

Des oxydes et des blocs magnétiques

Approche expérimentale et théorique

Houria Kabbour et Olivier Mentré

Résumé Cet article illustre une approche combinatoire « chimie des blocs-expérience-simulations » pour découvrir de nouvelles phases inorganiques et mieux comprendre leurs propriétés. Les exemples choisis montrent tout son potentiel avec une grande variété de structures et de propriétés physico-chimiques. Les cas présentés sont axés sur des structures de basse dimension à blocs magnétiques. Le but est de continuer à proposer à la communauté des chimistes et physiciens du solide des composés inédits potentiellement sources de phénomènes physiques originaux.

Mots-clés **Blocs inorganiques, chimie exploratoire, magnétisme, basse dimension, DFT.**

Abstract **Oxides and magnetic blocks: experimental and theoretical approach**

This review illustrates the combinatorial approach “modular chemistry-experiment-simulation” for the discovery of new inorganic phases and their properties comprehension. The chosen examples highlight its great potential with a large variety of structures and properties. The cases developed are focused on low dimension magnetic structures. The goal is to provide the solid state physics and chemistry community with new compounds potentially source of novel physics.

Keywords **Inorganic building blocks, prospective chemistry, magnetism, low dimension, DFT.**

Introduction

La recherche de nouveaux composés : une quête nécessaire

Deux récentes actions nationales de formation (ANF) du CNRS impliquant chimistes et physiciens de la matière condensée (Bordeaux 2011, Caen 2015) ont alerté sur la nécessité de promouvoir la recherche exploratoire de nouvelles phases et d'édifices cristallins originaux [1]. En effet, alors que les recherches tournées vers l'optimisation de matériaux fonctionnels prédominent au détriment de la recherche de composés originaux, la communauté de chimie du solide appuyée par celle de physique du solide réagit depuis quelques années pour rappeler l'importance fondamentale d'une recherche « en amont », au cœur du métier de la recherche. Au bilan de ces deux ANF, chimistes et physiciens du solide affirment l'importance de leur collaboration *via* une recherche exploratoire de nouveaux composés forte, gardant toujours à l'esprit le triptyque « synthèse-cristallochimie-propriétés physiques » à l'origine de la découverte de matériaux à fort impact sociétal. À l'international, des notes sont régulièrement publiées dans les journaux scientifiques, tel le « Report from the third workshop on future directions of solid-state chemistry: the status of solid-state chemistry and its impact in the physical sciences » dans *Progress in Solid State Chemistry* [2]. Soutenir ce pan de recherche crucial pour l'avenir est un enjeu majeur. En effet, l'émergence régulière de nouvelles phases assurera « une matière » de travail pour la recherche de phénomènes inédits en rupture avec l'état de l'art, ainsi que de grandes avancées technologiques.

Des méthodes exploratoires raisonnées pour soutenir cet effort

En chimie inorganique, après l'exploration systématique de diagrammes de phases, des démarches prédictives et

outils adaptés se sont développés. Par exemple, l'approche modulaire qui consiste à considérer une structure comme un assemblage de blocs/briques est incontournable (supramolécules [3], MOF (« metal organic frameworks ») [4-5], séries d'homologues inorganiques [6-7] etc.). Même pour les solides hybrides MOF, l'existence de blocs élémentaires a été identifiée durant leur formation, ce qui a permis le développement d'outils de simulation pour la prédiction de structures cristallines de ce type [8]. En ce qui concerne les composés purement inorganiques, cette démarche a été rationalisée au niveau de matériaux à caractère 2D [9], mais est valable pour d'autres types d'édifices inorganiques [10]. Ainsi, disposant d'entités élémentaires prédéfinies, il est possible de prédire de nouveaux édifices et de guider la synthèse de nouvelles phases pré-formulées. De nombreux outils de calcul tels que les algorithmes génétiques, ou plus récemment des approches « data-driven » [11], sont également disponibles ; l'ambition est d'accélérer la découverte de nouveaux matériaux dans des domaines variés en proposant des structurations et compositions hypothétiques adaptées. Aux expérimentalistes de les réaliser... Les méthodes « high-throughput » [12] permettent quant à elles de passer au crible parfois des dizaines de milliers de composés connus afin d'identifier les meilleurs candidats pour une propriété donnée.

Calculs DFT pour assister la recherche de nouveaux matériaux au laboratoire

L'utilisation de la DFT (hors des techniques « high-throughput »), une théorie qui a permis par ses fondements de simplifier l'accès à l'état fondamental et à l'énergie de systèmes complexes avec une précision grandissante, est une aide précieuse à la recherche de nouvelles phases. Par exemple, des modèles structuraux hypothétiques bâtis par une approche modulaire peuvent être ajustés par optimisation de la structure cristalline et validés. Il est également possible d'anticiper les propriétés de ces phases par le calcul

de leur structure électronique et de cibler celles qui présentent le plus d'intérêt. En outre, dans l'étude des relations structure-propriétés, la DFT apporte des points clés qui peuvent permettre de mieux cibler les structures/compositions en fonction des propriétés recherchées. Par exemple, il a été démontré par DFT que dans certaines phases inorganiques à caractère 2D, les modules 2D à la base de l'empilement ont leur identité électronique propre et portent une propriété spécifique indépendamment de l'édifice final [13]. Ainsi, il est possible d'imaginer de nouveaux composés multifonctionnels par des associations originales de blocs 2D judicieusement choisis [14]. La synergie expérience-simulation est donc une démarche très pertinente dans l'élaboration de nouveaux matériaux que nous tachons d'appliquer à notre recherche en amont.

C'est donc suivant cette démarche que se déroule une partie de nos travaux, visant entre autres l'élaboration de phases inédites inorganiques de basse dimension. En effet, les nouveaux matériaux présentant un magnétisme confiné (basse dimensionnalité, topologie 1D ou 2D) sont d'un grand intérêt du fait de la versatilité de l'interaction entre entités magnétiques et champ externe. Des états fondamentaux exotiques et autres phénomènes telles des transitions induites par un champ en découlent, conséquences d'une forte anisotropie magnéto-cristalline. Pour les métaux de transition, cette dernière est favorisée par certains ions (Fe^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+}) à fort couplage spin-orbite à la base de nos travaux. Les phénomènes recherchés, outre leur rareté, montrent des similitudes avec les propriétés recherchées dans l'électronique de spin, d'où des applications potentielles pour le stockage de données haute densité.

Par exemple, des composés comme $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ [15] et $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ dopé au chrome [16] sont bâtis à partir de sous-unités magnétiques déconnectées et montrent une aimantation en plateaux associés à différents états résistifs nécessaire dans des systèmes de jonctions magnétiques à effet tunnel. Plus particulièrement, $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ dopé au chrome montre intrinsèquement un comportement de type vanne de spin habituellement réalisé dans des hétéro-systèmes de type multicouche. On comprendra donc notre motivation quant à la recherche de nouveaux composés ferromagnétiques basse dimension ou métamagnétiques d'un point de vue fondamental, mais également en anticipant des développements futurs.

Ainsi, nous proposons dans cette courte revue non exhaustive quelques résultats marquants obtenus dans le cadre de ces travaux. Les types structuraux sélectionnés sont divers mais valident les notions de blocs, d'empilements entre eux, de découpage virtuel ou non et des propriétés qui peuvent en résulter. Nous avons également introduit une partie importante des méthodes de calcul qui nous permettent parfois de comprendre ou d'anticiper les composés en question *via* cette cristallographie modulaire.

Des oxydes et des blocs

Le découpage de structures inorganiques complexes en blocs élémentaires, modifiables et interchangeable, est un des principes de base de la cristallographie, science qui consiste à la lecture, au décodage et à la compréhension d'une structure cristallographique. La notion de motif/bloc élémentaire s'appuie souvent sur des liaisons chimiques « intra » et « inter » blocs de natures différentes, à la base du pré-découpage. Cependant, sur la base d'un examen de la structure essentiellement empirique, cette cristallographie

modulaire peut suggérer des liaisons chimiques inter-blocs relativement faibles, loin de la réalité. Dans tous les cas, ce jeu de construction permet de comprendre des relations structurales au sein de séries parfois complexes et d'anticiper des membres non répertoriés. Un exemple célèbre et ancien concerne les phases de Magnéli $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ [17] dont les blocs bidimensionnels réguliers sont associés périodiquement par cisaillement de la structure parente de TiO_2 . Il n'est nullement notion ici de hiérarchie dans les liaisons, mais cette approche descriptive permet clairement une vision globale de l'ensemble de la famille. C'est dans ce contexte que nous avons étudié une vaste série dérivée des phases pérovskites.

Pérovskites hexagonales oxy-halogénées

Contrairement aux pérovskites « classiques » ABO_3 formées d'un empilement de couches $[\text{AO}_3]$ de type cubique (*c*) qui conduit de part et d'autre à une connexion par les sommets d'octaèdres BO_6 , les pérovskites hexagonales se distinguent par l'intervention d'empilements hexagonaux (*h*) ou mixtes (*c* et *h*) dans la structure. La structure hexagonale extrême est dite 2H car la maille élémentaire contient deux couches *h* (voir *figure 1*), ce qui mène à des chaînes infinies d'octaèdres partageant des faces suivant un caractère 1D prononcé. De nombreux types structuraux se déclinent ensuite par l'insertion de couches *c* dans l'empilement qui brise les chaînes infinies pour laisser place à des oligomères de *n* octaèdres (trimère, tétramère etc.) séparés par des fragments d'octaèdres connectés. Dans le cas du système type $\text{BaCo}^{3/4+}\text{O}_{3-x}$, la mise en ordre de différents degrés d'oxydation du cobalt avec des affinités spécifiques en termes de coordination conduit à la ségrégation de lacunes oxygénées dans des couches *c*- $[\text{BaO}_2]$ formant des tétraèdres terminaux. Dès lors, la notion de blocs 2D prend tout son sens de part et d'autre de ces polyèdres non connectés. Il est bien évident que ce découpage est virtuel car il néglige les interactions avec les ions Ba^{2+} de l'inter-bloc, mais au moins au niveau des propriétés magnétiques au centre de cet article, les ions magnétiques $\text{Co}^{3/4+}$ semblent non connectés au premier abord. Alors que les polymorphes oxydes avec des couches *c*- $[\text{BaO}_2]$ sont déconnectés, la substitution d'un oxygène par un halogène *X* (*X* = F, Cl) conduit à des couches *h*- $[\text{BaOX}]$ aux bornes desquelles les tétraèdres terminaux partagent un sommet. Les tétraèdres forment ainsi un dimère selon une structure dans laquelle les blocs sont maintenant « connectés ». En augmentant la taille de l'ion *X*, on crée pour des raisons stériques une couche double $[\text{Ba}_2\text{O}_2\text{Br}]$ qui accentuera cette déconnexion. Les conditions de synthèse permettent l'accès à des oligomères de trois ou quatre octaèdres selon la valence totale du cobalt dans le solide. L'ensemble des polytypes induit donc une chimie de blocs et d'inter-blocs dont les principes cristallographiques sont présentés sur la *figure 1*.

À l'origine, les travaux de P. Lacorre et J. Pannetier [18] ont permis une approche prédictive *via* le développement d'outils de simulation (type Monte-Carlo) pour la prédiction de structures magnétiques de solides 3D. En ce qui concerne notre approche, sur la base des mesures magnétiques expérimentales, une description rationnelle des propriétés magnétiques de ces phases à partir de ce découpage modulaire a été développée dans notre équipe. Il apparaît que les interactions intra-blocs ferromagnétiques sont conservées tandis que les couplages magnétiques inter-blocs dépendent fortement du type d'interface et donc de la connectivité entre

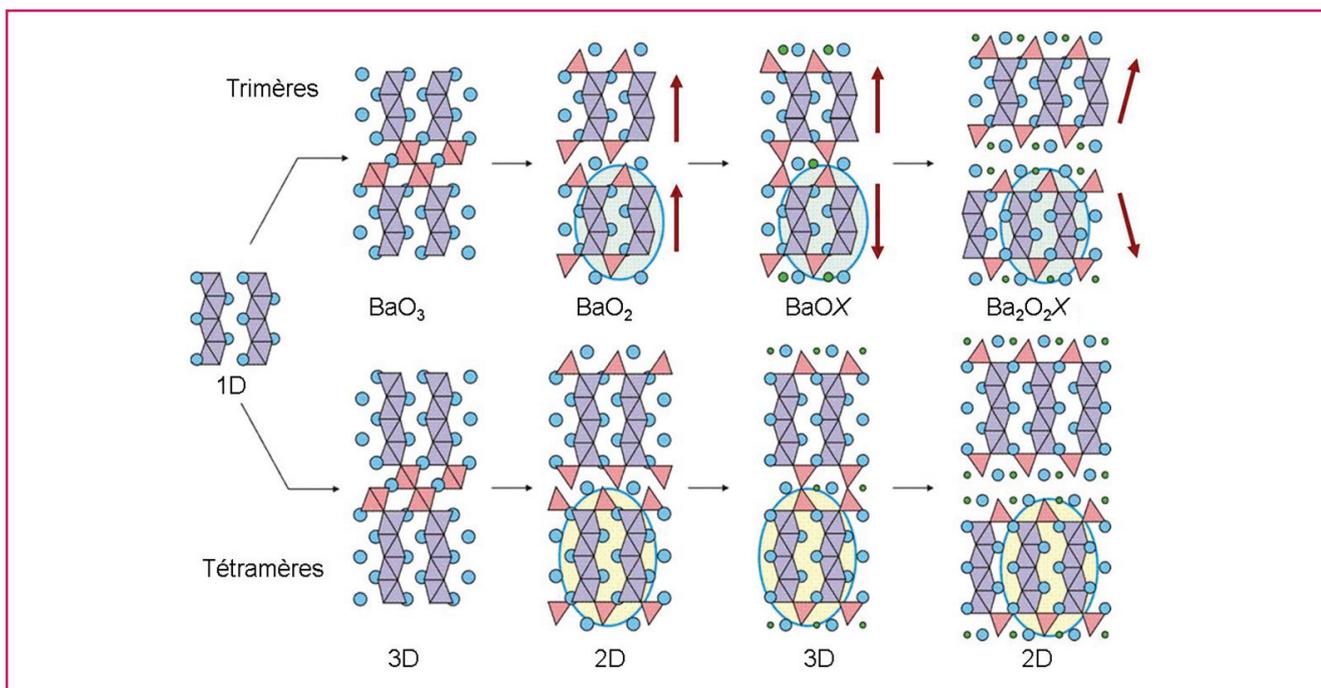


Figure 1 - Illustration de pérovskites hexagonales à unités trimères ou tétramères avec des connectivités variées en fonction de la nature des couches séparatrices (BaO₃/BaO₂/BaOX ou Ba₂O₂X). La dimensionnalité globale (1, 2 ou 3D) résultante est notée en dessous des structures. Les interactions magnétiques intra-blocs sont similaires (flèches rouges, ferromagnétique au sein des oligomères), tandis que les interactions inter-blocs dépendent de la connectivité entre ces blocs.

les blocs [19]. Typiquement, à basse température, les blocs gardent systématiquement un caractère ferromagnétique, mais se couplent entre eux le long de l'empilement de manière ferromagnétique dans le cas des phases déconnectées (interface [BaO₂]) ou antiferromagnétique pour les phases connectées (interface [BaOX]). Quand la déconnection est exagérée (interface [Ba₂O₂X]), les couplages entre les blocs sont plus faibles et leurs moments s'alignent suivant un champ magnétique appliqué. On a alors une transition métamagnétique d'un état globalement antiferromagnétique entre les blocs à champ nul, vers un état ferromagnétique. Les propriétés électriques dépendent également de la connexion entre les blocs, avec une augmentation progressive de la résistivité au fur et à mesure de la déconnection, qui atteste d'un transport intra-bloc plus favorable.

Ségrégation cationique, solution par le calcul

Dans cette famille de pérovskites hexagonales, la topologie des blocs peut être modifiée en jouant sur la composition chimique. Typiquement, dans le système mixte Co/Mn, des cristaux du composé Ba₈Co₂Mn₆ClO₂₂ ont été isolés, présentant un nouveau bloc 1D de type 8H avec des oligomères de six octaèdres partageant des faces. Les monocristaux étant préparés en petite quantité dans des mélanges inhomogènes, les propriétés physiques ne peuvent pas facilement être étudiées. Typiquement sur ce type d'échantillon, l'analyse structurale par DRX peut être complétée par une analyse élémentaire (EDS par exemple), confirmant un rapport Co:Mn ~ 2:6 mais ne rendant pas compte de la distribution des cations dans les différents sites cristallins.

Étant donné l'impossibilité de distinguer le cobalt et le manganèse par diffraction des rayons X, leur distribution le long de la chaîne 8H a été étudiée par DFT avec le code de calcul VASP [20]. Nous souhaitons *via* cette étude simple

mettre en avant les possibilités offertes par ces calculs dans une problématique d'ordre purement cristallographique.

Pour ce faire, des modèles selon plusieurs distributions Co/Mn ont été bâtis tels que présentés sur la figure 2. Afin de limiter la quantité de modèles, une certaine symétrie est introduite dans la distribution. Il est à noter que les couches d'interface entre les blocs [BaOCl_{1-x}] qui sont légèrement désordonnées et sous-stœchiométriques sont idéalisées dans les modèles calculés. Finalement, les deux atomes de cobalt sont placés dans : 1) les deux *Td*, 2) les deux *Oh* centraux, 3) les deux *Oh* intermédiaires, ou 4) les deux *Oh* en bout de chaîne, tandis que les manganèses occupent les six polyèdres

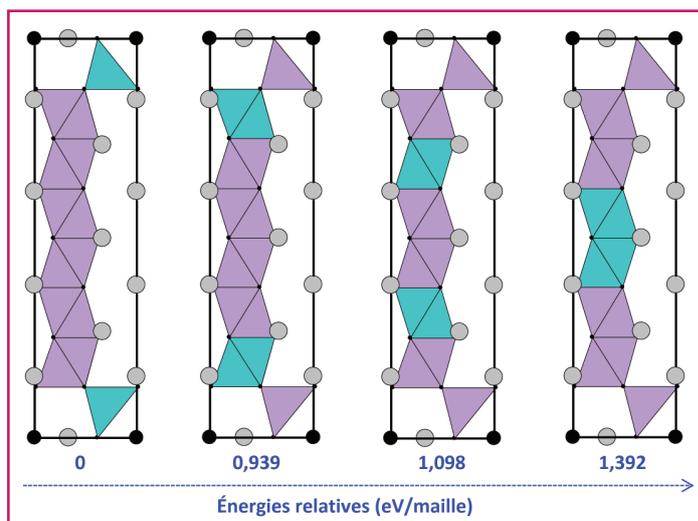


Figure 2 - Modèles de distribution calculés par DFT du plus stable au moins stable. Les énergies relatives sont indiquées sous chaque modèle pour l'approximation GGA en configuration de spin AFM. Les polyèdres de Co (Mn) sont représentés en bleu (violet).

restants. Pour plus de précision, la polarisation de spin a été introduite en considérant une configuration ferromagnétique (FM) ou une configuration tout antiferromagnétique (AFM) le long des chaînes. Les énergies des quatre modèles sont ainsi calculées avec une grande précision et montrent que la structure la plus stable est celle avec les atomes de cobalt placés dans les Td quelle que soit la configuration magnétique testée. Une étude plus poussée de la distribution la plus stable montre que les interactions AFM sont stabilisantes, ce qui est attendu à partir du comportement magnétique de composés voisins riches en manganèse $BaMnO_{3-x}$ [21]. Ces calculs permettent également d'en savoir plus sur les états de spin et les valences probables dans chacun des sites par analyses des densités d'états projetées sur les niveaux électroniques d des métaux de transition. Le détail serait fastidieux mais a conduit dans ce cas à la proposition de la distribution $Co^{3+}(Td)$ et $Mn^{4+}(Oh)$ qui semble raisonnable. Cet exemple montre comment les calculs sont adaptés à des topologies en blocs, qui présentent donc des caractères très distincts en bord et au cœur des modules. Ils permettent une bonne compréhension des matériaux, dans un contexte où les mesures expérimentales restent limitées par la nature même de l'échantillon.

Des blocs et des propriétés magnétiques atypiques

Un exemple d'anisotropie magnétique à l'inter-bloc

Nous avons vu succinctement dans les composés précédents des ordres magnétiques contrôlés par l'interface entre

les blocs. Il s'agissait d'une approche « avec les mains » : typiquement, les couplages entre les blocs dépendent de chemins magnétiques géométriques, ils changent selon l'interfaçage et diminuent lorsque ces blocs sont progressivement déconnectés. Nous allons dans cette seconde partie énoncer quelques exemples de propriétés magnétiques plus complexes liées à ce type de topologie et dont la compréhension nécessite une analyse plus en détail des calculs *ab initio*. Tout d'abord, dans la même série de composés, nous allons maintenant aller dans le détail des composés oxyfluorures (interface $[BaOF]$) trimères et tétramères déjà représentés sur la *figure 1*. Dans ce cas, l'insertion de fluor se fait donc dans un site spécifique dédié, contrairement à la plupart des oxyfluorures de métaux de transition dans lesquels les anions F^- et O^{2-} cohabitent sur des sites cristallins mixtes, tout en initiant des changements de propriétés drastiques. Par exemple, $Sr_2Mn_2O_5$ initialement AFM devient ferromagnétique en formant $Sr_2Mn_2(O,F)_6$ [22]. Revenons dans le détail des structures cristallines des composés à blocs connectés trimères (*figure 3a*) et tétramères (*figure 3b*) déjà présentées dans la première partie.

Les résolutions structurales conjuguant la diffraction des rayons X et la diffraction des neutrons ont mis en évidence des nuances subtiles, notamment au niveau des couches d'interface non stœchiométriques $[BaOF_{1-x}]$ conduisant aux formules $Ba_6Co_6F_{0,93}O_{16}$ (i.e. $Ba_6Co_6F_{1-x}O_{16}$) et $Ba_5Co_5F_{0,77}O_{12,88}$ (i.e. $Ba_5Co_5F_{1-x}O_{13-\delta}$) si on tient également compte d'une sous-stœchiométrie δ en oxygène sur certains sites. À l'interface, nous avons pu montrer que le composé $Ba_5Co_5F_{0,77}O_{12,88}$ présente des dimères Co_2O_7 beaucoup plus distordus que dans $Ba_6Co_6F_{0,93}O_{16}$,

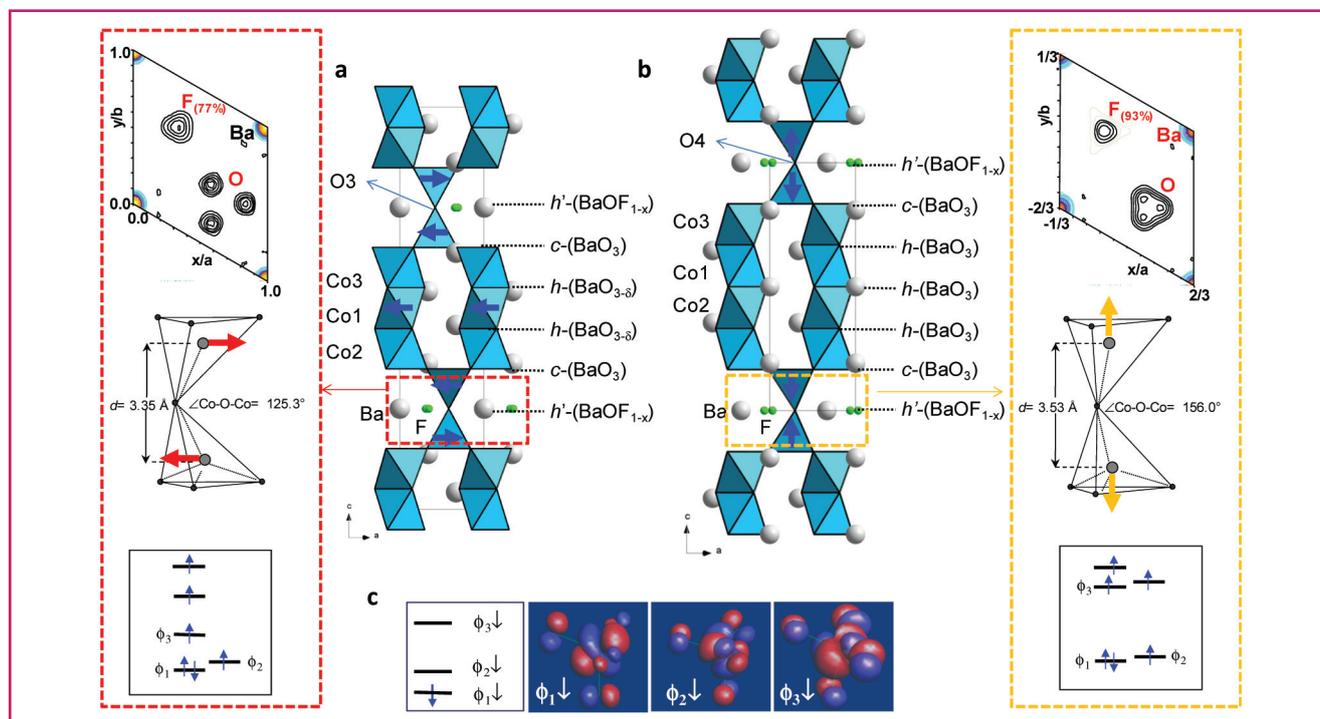


Figure 3 - Structures cristallines et magnétiques de a) $Ba_5Co_5F_{1-x}O_{13-\delta}$ et b) $Ba_6Co_6F_{1-x}O_{16-\delta}$ issues de l'affinement à partir de données de diffraction des neutrons. La nature et le type d'empilement des couches sont indiqués. Les flèches sur les polyèdres indiquent la direction des moments magnétiques sur les atomes de cobalt. Le Co3 est magnétique dans les deux structures tandis que Co2 est magnétique dans a) avec un moment plus faible. Pour chaque composé, la carte de Fourier au niveau de la couche $[BaOF_{1-x}]$ et le dimère de $Td Co_2O_7$ correspondant sont donnés. De même, le schéma d'éclatement orbitaire (calculs EHTB) des niveaux du bloc d pour un $Td CoO_4$ issu des Co_2O_7 est donné avec l'occupation des électrons déduite en corrélation avec la DFT, i.e. pour un $Co^{3+}(d^6)$ haut spin. c) Formes des orbitales moléculaires (OM) bas spin les plus hautes occupées et les deux plus basses occupées pour un $Td CoO_4$ dans $Ba_5Co_5F_{1-x}O_{13-\delta}$.

en raison du caractère plus lacunaire du site fluoré. De fait, la distorsion des dimères Co_2O_7 provient de l'excentrage de l'oxygène vers les sites F^- vides (cf. *figure 3*).

De manière surprenante, les propriétés magnétiques de ces deux composés diffèrent notablement, comme illustré sur la *figure 3*. Dans le cas du composé $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{F}_{0,77}\text{O}_{12,88}$, les spins s'alignent parallèlement au plan ab , contrairement à $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{F}_{0,93}\text{O}_{16}$ (spins parallèles à l'axe c). Il s'agit donc ici d'une problématique d'anisotropie magnétique qui relève dans tous les cas de l'interaction spin-orbite, ou SOC pour « spin-orbit coupling », dont nous souhaitons comprendre l'origine. Nous focalisons notre attention sur les Td puisque les cobalts en site octaédrique (Oh) portent un moment quasi nul (configuration bas spin). Bien sûr, ces Td étant situés à l'interface des blocs, ils jouent un rôle déterminant sur les couplages inter-blocs et donc sur les propriétés magnétiques globales discutées plus haut. Les calculs DFT nous permettent de déduire que chaque site $\text{Co}(Td)$ est occupé par des ions Co^{3+} dans l'état haut spin, et chaque site $\text{Co}(Oh)$ partageant ses faces est occupé par des ions $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ dans l'état bas spin. Cette distribution type peut, en fait, être étendue à des oxy-halogénures similaires et aux polymorphes $\text{BaCoO}_{3-\delta}$.

Notre hypothèse pour justifier l'anisotropie de spin observée concerne la plus forte distorsion des Td dans $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{F}_{0,77}\text{O}_{12,88}$ (plus lacunaire), illustrée aussi par un schéma d'orbitale moléculaire (OM) plus éclaté (obtenue par la méthode EHTB, pour « extended Huckël tight binding »), en particulier *via* l'état $\Phi 3$ représenté sur la *figure 3c*. Ceci conduit à des couplages spin-orbite de nature variable qui vont définir l'orientation préférentielle des moments magnétiques. Pour ce faire, une analyse théorique basée sur l'hamiltonien SOC H_{SOC} a été menée en considérant son effet sur le site Co^{3+} (d^6) haut spin. Sans rentrer dans les détails du calcul qui sont rapportés dans la référence [23], nous avons pu montrer que pour $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{F}_{0,77}\text{O}_{12,88}$, la contribution de $\Phi 3$ stabilise l'énergie du système dans le cas où les moments sont alignés dans le plan ab , alors que sa haute position en énergie la rend inaccessible pour $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{F}_{0,93}\text{O}_{16}$. Dans ce cas, le système est stabilisé par l'intervention unique de $\Phi 2$ plus stable pour des moments alignés selon l'axe c . Même si cette approche est une approximation par rapport à un calcul rendant compte de l'ensemble du solide et incluant le couplage spin-orbite (DFT + U + SOC), cette méthode vise des sous-unités pertinentes (ici les dimères Co_2O_7) et a l'avantage de sa simplicité *via* une approche locale, à l'interface entre les blocs.

Ferromagnétisme bidimensionnel insolite

Dans l'exemple suivant, nous allons montrer des propriétés magnétiques rares dérivant de couches fortement déconnectées les unes des autres. Ici, la quête de nouvelles phases présentant un magnétisme de basse dimension nous a guidés vers l'examen des systèmes chimiques $\text{AO-XO}_y\text{-MO}_x$ ($A = \text{Ba}$, $X = \text{P}$, As et $M = \text{Co}$, Fe) propices à la formation de topologies structurales de basse dimension. L'élément A a particulièrement son importance puisqu'un alcalin peut favoriser des structures 3D [24]. En effet, l'association des ions Ba^{2+} volumineux ($r = 1,35 \text{ \AA}$) et des polyanions XO_4 est favorable à la ségrégation du métal de transition dans des unités 0D, 1D ou 2D, comme l'attestent un certain nombre de composés inorganiques que nous avons mis en évidence [25-27]. On retrouve ces caractéristiques dans la famille de composés $\text{BaM}^{2+}(\text{X}^{5+}\text{O}_4)_2$ constitués de couches à base de cations M^{2+}

occupant des octaèdres connectés par les arêtes de sorte à former un réseau en « nid d'abeille » (« honeycomb »). Ces couches sont largement séparées ($\sim 8 \text{ \AA}$), préférant ainsi un caractère structural et magnétique 2D prononcé. Ainsi, le composé $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8$ ($M = \text{Co}$, $X = \text{As}$) est un exemple de système magnétique XY quasi 2D [28-29] (ici les moments sont par nature confinés dans les plans ab), tandis que $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ est un composé au magnétisme de type Heisenberg (les spins sont isotropes et n'ont pas *a priori* d'orientations spatiales prédominantes) quasi 2D [30].

L'occasion d'étendre cette famille de manière rationnelle semble possible. En effet, l'intérêt des composés à entités FM de basse dimension a été évoqué dans l'introduction. Dans les cas de $M = \text{Ni}^{2+}$ ou Co^{2+} , même si la topologie nid d'abeille offre des couplages magnétiques entre premiers voisins prévus et effectivement ferromagnétiques, les couplages entre seconds voisins sont eux fortement négatifs (*i.e.* AFM), ce qui conduit à une compétition forte et des ordres magnétiques du type hélicoïdal. Nous avons envisagé la possibilité d'incorporer des ions Fe^{2+} dans la structure type pour renforcer les couplages FM entre premiers voisins. Par analogie, on se réfère par exemple à la phase double-hydroxyde lamellaire, elle aussi bâtie sur un réseau d'ions Fe^{2+} de type triangulaire, et dans lequel les feuillettes sont FM, mais couplés AFM entre eux ($T_N = 34 \text{ K}$) [31]. En outre, comme nous le verrons, l'ion Fe^{2+} offre des potentialités de spin uniaxial de par son remplissage électronique en d^6 . Il s'agit dans ce cas de magnétisme de type Ising (le spin admet deux orientations up ou down par rapport à l'axe magnétique z).

Après de nombreux essais par réaction à l'état solide et autres, $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ [25] a pu être stabilisé par voie hydrothermale en milieu réducteur par ajout d'hydrazine et par chauffage micro-onde. En ajustant les conditions de synthèse, il a pu être produit en quantité avec une grande pureté. Dans les faits, comme attendu, $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ s'est avéré être le premier oxyde FM de type 2D Ising, comme vérifié par notre étude combinant expérience et simulations. Sa structure est représentée sur la *figure 4* où les blocs en nid d'abeille sont espacés de $\sim 8 \text{ \AA}$. Pour l'estimation des couplages magnétiques évoqués plus haut, nous avons défini trois chemins d'échange principaux, J_1 , J_2 , J_3 , dans le réseau nid d'abeille. J_1 est le terme « premiers voisins » *via* des recouvrements Fe-O-Fe ; J_2 et J_3 sont de type seconds voisins *via* des recouvrements de type Fe-O---O-Fe . Les points remarquables qui découlent de notre étude sont listés ci-dessous :

- Le composé ferromagnétique ($T_c \sim 70 \text{ K}$) avec une forte anisotropie magnétique et l'axe d'aimantation facile selon l'axe c . Les cycles d'aimantation indiquent un champ coercitif anormalement faible (50 Oe) qui suggère un comportement 2D.
- Le caractère FM Ising 2D est confirmé par l'extraction par mesure magnétique sous champ alternatif des exposants critiques γ , α et β en excellent accord avec les valeurs tabulées pour cette classe magnétique.
- Cette classe magnétique est extrêmement rare, et même si formalisée par Ernst Ising en 1925, elle implique une mise en ordre magnétique « indépendante » au sein des feuillettes qui ne se voient pas les uns les autres et est une exception au théorème de Mermin-Wagner qui prévoit dans les systèmes 2D réels de la fluctuation magnétique à basse température.
- En ce qui concerne les couplages définis plus haut, ils ont été calculés dans l'approximation $\text{GGA} + U$ avec $U = 4-6 \text{ eV}$. Pour $U = 6 \text{ eV}$, $J_1 = 16,84 \text{ K}$, $J_2 = 1,43 \text{ eV}$ et $J_3 = 3,76 \text{ K}$. Les couplages sont FM avec J_1 prédominant comme attendu. La solution exacte pour un comportement de type 2D Ising FM

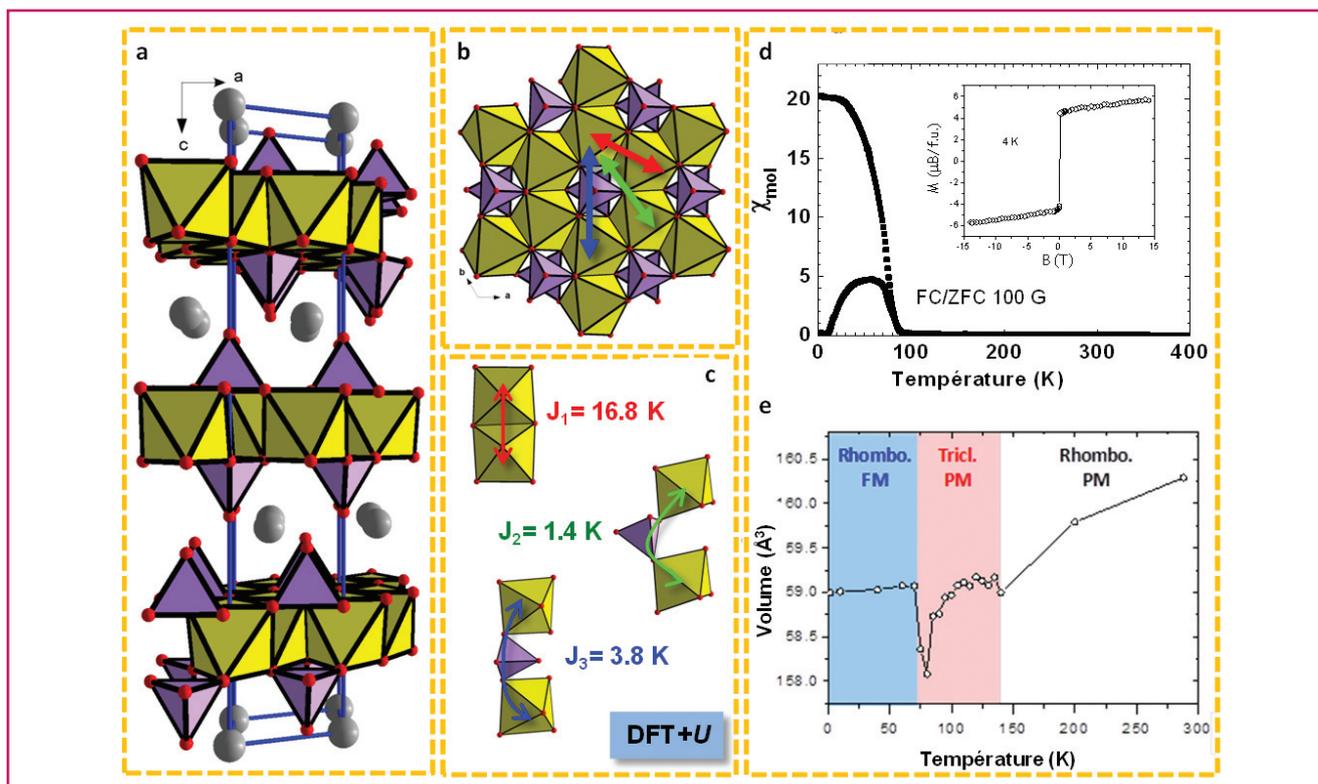


Figure 4 - a) Structure cristalline de $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$; les polyèdres centrés sur Fe/P sont en jaune/violet. b) Projection du feuillet ($\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_8$) avec le réseau en nid d'abeille et les trois types de couplages (J_1 , J_2 et J_3). c) Détails des couplages et valeurs calculées pour $U_{\text{eff}} = 6$ eV. d) Susceptibilité magnétique et aimantation à 4 K en encadré. e) Variation de volume (et variation de symétrie : transition réentrante) et diagramme de phase magnétique (PM : paramagnétique ; FM : ferromagnétique) en fonction de la température.

d'un réseau nid d'abeille de cations $S = 2$, $T_c = 4,55 \text{ J/k}_B$, est bien respectée par nos calculs DFT dans l'approximation GGA + U pour $U = 6$ eV. D'autre part, des calculs incluant du SOC ont également été reportés plus récemment [32].

- Finalement, nos calculs suggèrent que ce magnétisme uniaxial (Ising) provient du champ cristallin particulier des octaèdres FeO_6 ($t_{2g}^4 e_g^2$) dans lesquels le triplet t_{2g} est « accidentellement » quasiment dégénéré, condition sine qua non à l'apparition de cette anisotropie spécifique [33-34].

Un autre phénomène remarquable qui apparaît dans notre phase est une transition structurale *réentrante*. $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ est de symétrie $R-3$ à température ambiante puis adopte une structure triclinique en $P-1$ en dessous de 140 K, due à une instabilité de Jahn-Teller liée à la configuration électronique ($t_{2g}^4 e_g^2$). La structure triclinique correspond à une distorsion significative des octaèdres Fe^{2+}O_6 au sein des couches de géométrie nid d'abeille. Des calculs DFT ont permis par ailleurs d'estimer l'énergie de stabilisation de Jahn-Teller à environ 7 meV par unité formulaire. En dessous d'environ 70 K, lors de la transition ferromagnétique, une nouvelle transition structurale de $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$, correspondant à un retour à la symétrie initiale $R-3$, s'opère. Nous expliquons ce comportement par la compétition qui existe entre une instabilité de Jahn-Teller et le magnétisme uni-axial au sein des octaèdres FeO_6 . L'ensemble de ces propriétés est la conséquence directe de la topologie 2D dans $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$. Il est à noter qu'un tel composé s'approche fortement des systèmes multicouches utilisés en électronique de spin, mais où l'information couche magnétique/couche séparatrice/couche magnétique est incluse à grande échelle dans la structure cristalline.

Dans le système chimique très similaire Ba/Co/As/O , le même type de synthèses par voie hydrothermale et en milieu réducteur (hydrazine) a conduit à de nombreuses phases inédites, hors du cadre de cette revue. Cependant l'une d'elles présente des spécificités chimiques très originales, qui justifient les quelques lignes qui suivent.

Il s'agit du composé $\text{BaCo}^{2+}\text{As}^{3+}_2\text{O}_5$ dans lequel les groupements arsénites (As^{3+}O_3) $^{3-}$ proviennent de l'effet réducteur de l'hydrazine sur le précurseur arséniate introduit en début de réaction. De manière quasi inédite, les ions Co^{2+} sont localisés dans des pyramides à base carrée formant des unités CoO_4As avec des distances axiales courtes $\text{Co}^{2+}-\text{As}^{3+}$ ($\text{Co}-\text{As} = 2,51 \text{ \AA}$) et des CoO_4 quasi plan-carré (figure 5). La distance $\text{Co}-\text{As}$ est bien entendu exagérément courte s'agissant d'une liaison cation-cation. Encore une fois, seuls les calculs théoriques permettent de comprendre ce scénario. Cette liaison courte est stabilisée par l'interaction entre l'orbitale pleine d_{z^2} du Co^{2+} avec l'orbitale pleine s^2 de la paire libre de l'ion As^{3+} . L'interaction conduit à une liaison stabilisante, car majoritairement liante après redistribution des électrons au sein de la liaison chimique. Elle correspond à un type de liaison deux orbitales-trois électrons [26].

Blocs et séries de composés virtuels

Nous avons montré quelques exemples pour lesquels les outils de calculs s'avèrent particulièrement bien adaptés à des matériaux en blocs, permettant de déconvoluer des effets de blocs et des effets d'interface. Dans cette troisième partie, nous allons pousser un peu plus loin ces méthodes *via* l'établissement de composés virtuels, pour la compréhension des composés réels.

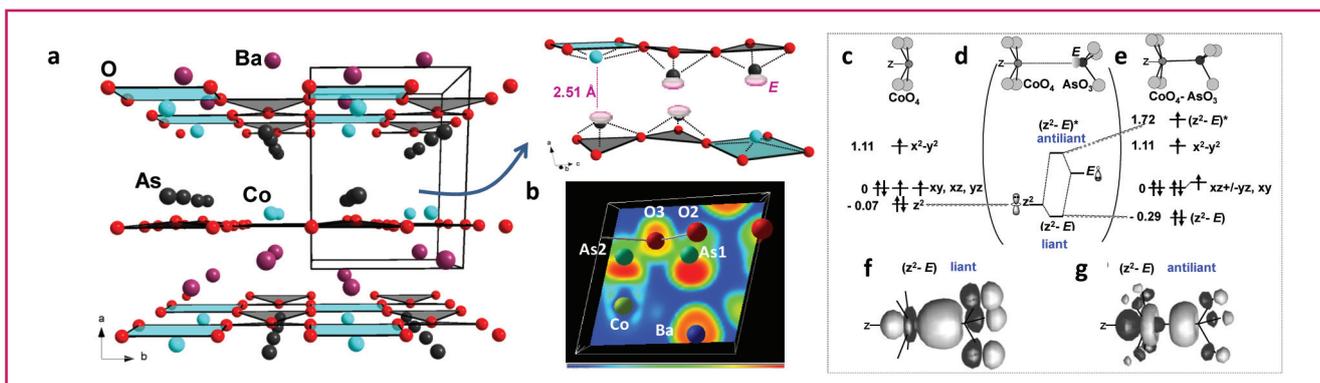


Figure 5 - a) Structure de $\text{BaCoAs}_2\text{O}_5$ avec le détail de la géométrie autour des entités CoO_4 --- AsO_3 ; les paires libres sont représentées par E . b) ELF (« electron localization function ») calculée par DFT + U ($U = 3$ eV). Orbitales moléculaires (OM) EHTB pour c) CoO_4 et e) CoO_4 - AsO_3 . d) Création de $(z^2 - E)$ et $(z^2 - E)^*$ par interaction σ de deux orbitales. Les énergies des niveaux sont données en eV. f-g) Formes des OM.

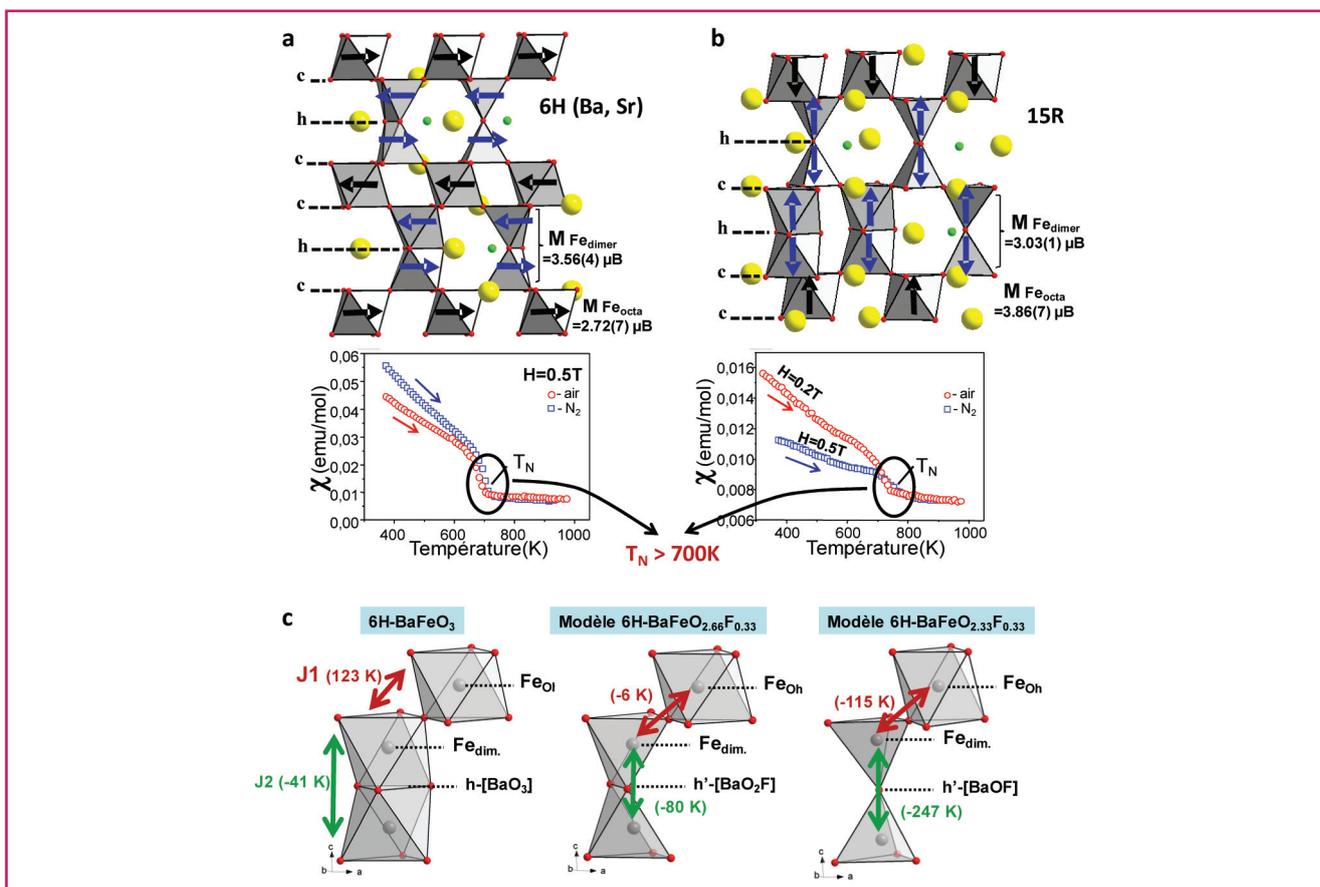


Figure 6 - Structures cristalline et magnétique (flèches) des composés a) $6\text{H-Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeF}_{0,2}\text{O}_{2,48}$ et b) $15\text{R-BaFeF}_{0,2}\text{O}_{2,42}$, avec la susceptibilité magnétique en dessous de chaque composé. La nature des couches empilées (h/c) est indiquée. Les couches h désordonnées sont ici ordonnées (BaO_3 , intermédiaire $\text{BaO}_{3-x}\text{F}_{1-y}$ ou BaOF) de façon à former les différentes configurations possibles des dimères de part et d'autre (dimères Oh partageant une face, de pyramide partageant une arête ou de Td partageant un sommet, respectivement). c) Dimères provenant de modèles déclinés à partir de l'oxyde 6H-BaFeO_3 , deux niveaux de lacunes de fluor ont été modélisés et optimisés par DFT. Les paramètres d'échanges magnétiques J_1/J_2 ont été calculés par DFT + U . J_2 est le plus élevé dans le cas des interfaces fluorées et se renforce en passant des dimères de pyramides aux dimères de Td .

Pour le premier exemple, nous retournons aux séries de phases de type pérovskite hexagonale évoquées dans des parties précédentes de cet article. Nous avons signalé des mises en ordre relativement contrôlées entre anions F^- et O^{2-} au sein des couches $[\text{BaOF}_{1-x}]$, jouant le rôle d'inter-blocs entre des tétraèdres CoO_4 assemblés en dimères. Dans le cas du fer, nous avons préparé plusieurs échantillons qui montrent un caractère légèrement plus désordonné [35-36]. En

effet, si les ions F^- incorporent encore des couches hexagonales que l'on considérera comme les couches d'inter-blocs, le fer admettra plusieurs configurations octaédriques, pyramidales et tétraédriques de part et d'autre de couches désordonnées $[\text{BaO}_{1+x}\text{F}_{1-y}]$. Ce désordre au niveau des couches h est représenté sur les figures 6a-b pour des polytypes hexagonaux $6\text{H-Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeF}_{0,2}\text{O}_{2,48}$ et $15\text{R-BaFeF}_{0,2}\text{O}_{2,42}$ respectivement. Le taux de lacune sur le site fluor ($F_{\text{max}} = 0,33$

et 0,4 pour les composés 6H et 15R idéaux, *i.e.* avec fluoration maximale des couches *h*-[BaOF] est ici responsable de la surstœchiométrie en oxygène qui occupe les espaces vacants.

Ce désordre entre différents dimères de polyèdres entre les blocs pérovskites a des conséquences remarquables sur les propriétés magnétiques. Ainsi, les températures d'ordre magnétique T_N sont déplacées vers des valeurs beaucoup plus élevées (~ 700 K) comparativement aux oxydes de la même famille (entre 100 et 200 K) pour lesquels l'interface est constituée de dimères octaédriques uniquement (*figure 6c*). Dans ce cas, l'hypothèse la plus plausible implique l'effet combiné de la réduction $Fe^{4+} \rightarrow Fe^{3+}$ par le fluor et les modifications des connectivités Fe-O-Fe (apparition de dimères de bipyramides et de tétraèdres) à la base de la modification des interactions magnétiques.

Pour résoudre ce problème, nous avons créé des séries de composés virtuels idéaux stœchiométriques octaédriques, pyramidaux et tétraédriques (*figure 6*). Des calculs DFT sur ces phases ont permis de mettre en évidence le rôle déterminant des échanges magnétiques Fe-O-Fe du feuillet hexagonal (*cf. figure 6*) qui se renforcent avec les transformations géométriques et électroniques qui s'opèrent en augmentant le ratio de fluor incorporé, *i.e.* $F_0 \rightarrow Fe_2O_9$, $F_x \rightarrow Fe_2O_8$, $F_1 \rightarrow Fe_2O_7$, F_1 . L'évolution géométrique des échanges vers des chemins Fe-O-Fe à 180° rencontrée dans nos phases est donc responsable des interactions AFM sans précédent dans la famille des pérovskites hexagonales [34].

La série virtuelle d'homologues du type $[Ba_nCo_{2+n}O_{3n+2}][BaCo_6O_9]$

Dans ce deuxième exemple [37], nous nous intéressons aux composés $Ba_2Co_9O_{14}$ et $Ba_3Co_{10}O_{17}$ dont la filiation *via* une découpe en deux modules distincts permet de les regrouper dans la série générique $[Ba_nCo_{2+n}O_{3n+2}][BaCo_6O_9]$. Le module $[Ba_nCo_{2+n}O_{3n+2}]$ correspond à une séquence de type pérovskite d'octaèdres reliés par les sommets ou les faces selon le type d'empilement (*h/c*) des couches et dont l'épaisseur dépend de *n*. Le bloc $[BaCo_6O_9]$ est inédit et sépare les blocs pérovskites. Sur le terme $n = 1$, $Ba_2Co^{2.67+}_9O_{14}$, une

distribution Co^{2+}/Co^{3+} parfaite a pu être mise en évidence, avec une valence Co^{+3} sur tous les sites du module 1 et une valence mixte ordonnée $Co^{+2/+3}$ sur le module 2.

Une première problématique se dégage : en négligeant les problèmes de non-stœchiométrie en oxygène, l'augmentation de *n* aux valeurs supérieures oxyde progressivement le cobalt ($n = 1$, $Ba_2Co^{2.66}_9O_{14} \rightarrow n = 2$, $Ba_3Co^{2.8}_10O_{17} \rightarrow n = 3$, $Ba_4Co^{2.91}_11O_{20}$). Cependant, après examen des structures des deux termes isolés expérimentalement, la cristallographie du module 2 $[BaCo_6O_9]$ reste inchangée, ce qui atteste que l'ordre Co^{2+}/Co^{3+} en son sein reste identique. Dans ce cas, la valence dans le module 1 $[Ba_nCo_{2+n}O_{3n+2}]$ prend assez rapidement des valeurs irréalistes très riches en Co^{4+} , ce qui expliquerait l'impossibilité de préparer les échantillons avec $n > 2$. Nous avons réussi à répondre à la question complexe de la distribution des charges dans les phases connues et des composés virtuels créés sur mesure représentés sur la *figure 7*. Nos calculs montrent que le bloc « fixe » $[BaCo_6O_9]$ conserve, sur les deux termes expérimentaux et les trois termes virtuels, ses caractéristiques magnétiques et électroniques en termes de distribution Co^{2+} vs. Co^{3+} et haut spin vs. bas spin. À partir de $n = 2$, le bloc complémentaire variable $[Ba_nCo_{2+n}O_{3n+2}]$ admet une valence mixte $Co^{3/4+}$. Ce résultat est remarquable car il nous a permis de suggérer pour le composé réel $n = 2$ ($Ba_3Co^{2.8}_10O_{17}$) une valence triple répartie entre les deux modules comme suit : $[Ba_2Co^{2.5+}_4O_8][BaCo^{3.25+}_6O_9]$. L'ordre de charge est parfait dans le module 1 et se met expérimentalement en place dans le module 2 en dessous de 160 K, se traduisant par une transition abrupte magnétique et électrique. Ce scénario a pu être validé expérimentalement par l'étude en DRX sur monocristal du composé $Ba_3Co_{10}O_{17}$ à 4,9 K [36]. La structure basse température présente une distorsion accompagnée d'un ordre de charge. Les calculs de valences de liaisons BVS (« bond valence sum ») ont confirmé un ordre de charge total, apportant ainsi une preuve expérimentale d'une valence triple qui revêt un aspect relativement exceptionnel de cette phase, et de notre méthode d'analyse.

La deuxième problématique posée par cette série concerne, au sein du bloc variable $[Ba_nCo_{2+n}O_{3n+2}]$, la mise

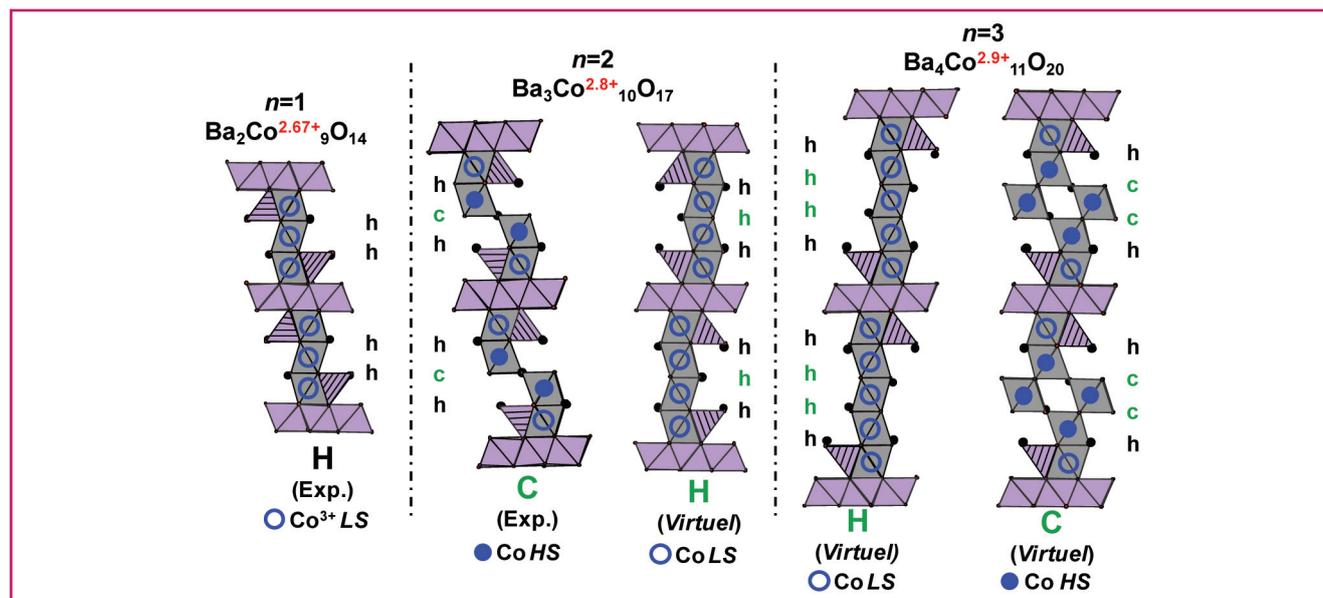


Figure 7 - Structures des termes expérimentaux et hypothétiques ($n = 1$ à 3) avec un empilement soit hexagonal (H) soit cubique (C) au sein du bloc pérovskite. La séquence d'empilement pour ce dernier est indiquée ainsi que l'état de spin des atomes de cobalt (cercles vides bleus pour bas spin et cercles pleins bleus pour haut spin). Le degré d'oxydation moyen du cobalt est reporté sur la formule des composés.

en évidence par diffraction des neutrons de moments magnétiques du cobalt i) nuls dans les octaèdres partageant leurs faces, qui impliquent une configuration Co^{3+} bas spin, ii) de l'ordre de $4 \mu_B$ quand les octaèdres partagent les sommets, qui impliquent une configuration Co^{3+} haut spin. Nous avons pu valider ces résultats expérimentaux sur les termes réels $n = 1$ et $n = 2$. En étendant les calculs de moments locaux sur chacun des cinq termes, nous avons pu valider la distribution des états haut spin vs. bas spin, ainsi que la répartition des charges déduites dès les premiers termes.

Conclusion

Par une approche combinatoire « chimie des blocs-expérience-simulations », il a été possible d'une part de proposer des phases inédites, d'autre part de mieux comprendre les relations structure-propriétés des composés les plus remarquables. Dans cette revue, nous avons choisi quelques exemples développés dans notre équipe pour illustrer la variété structurale de phases basse dimension et les phénomènes originaux associés, le but étant de continuer de proposer à la communauté de la chimie et de la physique du solide de nouveaux composés et des phénomènes originaux. Nous avons montré comment un découpage pertinent en blocs structuraux permet de rationaliser des propriétés magnétiques. Ainsi, la topologie des blocs peut être modifiée en jouant sur la composition chimique, une approche locale à l'interface des blocs identifiés permet de comprendre les relations structure-propriétés, etc. Des composés uniques de par leur comportement ou les entités structurales inédites qu'ils contiennent ont été élaborés. Nous avons montré comment des jeux de construction peuvent permettre de comprendre des relations structurales au sein de séries parfois complexes, d'élaborer des composés avec des couplages magnétiques sans précédent ou encore d'anticiper des membres non répertoriés. Ces travaux ouvrent autant de nouvelles perspectives et montrent tout l'intérêt d'une recherche exploratoire de nouvelles phases.

Références

- [1] Voir le « plaidoyer pour une recherche exploratoire » de Jean-Claude Bernier qui faisait écho aux journées bordelaises, *L'Act. Chim.*, **2011**, 358, p. 3.
- [2] Kanatzidis M.G., Poeppelmeier K.R., *Prog. Solid State Chem.*, **2007**, 36, p. 1-133.
- [3] Lehn J.-M., *Supramolecular Chemistry Concepts and Perspectives*, Wiley, **1995**.
- [4] Rowsell J.L.C., Yaghi O.M., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 73, p. 3.
- [5] Férey G. et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 2.
- [6] Hsu K., Lal S., Hogan T., Kanatzidis M.G., *Chem. Commun.*, **2002**, p. 1380.
- [7] Mrotzek A., Kanatzidis M.G., *Acc. Chem. Res.*, **2003**, 36, p. 111.
- [8] Férey G. et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 6296 ; Mellot-Draznicks et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 6290.

- [9] Cario L., Kabbour H., Meerschaut A., *Chem. Mater.*, **2005**, 17, p. 234.
- [10] Endara D., Colmont M., Huvé M., Capet F., Lejay J., Aschehoug P., Mentré O., *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, p. 9557.
- [11] Fischer C.C. et al., *Natur. Mater.*, **2006**, 5, p. 641 ; Hautier G. et al., *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, p. 656.
- [12] Anubhav J. et al., *APL Materials*, **2013**, 1, p. 011002.
- [13] Kabbour H., Cario L., Boucher F., *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, p. 3525 ; Kabbour H., Cario L., Jobic S., Corraze B., *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, p. 4165.
- [14] Kabbour H., Janod E., Corraze B., Danot M., Lee C., Whangbo M.-H., Cario L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, p. 8261.
- [15] Ishiwata S. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 98, p. 217201.
- [16] Bao W., Mao Z.Q., Qu Z., Lynn J.W., *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 100, p. 247203.
- [17] Le Page Y., Strobel P., *J. Solid State Chem.*, **1983**, 47, p. 6.
- [18] Lacorre P., Pannetier J., *J. Magn. Magn. Mater.*, **1987**, 71, p. 63.
- [19] Mentré O. et al., *Solid State Sciences*, **2008**, 10, p. 471 ; Kauffmann M. et al., *Chem. Mater.*, **2008**, 20, p. 1741 ; Ehora G. et al., *Chem. Mater.*, **2007**, 19, p. 2180.
- [20] Kresse G., Hafner J., *Phys. Rev. B*, **1993**, 47, p. 558 ; Kresse G., Furthmüller J., *Comput. Mater. Sci.*, **1996**, 6, p. 15.
- [21] Adkin J.J., Hayward M.A., *Chem. Mater.*, **2007**, 19, p. 755.
- [22] Lobanov M.V. et al., *Solid State Sci.*, **2002**, 4, p. 19.
- [23] Mentré O., Kabbour H., Ehora G., Tricot G., Daviero-Minaud S., Whangbo M.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **2010**, 132, p. 4865.
- [24] Kabbour H., Coillot D., Colmont M., Masquelier C., Mentré O., *J. Amer. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 11900.
- [25] David R., Kabbour H., Colis S. et al., *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, p. 13742.
- [26] Kabbour H., David R., Pautrat A., Koo H.-J., Whangbo M.-H., André G., Mentré O., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, 51, p. 11745.
- [27] David R., Kabbour H., Pautrat A., Whangbo M.-H., Mentré O., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, 53, p. 3111.
- [28] Regnault L.P., Burlet P., Rossat-Mignod J., *Physica*, **1977**, 86-88B, p. 660.
- [29] Regnault L.P., Rossat-Mignod J., *Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds*, L.J. de Jongh (ed.), Kluwer Academic Publishers, **1990**.
- [30] Heinrich M. et al., *J. Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 91, p. 137601.
- [31] Miyamoto H., *Mater. Res. Bull.*, **1976**, 11, p. 329.
- [32] Song Y.-J., Lee K.-W., Pickett W.E., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **2015**, 92, p. 125109.
- [33] Dai D., Whangbo M.-H., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, p. 4407.
- [34] Zhang X.-M. et al., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, p. 1815.
- [35] Sturza M., Kabbour H., Daviero-Minaud S., Filimonov D., Pokholok K., Tiercelin N., Porcher F., Aldon L., Mentré O., *J. Amer. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 10901.
- [36] Sturza M., Daviero-Minaud S., Kabbour H., Gardoll O., Mentré O., *Chem. Mater.*, **2010**, 22, p. 6726.
- [37] David R., Kabbour H., Bordet P., Pelloquin D., Leynaud O., Trentesaux M., Mentré O., *J. Mater. Chem.*, **2014**, 2, p. 9457.



H. Kabbour

Houria Kabbour (auteur correspondant) est chargée de recherche au CNRS et **Olivier Mentré**, directeur de recherche au CNRS, à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, Université Lille Nord de France, Villeneuve d'Ascq*.



O. Mentré

Houria Kabbour a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2015.

* Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR 8181, Bât. C3, Université Lille 1, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.
Courriel : houria.kabbour@univ-lille1.fr



facebook

La SCF et L'Actualité Chimique sur Facebook, vous aimez ?

Parlez-en autour de vous,

et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !

<https://www.facebook.com/SocieteChimiquedeFrance>