avec une précision meilleure que 3% le faible écart de température (environ 0,5 K) établi aux bornes de l'échantillon. Le PTE sous champ est déterminé avec une incertitude relative de l'ordre de 5%. © 1984 Academic Press, Inc.

Experimental equipment is described which permits the measurement of the thermoelectric power (TEP) between 5 and 300 K in a magnetic field (longitudinal Nernst effect) up to 10 T. It is to be used to study thoroughly the metal-semiconductor transition in $\text{Cr}_{2+\varepsilon}\text{Se}_3$, which encompasses n -type semiconductors and p -type metallic compounds. The delicate problem of temperature measurements below 20 K, in a magnetic field, has been solved by the use of "Carbon-Glass" resistance sensors which have exhibited high sensitivity and reproducibility in high magnetic fields. At 5 K, the very small temperature difference (about 0.5 K) between the sides of the sample is measured with an accuracy better than 3%. The TEP in a magnetic field is obtained with an accuracy of approximately 5%. © 1984 Academic Press, Inc.

Introduction

Différentes études sur la structure (1) et les propriétés de transport (2) des séléniures de chrome $\text{Cr}_{2+\varepsilon}\text{Se}_3$ ont été conduites dans notre laboratoire. Nous avons décrit en particulier deux variétés à lacunes ordonnées et mis en évidence dans ces composés un caractère tantôt métallique, tantôt semiconducteur. Après la mise au point d'une cellule de mesure d'effet

Seebeck (3, 4) nous avons pu étudier la transition métal-semiconducteur et nous avons constaté qu'elle s'accompagne d'un changement du signe des porteurs. L'étude d'une douzaine d'échantillons (5), préparés avec différentes valeurs de ε et dans différentes conditions thermiques, nous a permis de montrer que le type de conduction ne dépend directement ni de la variété structurale ("2c'" ou "3c'") ni de la valeur de l'excès ε de chrome, et que le traitement thermique a une influence prépondérante sur la nature de la conduction.

* To whom correspondence is to be addressed.

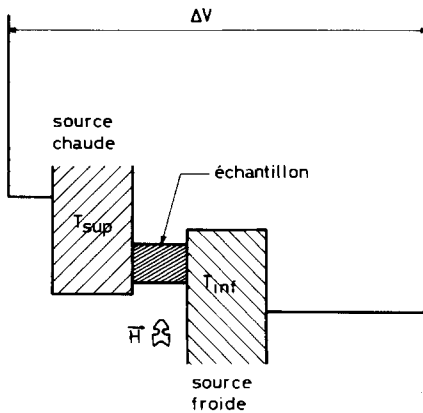


FIG. 1. Principe de la mesure de l'effet Nernst longitudinal.

Afin de comprendre comment la préparation de l'échantillon pouvait déterminer ses propriétés de transport de manière aussi absolue et aussi reproductible nous avons entrepris une nouvelle étude d'effet Seebeck en présence d'un champ magnétique (effet Nernst). Nous présentons d'abord l'appareillage que nous avons conçu et réalisé pour mener à bien ce travail (6).

Problème de la mesure de l'effet Nernst longitudinal

(1) Principe de la mesure

Les séléniures de chrome sont obtenus par réaction des éléments très purs, dans des tubes de silice vidés d'air et scellés (2). Les échantillons sont mis en forme par compression à température ambiante. On prépare ainsi des pastilles parallélépipédiques ($3,5 \times 3,5 \times 5$ mm). Un recuit en tube scellé permet de réduire leur fragilité. On place la pastille à étudier entre deux blocs métalliques (Fig. 1) maintenus à des températures légèrement différentes, comme dans une mesure d'effet Seebeck (3, 4). Ici, en plus, l'échantillon est soumis à un champ magnétique uniforme perpendiculaire au gradient de température. On mesure les températures T_{inf} et T_{sup} des deux

blocs métalliques ainsi que la différence ΔV de leurs potentiels. Le pouvoir thermoélectrique (PTE) sous champ est donné, en valeur absolue, par la relation

$$|S(H)| = \frac{|\Delta V|}{T_{\text{sup}} - T_{\text{inf}}}$$

Ainsi, dans l'effet Nernst longitudinal, souvent dénommé effet magnéto-Seebeck, le gradient de potentiel mesuré est colinéaire au gradient thermique. Dans l'effet Nernst transversal au contraire, la tension aux bornes de l'échantillon serait mesurée dans une direction perpendiculaire au gradient de température et au champ.

Le coefficient de Nernst longitudinal $Q''(H)$ s'obtient par différence entre les valeurs du PTE sous champ H et sous champ nul. Dans la convention que nous adoptons, le coefficient de Nernst longitudinal est positif lorsque la valeur absolue du PTE augmente avec le champ (7). Nous posons ainsi:

$$Q''(H) = |S(H)| - |S(0)|$$

et, en extrapolant pour un champ magnétique infini:

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

Il est souvent commode enfin (8) d'utiliser le coefficient sans dimension: $(e/k) Q''(H)$.

(2) Mesure de ΔV ; choix du métal de référence

Le cuivre, choisi comme métal de référence lors d'un précédent montage (4), ne convient pas dans notre nouvelle cellule conçue pour atteindre 5 K. Aux très basses températures en effet, le PTE du cuivre est extrêmement sensible à la présence d'impuretés. Nous utilisons alors le plomb, malgré ses mauvaises caractéristiques mécaniques: difficile à usiner, il se prête mal à la fabrication de pièces aux caractéristiques géométriques rigoureuses, il se déforme facilement par fluage et il est très fragile en

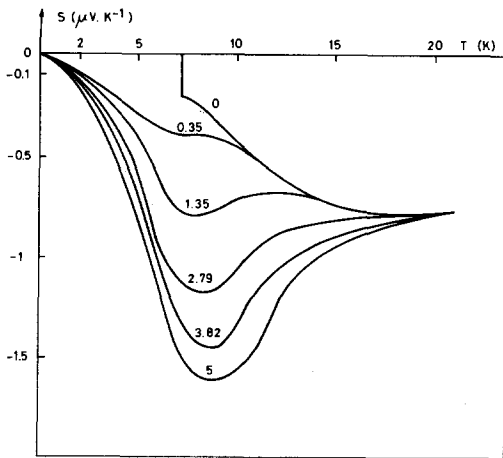


FIG. 2. Pouvoir thermoélectrique du plomb (9–13) entre 0 et 20 K, pour diverses valeurs du champ magnétique (exprimé en $A \cdot m^{-1} \times 10^6$).

films minces. Nous avons pallié ces difficultés en choisissant avec soin la forme des éléments constituant la cellule. L'avantage du plomb réside dans la faible variation de son PTE en présence d'impuretés. De plus, il se purifie facilement. Nous utilisons du plomb $5n$, dans lequel l'élément étranger le plus abondant est l'indium, à une concentration de 5 ppm. En l'absence de champ magnétique, le plomb devient supraconducteur au-dessous de 7,2 K et son PTE intrinsèque s'annule (Fig. 2).

Pour tracer les courbes de la Fig. 2 nous avons utilisé les résultats de différents auteurs (9–13). A partir de 15 K, on voit que le PTE du plomb est presque indépendant de la valeur du champ. Comme notre étude porte sur la variation de S en fonction de H , on peut, au-dessus de 15 K, se dispenser de la correction relative au métal de référence.

(3) Mesure des températures

Les mesures thermoélectriques exigent une grande précision dans l'évaluation de la différence de température appliquée aux bornes de l'échantillon. Cet écart ΔT doit être d'autant plus faible que la température

est plus basse. Nous maintenons sa valeur à 10% de la température T à laquelle s'effectue la mesure. Il n'est pas possible d'utiliser un thermocouple différentiel pour la mesure de ΔT aux basses températures, les caractéristiques des thermocouples variant avec le champ (14–17). L'erreur relative provoquée par une induction magnétique atteignant 14 T a été étudiée par Sample et Rubin (18) qui ont dressé un tableau comparatif pour treize types de sondes. Les sondes capacitives, apparues récemment, sont de loin les moins sensibles au champ. Mais leurs qualités ne sont pas unanimement reconnues: si leur précision et leur stabilité sont excellentes, leur fidélité, par contre, est mise en doute par certains expérimentateurs. Les couples chromel/constantan et les thermistors présentent une plage d'utilisation trop réduite pour notre étude. Quant au couple or/fer-chromel, habituellement utilisé aux très basses températures, c'est un des capteurs les plus sensibles au champ magnétique (18).

Nous avons choisi alors de mesurer T_{inf} et T_{sup} à l'aide de deux résistances "Carbon-Glass." Ces capteurs, très fidèles (19), offrent une précision meilleure que 3% entre 1,5 et 300 K sous une induction de 8 T (Tableau I). La variation de leur résistance

TABLEAU I
VARIATION RELATIVE DE LA
TEMPÉRATURE, MESURÉE À L'AIDE DE
SONDES "CARBON-GLASS," POUR
DIVERSES VALEURS DE LA
TEMPÉRATURE ET DE L'INDUCTION

Temperature (K)	Induction		
	2,5 T	8 T	14 T
2,1	0,5	1,5	4
4,2	0,5	3	6
15	<0,1	0,5	1,5
35	<0,1	0,5	1
77	<0,1	0,5	1,5

Note. Les résultats sont donnés en %.

avec le champ est une fonction simple et toujours de même signe. Ainsi une augmentation de l'induction B modifie dans le même sens les indications données par les deux sondes. L'erreur systématique qui en résulte, pour des températures T_1 et T_2 très voisines, peut s'exprimer par

$$dT_1 = kT_1; dT_2 = kT_2,$$

k étant un paramètre positif (18). On en déduit que l'écart relatif sur ΔT est égal à l'écart relatif sur T . Dans ces conditions, en effet:

$$\begin{aligned} \frac{d(\Delta T)}{\Delta T} &= \frac{d(T_2 - T_1)}{T_2 - T_1} = \frac{dT_2 - dT_1}{T_2 - T_1} \\ &= \frac{k(T_2 - T_1)}{T_2 - T_1} = k = \frac{dT_1}{T_1} \end{aligned}$$

(4) Effets parasites

(a) *Effet Umkehr*. L'apparition de l'effet Umkehr est liée à l'inclinaison de l'ellipsoïde de masse des porteurs de charges par rapport aux axes de symétrie du cristal (20). Il ne s'observe que dans certaines directions cristallographiques et se traduit par l'apparition d'une tension longitudinale impaire en fonction du champ. L'effet Umkehr, impair, vient donc se superposer à l'effet Nernst longitudinal, pair. On peut séparer facilement les deux contributions en changeant le sens du champ magnétique. En fait, nos échantillons étant polycristallins, nous n'avons jamais observé cet effet parasite.

(b) *Effet Nernst longitudinal adiabatique*. Les études théoriques relatives aux effets Nernst se rapportent à des conditions de mesure "isothermes," dans lesquelles seul le gradient de température longitudinal doit exister. Dans la pratique, le champ magnétique est à l'origine de flux thermiques dans différentes directions (seconde loi d'Ohm) et d'autres gradients apparaissent. La mesure est dite alors adiabatique. Il est indispensable d'estimer l'écart entre Q''_{is} et Q''_{ad} .

L'établissement de ∇T le long de l'axe des x et du champ H le long de l'axe des z entraîne l'apparition d'un gradient $\nabla' T$ défini par la relation

$$\nabla' T = S_R \cdot (H \wedge \nabla T)$$

où S_R est le coefficient de Righi-Leduc. Le vecteur $\nabla' T$ est donc porté par l'axe des y . Il engendre à son tour un effet Nernst transversal, c'est-à-dire un gradient $\nabla' V$, défini par

$$\nabla' V = Q^\perp \cdot (H \wedge \nabla' T)$$

soit, en remplaçant $\nabla' T$:

$$\nabla' V = Q^\perp \cdot (H \wedge S_R \cdot (H \wedge \nabla T))$$

$$\nabla' V = S_R Q^\perp \cdot (H \wedge (H \wedge \nabla T))$$

$$\nabla' V = -S_R Q^\perp H^2 \nabla T$$

On voit apparaître ainsi un vecteur $\nabla' V$ colinéaire à ∇T , c'est-à-dire colinéaire à ∇V . Ce vecteur $\nabla' V$, qui correspond à une tension parasite aux bornes de l'échantillon, modifie la valeur mesurée de l'effet Seebeck sous champ. Il n'est pas possible d'éliminer $\nabla' V$, fonction paire du champ, en changeant le sens du vecteur H et, sur le coefficient de Nernst longitudinal $Q''(H) = |S(H)| - |S(0)|$, apparaît alors un terme correctif de valeur $-S_R Q^\perp H^2$. Le coefficient S_R est toujours très petit et le terme correctif reste négligeable (21). La correction est de l'ordre de 1% sur des monocristaux d'antimoine (20). Pour notre part, nous confondrons Q''_{is} et Q''_{ad} .

Dispositif de mesure

(1) Enceintes cryogéniques

Les deux enceintes cryogéniques, cryostat et anticryostat, que nous utilisons, sont nécessaires pour maintenir le solénoïde supraconducteur à une température comprise entre 1,8 et 4,2 K, tout en permettant le réchauffage de la cellule de mesure jusqu'à 320 K (Fig. 3).

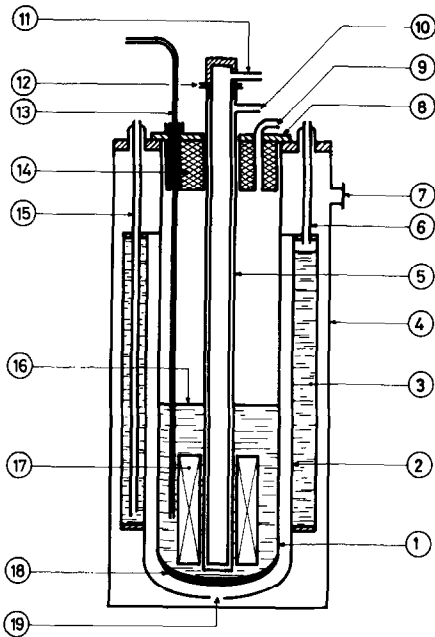


FIG. 3. Schéma des enceintes cryogéniques: (1) paroi interne; (2) écran thermique; (3) réservoir d'azote liquide; (4) paroi externe; (5) anticryostat à double paroi; (6) tube de dégazage du réservoir d'azote; (7) fermeture de la garde de vide du cryostat; (8) bride de fermeture; (9) canalisation d'évacuation de l'hélium gazeux; (10) orifice de pompage de la garde de vide de l'anticryostat; (11) orifice de pompage de la chambre de mesure; (12) bride de fermeture de l'anticryostat; (13) canne de transfert d'hélium liquide; (14) mousse isolante; (15) tube de remplissage du réservoir d'azote; (16) bain d'hélium liquide; (17) bobine supraconductrice; (18) charbon actif; (19) orifice d'équilibrage du vide statique.

(2) Bobine supraconductrice

Un solénoïde, en alliage niobium-titane, permet d'obtenir au niveau de l'échantillon une induction magnétique de 8 T. Nous avons atteint 10 T en abaissant à 2 K la température de la bobine, par pompage sur le bain d'hélium liquide. L'homogénéité du champ magnétique est meilleure que 10^{-3} , sur une longueur de 36 mm, le long de l'axe.

(3) Cellule de mesure

La cellule de mesure, attachée à l'extrémité d'une tige en acier inoxydable, est

posée sur le fond de l'anticryostat, à la hauteur du centre de la bobine. Les parois de l'anticryostat constituent la source froide. Les matériaux choisis sont paramagnétiques: cuivre "OFHC" de haute pureté (Oxygen Free, High Conductivity) pour les pièces qui doivent conduire les calories, acier inoxydable austénitique pour les pièces isolantes. La Fig. 4 montre les différentes parties de la cellule.

(a) *Le socle.* Le socle, en cuivre OFHC, très massif, est mis en contact avec le fond de l'anticryostat par l'intermédiaire d'une plaquette circulaire. Afin de contrôler les échanges thermiques entre la paroi et la cellule, on utilise une plaquette en cuivre pour les mesures aux basses températures et une plaquette en Téflon pour les mesures à l'ambiante. La grande inertie thermique du socle permet aisément de stabiliser sa tem-

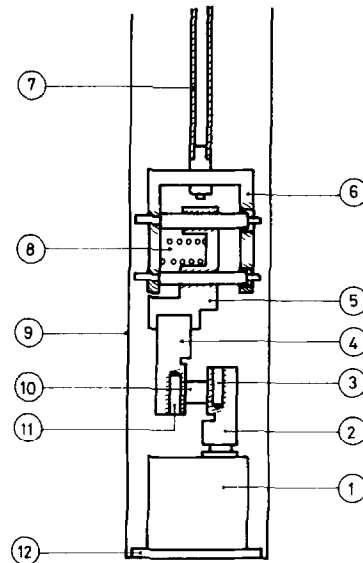


FIG. 4. Cellule de mesure: (1) socle (cuivre OFHC); (2) platine inférieure (plomb 5 n); (3) logement de sonde "Carbon-Glass"; (4) platine supérieure (plomb 5 n); (5) support coulissant (Téflon); (6) étrier (cuivre OFHC); (7) tige de suspension (acier inoxydable); (8) ressort; (9) paroi interne de l'anticryostat; (10) échantillon; (11) logement de sonde "Carbon-Glass"; (12) plaque de refroidissement (cuivre OFHC) ou d'isolation (Téflon).

pérature. Ce bloc de cuivre joue le rôle de "masse thermique" pour les fils qui descendent à l'intérieur de l'anticryostat et aboutissent aux divers capteurs de température de la cellule. Ces fils, bobinés sur le socle, sont collés à l'aide d'un vernis isolant (General Electric 7031). Le conducteur est ainsi en équilibre thermique avec la cellule et n'introduit pas d'erreur dans la mesure des températures.

Une résistance chauffante, également bobinée sur le socle, permet, lorsque l'anticryostat plonge dans l'hélium liquide, d'obtenir au niveau de la cellule toute température comprise entre 5 et 320 K. Alimenté par un régulateur électronique sous une tension continue comprise entre 0 et 5 V, cet élément chauffant de $1,2 \Omega$ dissipe au maximum 21 W.

(b) *La platine inférieure.* La platine inférieure, en plomb de haute pureté (5 n), est bridée sur le socle. Au niveau de l'interface entre ces deux pièces on a réalisé un très bon état de surface et un contact étroit, de manière à favoriser la conduction thermique. La conduction électrique, au contraire, est stoppée par une mince couche de vernis (G.E. 7031). Cette platine inférieure porte la sonde de mesure de la température " T_{inf} " ainsi qu'un thermocouple: or à 0,03% atomes de fer/chromel. Ce couple commande le régulateur électronique qui fixe T_{inf} en agissant sur la résistance chauffante. On a également fixé sur cette platine l'extrémité d'un fil de plomb (5 n) qui permet de déterminer le potentiel de la platine inférieure.

(c) *La platine supérieure.* La platine supérieure, en plomb 5 n également, est suspendue à un support en Téflon, excellent isolant électrique et thermique, qui coulisse le long de deux axes portés par un étrier métallique. L'étrier est fixé au socle par deux montants rigides et supporte la cellule entière. Pour la clarté les montants n'ont pas été représentés sur la Fig. 4. Un ressort applique la platine supérieure contre la pla-

tine inférieure, maintenant l'échantillon en place. La platine supérieure, bien plaquée contre l'échantillon, est donc isolée électriquement et thermiquement du reste de la cellule. Il faut s'attendre néanmoins à ce que les échanges thermiques, qui s'effectuent par rayonnement à partir des parois ou par conduction en présence d'un gaz, influent sur la température de cette pièce. La platine supérieure enfin porte la sonde de mesure de la température " T_{sup} " ainsi que le fil de plomb 5 n qui permet de connaître le potentiel de la face chaude de l'échantillon. Une résistance chauffante de 100Ω permet de maintenir l'écart de température ΔT aux bornes de l'échantillon. Alimentée en courant continu, sous une tension ajustable entre 0 et 10 V, elle dissipe une puissance maximale de 1 W.

Une régulation automatique de l'écart ΔT ne nous a pas paru souhaitable. Il aurait fallu, pour la réaliser, installer un capteur supplémentaire permettant de mesurer directement ΔT . Or nous avons vu tous les problèmes posés par la mesure d'une faible différence de température sous champ magnétique. C'est l'opérateur, lui-même qui ajustera l'écart ΔT souhaité en jouant sur la puissance de chauffe délivrée à la platine supérieure. Cette solution s'avère suffisante pour obtenir une différence de température stable aux bornes de l'échantillon. En effectuant plusieurs essais avec différentes valeurs de ΔT , nous avons observé que la différence de potentiel ΔV obtenue est proportionnelle à l'écart ΔT , ce qui montre l'absence de potentiels parasites.

(4) *Etalonnage des sondes Carbon-Glass*

Les deux sondes utilisées sont étalonnées par le fabricant entre 1,4 et 300 K, avec une incertitude relative meilleure que 10^{-3} pour la température et que 10^{-4} pour la résistance du capteur. La résistance R de ces sondes variant comme la fonction $\exp(a/T)$, nous avons pu mettre au point un

TABLEAU II
INCERTITUDE RELATIVE SUR LA MESURE DU POUVOIR
THERMOÉLECTRIQUE S

Cause d'incertitude	Incrtitude relative sur S	
	à 4 K	à 300 K
(a) Mesure de ΔV	Négligée	Négligée
(b) Mauvais équilibre thermique à chaque interface plomb-échantillon (4)	Négligée	Négligée
(c) Etalonnage des sondes	Négligée	Négligée
(d) Mesure du courant traversant les sondes	Négligée	Négligée
(e) Variation de résistance des sondes sous l'influence du champ magnétique	3%	Négligée
(f) Mesure de la tension aux bornes des deux sondes et calcul de ΔT	0,2%	2,3%
(g) Stabilité de la température au cours d'une montée en champ de 0 à 8 T (environ 10 mn)	1,2%	0,5%
Total	$\approx 5\%$	$\approx 3\%$

polynôme en $\ln R$ permettant une détermination très précise de T :

$$\frac{1}{T} = a_0 + a_1 \ln R + \dots + a_8 (\ln R)^8$$

(5) Précision des mesures

Les principales incertitudes que nous avons recensées sont résumées dans le Tableau II.

Pour les valeurs de S de l'ordre de $20 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ à 4 K et de $200 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ à 300 K, les incertitudes absolues sont respectivement de 0,9 et $5,6 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$.

On obtient chaque valeur de l'effet Nernst longitudinal en faisant la différence de deux mesures de PTE. L'incertitude absolue sur $Q''(H)$, deux fois plus élevée que sur S , est comprise ainsi entre 2 et $11 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$.

Etalonnage de l'appareil sous champ nul

Dans notre étude antérieure, réalisée en l'absence de champ magnétique (5), quatre composés $\text{Cr}_{2+\epsilon}\text{Se}_3$ présentaient des propriétés de transport particulièrement signifi-

catives. En utilisant les mêmes échantillons, numérotés 1, 4, 5, et 7, nous avons repris les mesures, sous champ nul, à l'aide de notre nouvel appareillage et nous pouvons ainsi comparer les résultats obtenus avec les deux montages. Dans le nouvel appareil, l'utilisation du plomb comme métal de référence permet d'étendre les mesures à des températures plus basses.

Sur la Fig. 5, nous avons reporté les résultats des deux séries de mesures effectuées sur les échantillons 1 et 4, tous deux métalliques et de type p . Pour chacun de ces composés, l'écart absolu entre les deux séries de résultats est compatible avec une incertitude de 5% propre à chaque appareillage. On observe en particulier une même allure générale pour les courbes $S = f(T)$.

La Fig. 6 rassemble les résultats obtenus sur les échantillons 5 et 7, semiconducteurs

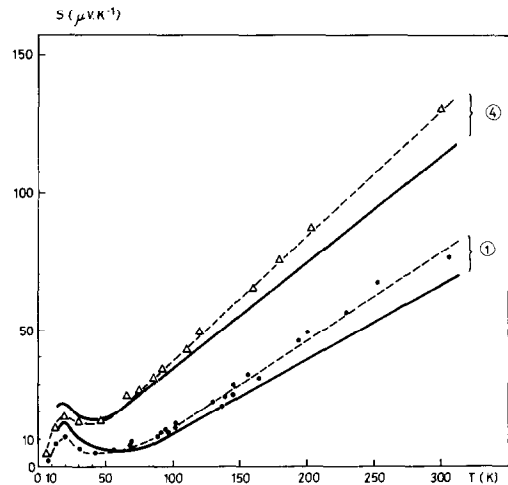


FIG. 5. PTE des échantillons 1 et 4; (Δ , \bullet) points obtenus à l'aide du nouvel appareillage (interpolation en traits interrompus); en traits pleins, courbes obtenues à l'aide de la cellule de mesure d'effet Seebeck (5). Les différences observées s'expliquent en partie par les limites de précision des deux appareils. Aux écarts qui en résultent s'ajoute une erreur systématique non négligeable provoquée, avec la première cellule, par la méthode utilisée, les mesures étant effectuées au cours d'une remontée continue en température.

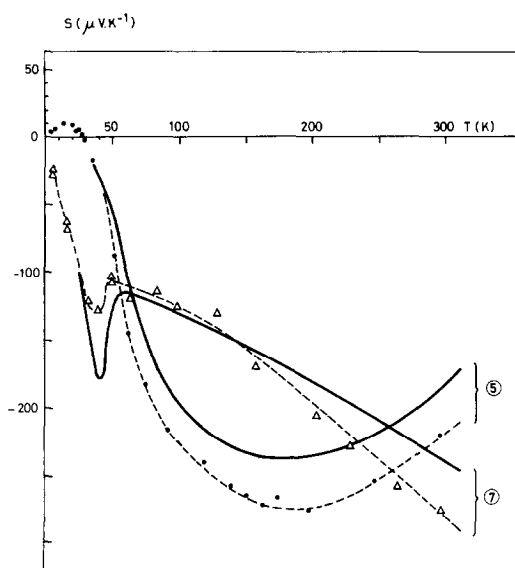


FIG. 6. PTE des échantillons 5 et 7; (Δ , \bullet) points obtenus à l'aide du nouvel appareillage (interpolation en traits interrompus); en traits pleins, courbes obtenues à l'aide de la cellule de mesure d'effet Seebeck (5).

et de type n . Les écarts là encore restent faibles et la variation de S avec T garde la même allure dans les deux séries de mesures. Ainsi, pour l'échantillon 7, on observe un pic à 40 K dans les deux expériences.

Dans le cas de l'échantillon 5, les nouvelles mesures, prolongées à des températures plus basses, permettent d'observer, à 28 K, une inversion du signe du PTE liée à un changement du type des porteurs majoritaires. Cette observation confirme tout à fait les hypothèses formulées dans une étude antérieure (5). Nous avons montré en particulier que dans cette famille de composés les mécanismes de conduction ne dépendent directement ni de l'excès ε de chrome, ni de la variété structurale du composé ($2c'$ ou $3c'$).

Les échantillons 5 et 7 ont ainsi des propriétés fort différentes aux basses températures, comme le montrent leurs courbes $S = f(T)$ que l'on peut extrapoler jusqu'au

zéro absolu. Ces différences sont dues aux difficultés de préparation, en particulier à certains aléas qui apparaissent lors des opérations de trempe. Pour les mêmes proportions d'éléments de départ ($\varepsilon = 0,04$) et les mêmes traitements thermiques, terminés par un refroidissement brutal à l'eau des ampoules, les deux composés obtenus présentaient en diffraction X des surstructures lacunaires différentes (variétés $2c'$ et $3c'$ du type $M_2 \square X_3$). La structure $2c'$ obtenue avec l'échantillon 7 provient, comme nous l'avons montré (5), d'une action de trempe effective. Cette structure n'est stable qu'à température élevée: elle n'apparaît pas dans l'échantillon 5 chez lequel le refroidissement brutal n'a pas suffi pour produire une trempe réelle, et qui présente la structure $3c'$. La structure $2c'$ de l'échantillon 7, instable, disparaît lors du "recuit" qui accompagne le pastillage du produit: on retombe sur un arrangement $3c'$, avec toutefois une mauvaise organisation cristalline comme en témoigne alors la largeur des raies de diffraction.

Ainsi nous expliquons les différences observées aux basses températures sur les courbes $S = f(T)$ des deux composés. Nous montrerons, dans la suite de cette étude (22) que l'efficacité de la "trempe" conditionne étroitement les propriétés de transport.

Conclusion

L'appareillage de mesure d'effet Nernst longitudinal que nous avons réalisé fonctionne entre 5 et 300 K. Le plomb choisi comme métal de référence présente l'avantage d'un PTE intrinsèque faible et peu sensible à la présence d'impuretés. Le problème de la mesure des températures a été résolu grâce à l'utilisation de sondes au carbone, peu affectées par la présence d'un champ magnétique: elles permettent d'évaluer l'écart de température aux bornes de l'échantillon avec une incertitude toujours

inférieure à 3%. Le montage de chaque capteur sur sa platine a été particulièrement soigné de manière à assurer l'équilibre thermique.

Notre appareil a d'abord été testé dans le cas limite d'un champ magnétique nul. Nous avons pu ainsi le comparer à la cellule de mesure d'effet Seebeck construite antérieurement (3, 4). Les comparaisons portent sur quatre composés préparés dans la famille $\text{Cr}_{2+x}\text{Se}_3$. Les résultats obtenus à l'aide des deux appareillages sont très voisins. De plus notre nouveau dispositif permet, en conservant une bonne précision, de travailler à des températures plus basses. Nous mettons ainsi en évidence sur l'un des échantillons (No. 5) un changement du signe des porteurs, phénomène qui traduit une modification dans les mécanismes de conduction.

Une deuxième publication (22) présentera l'ensemble de nos résultats obtenus sur les composés $\text{Cr}_{2+x}\text{Se}_3$ à l'aide des mesures d'effet Nernst longitudinal. Nous montrerons alors comment nous avons vérifié la bonne précision de notre appareillage lorsqu'il fonctionne sous champ magnétique. Ainsi, à 6,4 K, nous avons pu mettre en évidence la légère variation du PTE intrinsèque du plomb ($0,3 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$) qui résulte de la transition, dans ce métal, entre l'état supraconducteur et l'état normal lorsque le champ appliqué devient supérieur au champ critique.

Références

1. M. CHEVRETON AND B. DUMONT, *C.R. Acad. Sci. Paris C* **267**, 884 (1968).
2. D. BABOT AND M. CHEVRETON, *J. Solid State Chem.* **8**, 166 (1973).
3. G. PEIX, thèse de Docteur-Ingénieur, Lyon (1976).
4. G. PEIX, D. BABOT, AND M. CHEVRETON, *J. Solid State Chem.* **36**, 161 (1981).
5. D. BABOT, G. PEIX, AND M. CHEVRETON, *J. Phys. Colloq.* C4, supplément au No. 10, **37**, 111 (1976).
6. G. PEIX, thèse, Lyon (1982).
7. I. M. TSIDIL'KOVSKII, "Thermomagnetic Effects in Semiconductors," Infosearch Ltd, London (1962).
8. K. I. AMIRKhanov, D. K. AMIRKhanova, AND R. S. ZUBAÏREV, *Sov. Phys. Semicond. (Engl. Transl.)* **12** (8), 957 (1978).
9. J. P. JAN, W. B. PEARSON, AND I. M. TEMPLETON, *Canad. J. Phys.* **36**, 627 (1958).
10. J. W. CHRISTIAN, J. P. JAN, W. B. PEARSON, AND I. M. TEMPLETON, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A*, **245**, 213 (1958).
11. A. D. CAPLIN, C. K. CHIANG, AND P. A. SCHROEDER, *Philos. Mag.* **30** (5), 1177 (1974).
12. F. J. PLATT, A. D. CAPLIN, C. K. CHIANG, AND P. A. SCHROEDER, *Solid State Commun.* **15**, 411 (1974).
13. R. B. ROBERTS, *Philos. Mag. [Part B]* **43** (6), 1125 (1981).
14. R. BERMAN, J. C. F. BROCK, AND D. J. HUNTLEY, *Cryogenics* **4**, 233 (1964).
15. A. VON MIDDENDORF, *Cryogenics* **11**, 318 (1971).
16. W. F. SCHLOSSER AND R. H. MUNNINGS, *Cryogenics* **8**, 302 (1972).
17. C. K. CHIANG, *Rev. Sci. Instrum.* **45** (8), 985 (1974).
18. H. H. SAMPLE AND L. G. RUBIN, *Cryogenics* **17** (11), 597 (1977).
19. J. M. SWARTZ, J. R. GAINES, AND L. G. RUBIN, *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 1177 (1975).
20. M. S. BRESLER AND N. A. RED'KO, *Sov. Phys. JETP* **35** (5), 973 (1972).
21. H. J. GOLDSMID, "Thermoelectric refrigeration," Temple Press, London (1964).
22. G. PEIX, D. BABOT, AND M. CHEVRETON, *J. Solid State Chem.* (11, sous presse).