



HAL
open science

Étude de la chaleur spécifique du chlorure et du bromure ferreux

M. C. Lanusse, P. Carrara, A.R. Fert, G. Mischler, J.P. Redoulès

► **To cite this version:**

M. C. Lanusse, P. Carrara, A.R. Fert, G. Mischler, J.P. Redoulès. Étude de la chaleur spécifique du chlorure et du bromure ferreux. *Journal de Physique*, 1972, 33 (4), pp.429-433. 10.1051/jphys:01972003304042900 . jpa-00207267

HAL Id: jpa-00207267

<https://hal.science/jpa-00207267>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification :
Physics Abstracts
 17.68

ÉTUDE DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DU CHLORURE ET DU BROMURE FERREUX

M. C. LANUSSE, P. CARRARA, A. R. FERT, G. MISCHLER et J. P. REDOULÈS

Laboratoire de Physique des Solides (*)
 Institut National des Sciences Appliquées, 31, Toulouse, 04

(Reçu le 28 septembre 1971, révisé le 5 novembre 1971)

Résumé. — Les chaleurs spécifiques de monocristaux de chlorure et de bromure ferreux ont été mesurées entre 4 °K et 70 °K. La détermination de la température de Néel et de la variation d'énergie lors de la transition magnétique a permis de calculer la valeur du paramètre d'interaction ferromagnétique. L'étude de la variation d'entropie et l'analyse du comportement critique de la chaleur spécifique au voisinage de la température de Néel suggèrent l'existence dans ces composés d'un couplage magnéto-cristallin important.

Abstract. — Specific heats of ferrous chloride and ferrous bromide single crystals have been measured between 4 °K and 70 °K. The determination of the Néel temperature and of the energy variation associated with the magnetic transition have allowed the calculation of the ferromagnetic interaction parameter. A study of the variation of the entropy and an analysis of the critical behaviour of the specific heat near the Néel temperature suggest the presence of a large magneto-crystalline coupling.

Introduction. — Les nombreuses études théoriques et expérimentales des halogénures ferreux et, plus particulièrement, du chlorure ferreux [1], [2], [3], [4], [5], [6] ont montré une structure antiferromagnétique à basse température $T_N \sim 10$ °K à 25 °K. La forte anisotropie cristalline de ces composés conduit à un comportement métamagnétique caractéristique [7].

Nous avons réalisé l'étude expérimentale entre 4,2 °K et 60 °K de la chaleur spécifique du chlorure et du bromure ferreux. L'analyse de ces résultats dans un modèle de champ cristallin et dans l'approximation du champ moléculaire fournit des informations précieuses sur les valeurs des paramètres d'anisotropie cristalline et d'interaction d'échange entre ions magnétiques. D'autre part, nous avons confronté le comportement critique de la chaleur spécifique au voisinage de la température de Néel aux divers modèles théoriques existants.

Donnons tout d'abord le cadre théorique dans lequel nous interprétons nos résultats expérimentaux.

Présentation théorique. — La structure cristalline du chlorure ferreux et du bromure ferreux est constituée par des empilements de plans d'ions Fe^{++} séparés par deux plans d'ions Cl^- ou Br^- . Le groupe ponctuel du site du fer est le groupe $\bar{3}m$, les six ions

halogènes premiers voisins d'un ion Fe^{++} occupant les sommets d'un octaèdre légèrement déformé.

La structure antiferromagnétique observée à basse température est formée de plans ferromagnétiques dont les aimantations [4], dirigées suivant l'axe ternaire Oz, sont alternativement de sens opposés. L'ensemble des ions magnétiques se décompose aussi en deux sous-réseaux notés α et β .

Dans une approximation de champ cristallin, le potentiel cristallin v_c sur un ion Fe^{++} est la somme d'un terme K de symétrie cubique et d'un terme T , très inférieur, associé à la distorsion trigonale de l'environnement :

$$v_c = K + T, \quad \text{avec} \quad T \ll K.$$

Nous avons fait en outre l'hypothèse supplémentaire [8] :

$$T \ll v_{LS} \ll K$$

où v_{LS} représente le couplage spin-orbite d'un ion Fe^{++} .

La structure de niveaux d'un ion Fe^{++} dans le potentiel cristallin comprend un triplet inférieur caractérisé par un spin fictif $S = 1$ et séparé par la distorsion trigonale $T \equiv -DS_z^2$, $D > 0$, en un doublet fondamental et un singulet distants de D , les autres niveaux n'intervenant pas pour l'étude de la transition magnétique.

Dans un modèle de champ moléculaire où les

(*) Associé au CNRS.

aimantations moyennes à la température T sont dirigées suivant l'axe Oz , les interactions magnétiques dipolaires et d'échange sont caractérisées par deux paramètres $J_1 > 0$ et $J_2 < 0$ d'interaction effective entre un ion et les deux sous-réseaux magnétiques, l'hamiltonien de champ moléculaire d'un ion du sous-réseau s'écrivant :

$$\mathcal{H}_m = - (J_1 \langle S_z^\alpha \rangle + J_2 \langle S_z^\beta \rangle) S_z^\alpha,$$

où $\langle S_z^\alpha \rangle$ et $\langle S_z^\beta \rangle$ sont les aimantations moyennes réduites des deux sous-réseaux [8].

Les mesures à très basses températures ($T \ll T_N$) du champ seuil associé à la transition métamagnétique [9], [10] et de la susceptibilité perpendiculaire [11], [12], [8] du chlorure et du bromure ferreux ont permis de déterminer la valeur à 0 °K du paramètre d'anisotropie cristalline D et du paramètre d'interaction antiferromagnétique entre sous-réseaux J_2 :

	FeCl ₂	FeBr ₂
$\frac{D}{k}$	10,5 °K	10 °K
$\frac{J_2}{k}$	- 3 °K	- 7,6 °K

La détermination expérimentale de la température de Néel et de la variation d'énergie magnétique lors de la transition conduisent à la valeur du paramètre d'interaction ferromagnétique J_1 à l'intérieur d'un même sous-réseau.

Température de Néel. Variation d'énergie magnétique. — La mesure de la variation thermique de la chaleur spécifique du chlorure ferreux et du bromure ferreux nous a permis de déterminer les températures de Néel de ces deux composés (Fig. 1, 2, 3) :

$$\text{FeCl}_2 : T_N = 23,8 \text{ °K},$$

$$\text{FeBr}_2 : T_N = 14,2 \text{ °K}.$$

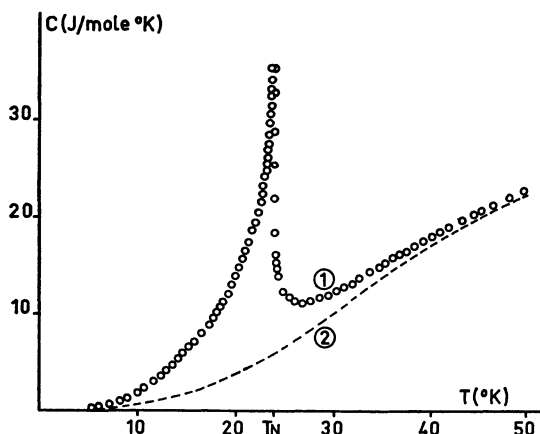


FIG. 1. — Chaleur spécifique du chlorure ferreux : 1) chaleur spécifique totale ; 2) chaleur spécifique de réseau.

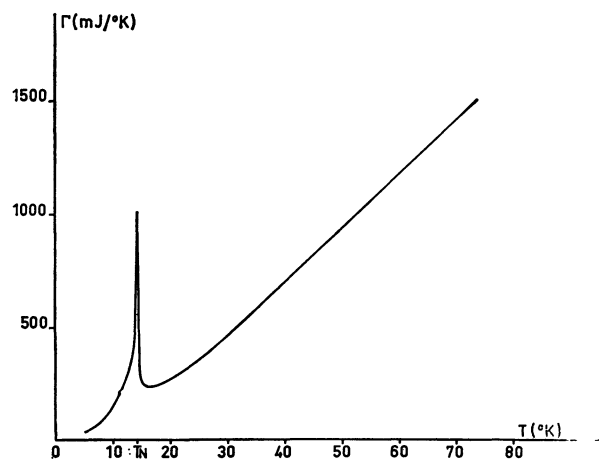


FIG. 2. — Chaleur spécifique du bromure ferreux.

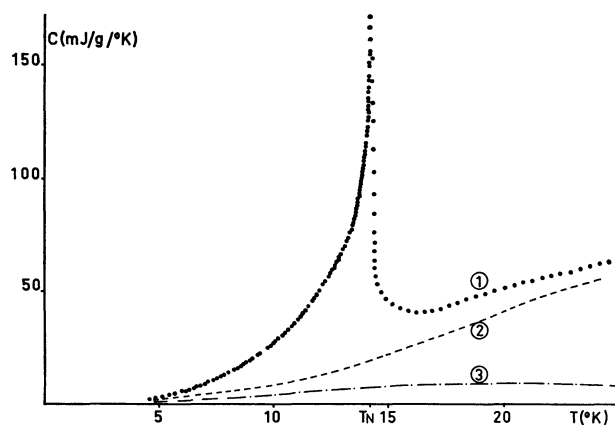


FIG. 3. — Chaleur spécifique du bromure ferreux au voisinage de la transition : 1) chaleur spécifique totale ; 2) chaleur spécifique de réseau ; 3) anomalie Shottky ($D = 40 \text{ °K}$).

Les mesures de températures ont été effectuées à l'aide de deux thermomètres à résistance de germanium dont l'étalonnage est connu avec une précision meilleure que 1 %. Le premier (cryostance CGE) a été étalonné au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay par une mesure de tension de vapeur de fluides cryogéniques, et mesure de susceptibilité de l'alun de chrome et de potassium. Le deuxième thermomètre a été étalonné par le constructeur (Scientific Instruments). Les étalonnages ont été vérifiés aux températures de l'hélium liquide et de l'hydrogène liquide.

La valeur de la température de Néel obtenue pour le chlorure ferreux est en accord satisfaisant avec le résultat obtenu par Trapeznikowa [2], tandis que la température de Néel du bromure ferreux est sensiblement différente de celle obtenue par Bizette [11] et Brade [13].

Dans un modèle de champ moléculaire, la connaissance de la température de Néel, du paramètre d'anisotropie cristalline D et du paramètre d'interaction antiferromagnétique J_2 permet de déterminer la valeur du paramètre d'interaction ferromagnétique J_1 :

$$(J_1 - J_2) \frac{1}{kT_N} = 1 + \frac{1}{2} \exp \left[- \frac{D}{kT_N} \right].$$

D'autres méthodes statistiques permettent de calculer la température de Néel. Dans le cas présent, l'étude comparée des diverses méthodes [14] montre que seule la méthode des fonctions de Green peut donner de bons résultats. D'une façon assez empirique, en utilisant les résultats obtenus par Lines [15], nous pouvons admettre :

$$T_N (\text{Green}) = 0,75 T_N (\text{champ moléculaire}).$$

Nous avons ainsi évalué les valeurs du paramètre d'interaction ferromagnétique J_1 :

$$\text{FeCl}_2 : \frac{J_1}{k} = 40 \text{ }^\circ\text{K},$$

$$\text{FeBr}_2 : \frac{J_1}{k} = 16,9 \text{ }^\circ\text{K}.$$

Nous pouvons obtenir une autre évaluation du paramètre d'interaction ferromagnétique J_1 en mesurant la variation d'énergie ΔE lors de la transition :

$$\Delta E = \frac{1}{2} Nk(J_1 - J_2) + Nk \frac{D}{3}.$$

La principale difficulté réside dans la séparation de la chaleur spécifique de réseau et de la chaleur spécifique magnétique. Dans un développement au deuxième ordre de la chaleur spécifique magnétique à haute température, le terme croisé entre l'interaction magnétique et l'anisotropie cristalline est nul, donc les deux contributions se séparent.

Nous avons calculé la chaleur spécifique d'interaction magnétique par une méthode de développement à haute température, l'hamiltonien du système s'écrivant :

$$\mathcal{H}_m = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j.$$

On obtient alors l'expression asymptotique de la chaleur spécifique d'interaction magnétique à haute température :

$$C_m = \frac{Nk}{k^2 T^2} \frac{2}{3} \sum_j (2 g'^2 J_{ij})^2.$$

A l'aide de quelques approximations dans l'évaluation des paramètres d'échange, on obtient :

$$\text{FeCl}_2 : C_m \sim \frac{500}{T^2} \text{ J/mole. }^\circ\text{K}$$

$$\text{FeBr}_2 : C_m \sim \frac{350}{T^2} \text{ J/mole. }^\circ\text{K}.$$

L'anomalie Shottky de la chaleur spécifique dans le cas d'un ion dont le doublet fondamental et le singulet supérieur sont séparés par une énergie D , s'écrit :

$$C_D = 2 kN \frac{D^2}{k^2 T^2} \frac{e^{-D/kT}}{(2 + e^{-D/kT})^2}.$$

La chaleur spécifique de réseau à haute température ($T > 30 \text{ }^\circ\text{K}$ pour FeCl_2 , $T > 20 \text{ }^\circ\text{K}$ pour FeBr_2) a été calculée en soustrayant les deux contributions précédentes à la chaleur spécifique totale mesurée. Aux températures inférieures, la chaleur spécifique de réseau a été déterminée en supposant pour FeCl_2 et FeBr_2 des lois de variations thermiques analogues à celles observées par Itskevich dans les composés isomorphes diamagnétiques CdCl_2 et CdBr_2 [16].

Nous avons évalué la variation d'énergie ΔE en prenant plusieurs valeurs d'essai pour le paramètre d'anisotropie cristalline D ($D/k = 7 \text{ }^\circ\text{K}, 10 \text{ }^\circ\text{K}, \dots, 50 \text{ }^\circ\text{K}$). Comme on pouvait l'attendre, la détermination par la méthode ci-dessus de la valeur du paramètre J_1 est pratiquement indépendante de la valeur de D . Nous avons ainsi obtenu une bonne confirmation de la valeur du paramètre d'interaction ferromagnétique déterminée à partir de la température de Néel :

$$\text{FeCl}_2 : \frac{J_1}{k} = 40 \text{ }^\circ\text{K} \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{K},$$

$$\text{FeBr}_2 : \frac{J_1}{k} = 17,2 \text{ }^\circ\text{K} \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{K}.$$

Variation d'entropie magnétique. — La mesure de la chaleur spécifique permet ainsi d'obtenir la variation d'entropie magnétique lors de la transition.

Dans l'analyse des résultats expérimentaux, il est indispensable de tenir compte de l'ordre de grandeur relatif de l'anisotropie cristalline et des interactions magnétiques. En effet, si le paramètre d'anisotropie cristalline D est peu différent de kT_N , la variation d'entropie $\Delta S = R \text{ Log } 3$ se produit essentiellement au voisinage de la température de Néel. Par contre, si D est plus grand, la majeure partie de la variation d'entropie due à l'anisotropie cristalline ($\Delta S_D = R \text{ Log } \frac{3}{2}$) se produit au-dessus de T_N . La forme très aplatie de l'anomalie Shottky associée ne permet pas alors de la séparer facilement de la chaleur spécifique de réseau. La détermination expérimentale de la variation d'entropie lors de la transition permet donc d'obtenir indirectement un ordre de grandeur du paramètre d'anisotropie cristalline D .

Dans le cas du chlorure ferreux, la variation d'entropie observée s'interprète bien en considérant la valeur à $0 \text{ }^\circ\text{K}$ du paramètre d'anisotropie cristalline $D = 10,5 \text{ }^\circ\text{K}$.

Par contre, dans le cas du bromure ferreux, l'accord entre la valeur expérimentale de la variation d'entropie et sa valeur théorique dans notre modèle n'a pu être réalisé qu'en considérant une valeur du paramètre d'anisotropie cristalline $D/k \sim 45 \text{ }^\circ\text{K}$ très supérieure à sa valeur à $0 \text{ }^\circ\text{K}$, $D/k = 10 \text{ }^\circ\text{K}$. Ce résultat suggère l'hypothèse d'une grande variation du paramètre d'anisotropie cristalline du bromure ferreux lors de la transition, en raison d'un fort couplage magnéto-cristallin.

Comportement critique. — Nous avons étudié le comportement critique du chlorure et du bromure ferreux afin de le comparer aux résultats théoriques existant pour les différents modèles.

FeCl₂. — Au-dessous de la température d'ordre, nous observons une singularité logarithmique (Fig. 4)

$$C(T) = 6,6 \operatorname{Log} \left(1 - \frac{T}{T_N^-} \right) - 1,7 \text{ J/mole. } ^\circ\text{K},$$

avec :

$$T_N^- = 23,98 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

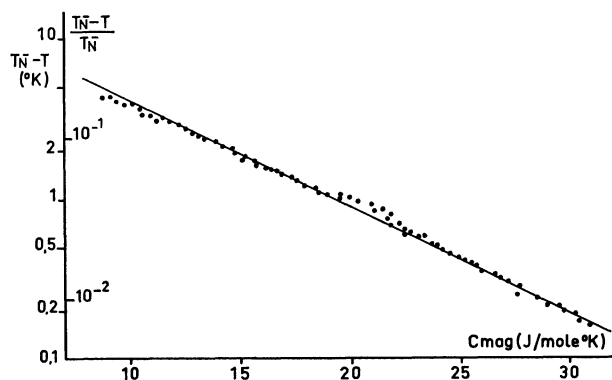


FIG. 4. — Comportement critique de la chaleur spécifique de FeCl₂ au-dessous de la température de Néel ($T_N^- = 23,98 \text{ } ^\circ\text{K}$).

La loi précédente est valable pour les températures définies par :

$$6 \times 10^{-3} \leq 1 - \frac{T}{T_N^-} \leq 1,5 \times 10^{-1}.$$

Au-dessus de la température d'ordre, nous observons une loi asymptotique (Fig. 5) :

$$C = 2,19 \left(\frac{T}{T_N^+} - 1 \right)^{-\alpha},$$

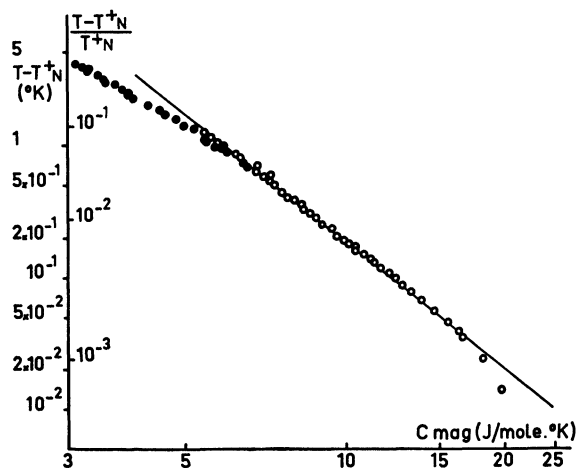


FIG. 5. — Comportement critique de la chaleur spécifique de FeCl₂ au-dessus de la température de Néel ($T_N^+ = 23,90 \text{ } ^\circ\text{K}$).

avec

$$T_N^+ = 23,90 \text{ } ^\circ\text{K} \text{ et } \alpha = 0,31 \pm 0,03.$$

Cette loi est valable pour :

$$1,5 \times 10^{-3} \leq \frac{T}{T_N^+} - 1 \leq 5,5 \times 10^{-2}.$$

FeBr₂. — Nous observons également une divergence logarithmique au-dessous de la température d'ordre (Fig. 6) :

$$C(T) = -454,1 \operatorname{Log} \frac{T_N - T}{T_N} + 195 \text{ J/mole. } ^\circ\text{K},$$

avec

$$T_N = 14,20 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

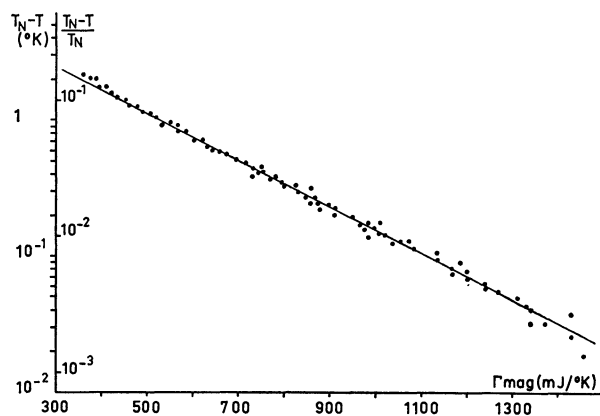


FIG. 6. — Comportement critique de la chaleur spécifique de FeBr₂ au-dessous de la température de Néel ($T_N = 14,19 \text{ } ^\circ\text{K}$).

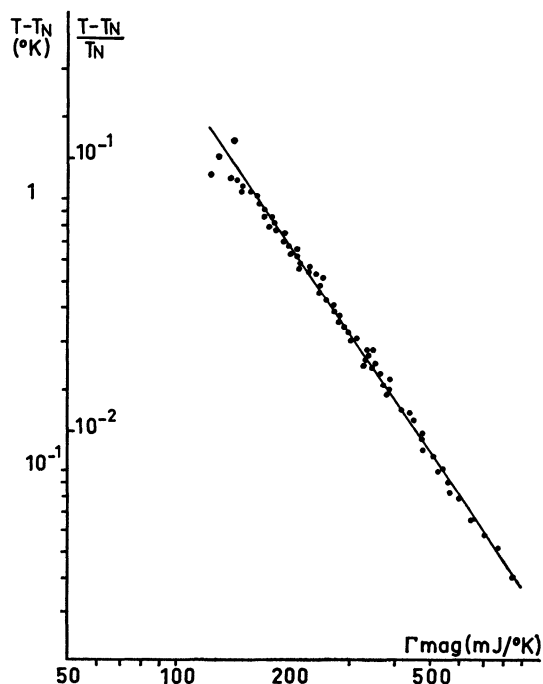


FIG. 7. — Comportement critique de la chaleur spécifique de FeBr₂ au-dessus de la température de Néel ($T_N = 14,19 \text{ } ^\circ\text{K}$).

Cette loi est valable pour :

$$3 \times 10^{-3} \leq \frac{T - T_N}{T_N} \leq 10^{-1} .$$

Au-dessus de la température d'ordre, nous observons une loi asymptotique de la forme :

$$C \sim \left(\frac{T - T_N}{T_N} \right)^{-\alpha} ,$$

avec

$$T_N = 14,20 \text{ }^\circ\text{K} \text{ et } 1,32 \leq \alpha \leq 1,56 .$$

Notons que le choix de l'étendue du domaine de température influe considérablement sur la nature de la loi asymptotique. Ainsi, les lois asymptotiques précédentes ont été obtenues de sorte qu'elles soient valables dans l'intervalle maximum de température (écart relatif par rapport à T_N). Mais nous pouvons prendre d'autres critères de choix de la loi asymptotique et obtenir ainsi des résultats différents.

Comparaison avec la théorie. — Le chlorure ferreux et le bromure ferreux ne peuvent être décrits, ni par un modèle d'Ising, ni par un modèle d'Heisenberg. En effet, on aurait un modèle d'Ising si le paramètre d'anisotropie cristalline D était supérieur aux paramètres d'interaction magnétique (anisotropie très forte) et dans le cas contraire ($D \simeq 0$), on aurait un bon modèle d'Heisenberg.

Nous pouvons remarquer que pour les deux composés, les indices critiques α et α' ne vérifient pas les relations d'homologie $\alpha = \alpha'$.

D'autre part, la valeur de α est supérieure dans les deux cas à toutes les valeurs théoriques prévues dans

les différents modèles. L'écart est particulièrement important dans le cas du bromure ferreux.

Dans la majorité des études théoriques développées à ce jour, on ne tient pas compte des variations éventuelles des paramètres d'interaction magnétique entre spins lors de la transition. Or, cet effet peut avoir une influence considérable sur la nature des singularités des grandeurs magnétiques. En particulier, il est possible que la divergence rapide de la chaleur spécifique au-dessus de T_N soit une manifestation d'une certaine instabilité du réseau au voisinage de la transition magnétique. Dans le cas du bromure ferreux, cette remarque rejoint l'hypothèse d'un fort couplage magnéto-cristallin émise précédemment pour interpréter la valeur de la variation d'entropie ΔS lors de la transition.

Conclusion. — La mesure de la variation thermique de la chaleur spécifique a permis de déterminer le paramètre d'interaction ferromagnétique J_1 pour le chlorure et le bromure ferreux.

D'autre part, l'étude de la variation d'entropie lors de la transition et l'analyse du comportement critique de la chaleur spécifique magnétique au voisinage de la température de Néel peuvent conduire à l'hypothèse d'un fort couplage magnéto-cristallin. Cependant, cette hypothèse est étayée sur la mesure de quantités dont le comportement est à l'heure actuelle encore mal compris, même en l'absence de couplage magnéto-cristallin. Il serait donc nécessaire de faire une étude expérimentale plus poussée, par exemple en mesurant la variation thermique des paramètres cristallins afin d'estimer l'importance d'un tel couplage dans le bromure ferreux.

Bibliographie

- [1] LANDAU (L.), *Physik. Z. Sowjet*, 1933, 4, 675.
- [2] TRAPEZNIKOWA (O.) et SHUBNIKOW (L.), *Physik. Z. Sowjet*, 1935, 7, 66.
- [3] STARR (C.), BITTER (F.) et KAUFMANN (A. R.), *Phys. Rev.*, 1940, 58, 977.
- [4] HERPIN (A.) et MERIEL (P.), Colloque National de Magnétisme, Strasbourg, 1957, CNRS Paris, 1958, 105.
- [5] KANAMORI (J.), *Prog. Theor. Phys.*, 1958, 20, 890.
- [6] JACOBS (I. S.) et LAWRENCE (P. E.), *Phys. Rev.*, 1957, 164, 866.
- [7] NÉEL (L.), *C. R. Acad. Sci., Paris*, 1956, 242, 1549.
- [8] CARRARA (P.), Thèse, Orsay, 1967.
- [9] JACOBS (I. S.) et LAWRENCE (P. E.), *J. Appl. Phys.*, 1964, 35, 3, 996.
- [10] CARRARA (P.), FERT (A. R.), LANUSSE (M. C.), MISCHLER (G.) et REDOULES (J. P.), Étude du diagramme d'équilibre du bromure ferreux (à paraître).
- [11] BIZETTE (H.), TERRIER (C.), TSAI (B.), *C. R. Acad. Sci., Paris*, 1957, 245, 507.
- [12] TRAPP (C.), Thèse, University of Chicago, 1963.
- [13] BRADE (R. M.) and YATES (B.), *J. Phys. C. Solid St. Phys.*, 1971, 4, 876.
- [14] LINES (M. E.), *Phys. Rev.*, 1964, 133, A 841.
- [15] LINES (M. E.), *Phys. Rev.*, 1963, 131, 540.
- [16] ITSKEVICH (E. S.) et STRELKOV (P. G.), *Sov. Phys. JEPT*, 1957, 5, 3, 394.