

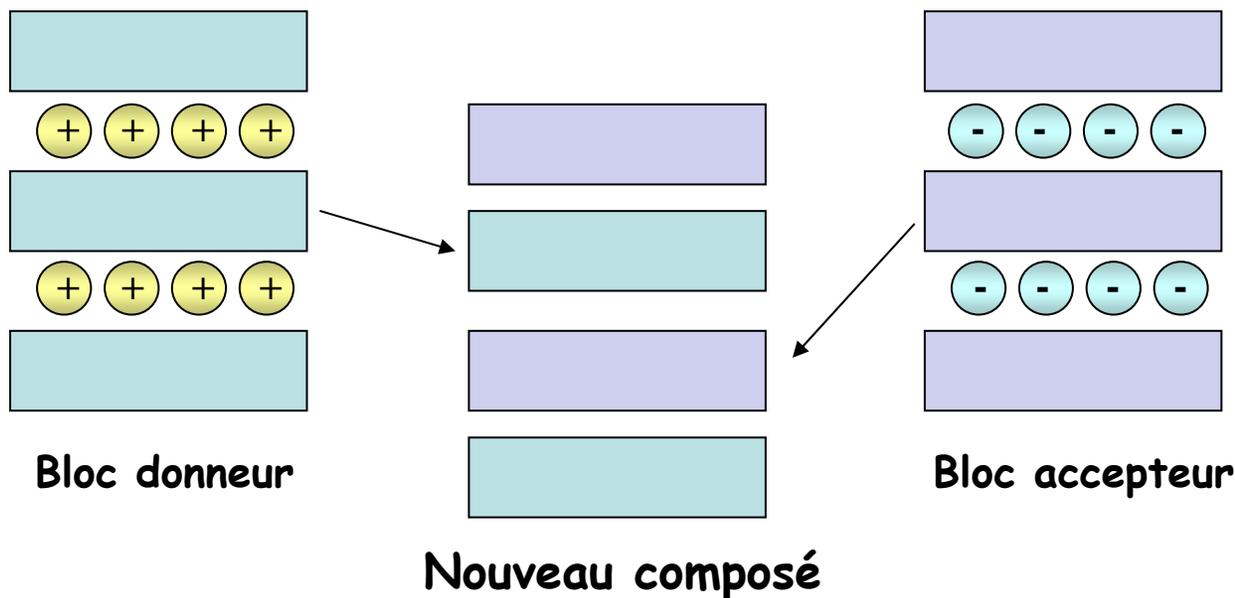
Magnétisme Rationnel par Assemblage de Blocs Structuraux

Houria Kabbour¹, Pascal Roussel¹, Laurent Cario², Olivier Mentré¹

¹Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, Villeneuve d'Ascq

²Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes

Démarche prédictive : Conception de nouveaux composés inorganiques par association de sous-unités structurales 2D



Données littérature
(paramètre de maille dans le plan d'empilement, distances inter atomiques)

Construction du modèle?

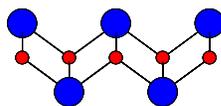
Prédiction
(structure + stœchiométrie)

Optimisation de géométrie des structures hypothétiques (Calculs ab-initio)

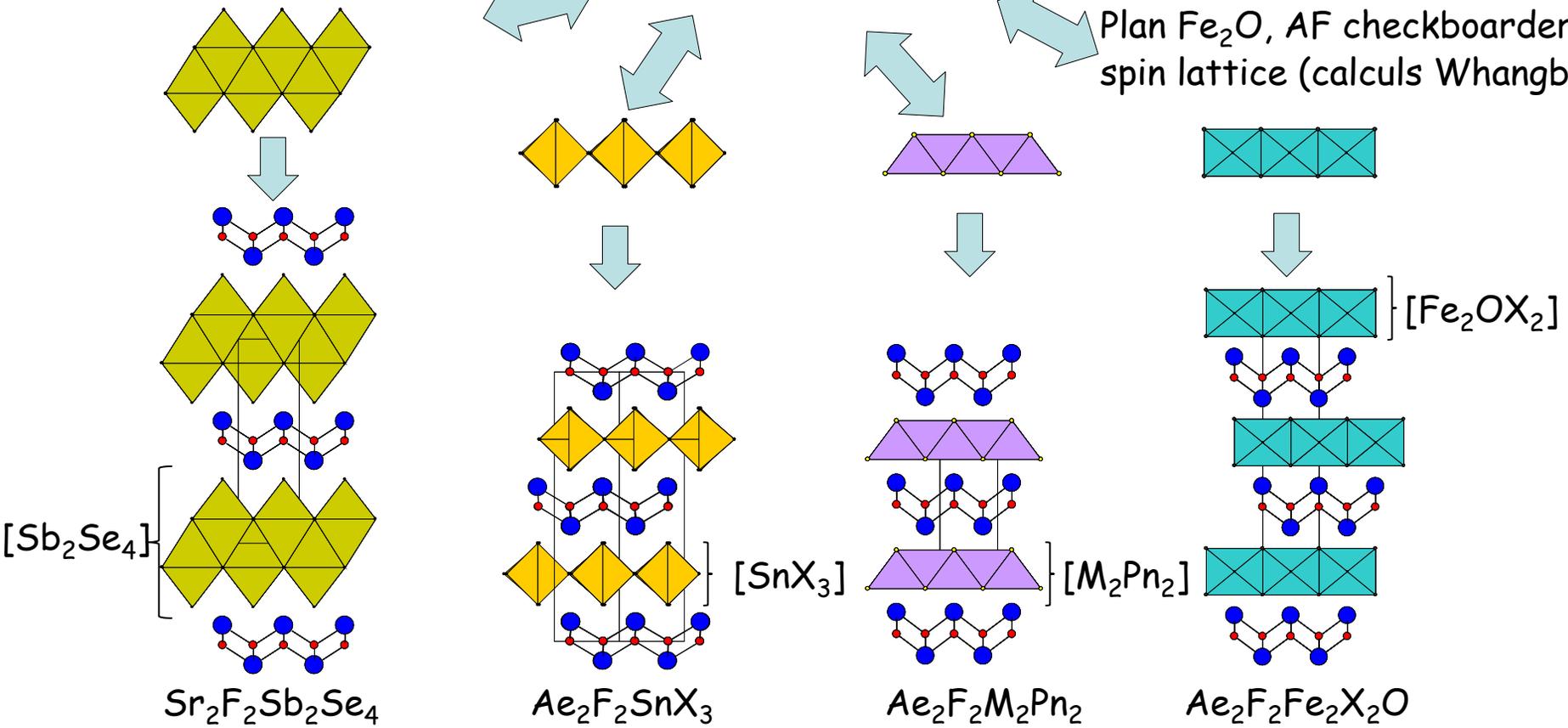
Synthèse
des modèles pertinents

Validation du concept de sous-unités structurales 2D

Chem. Mater. (2005).
17, 234-236



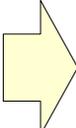
Plan Fe_2O , AF checkerboard spin lattice (calculs Whangbo)



Inorg. Chem., (2006) 45 (6), 2713-2717

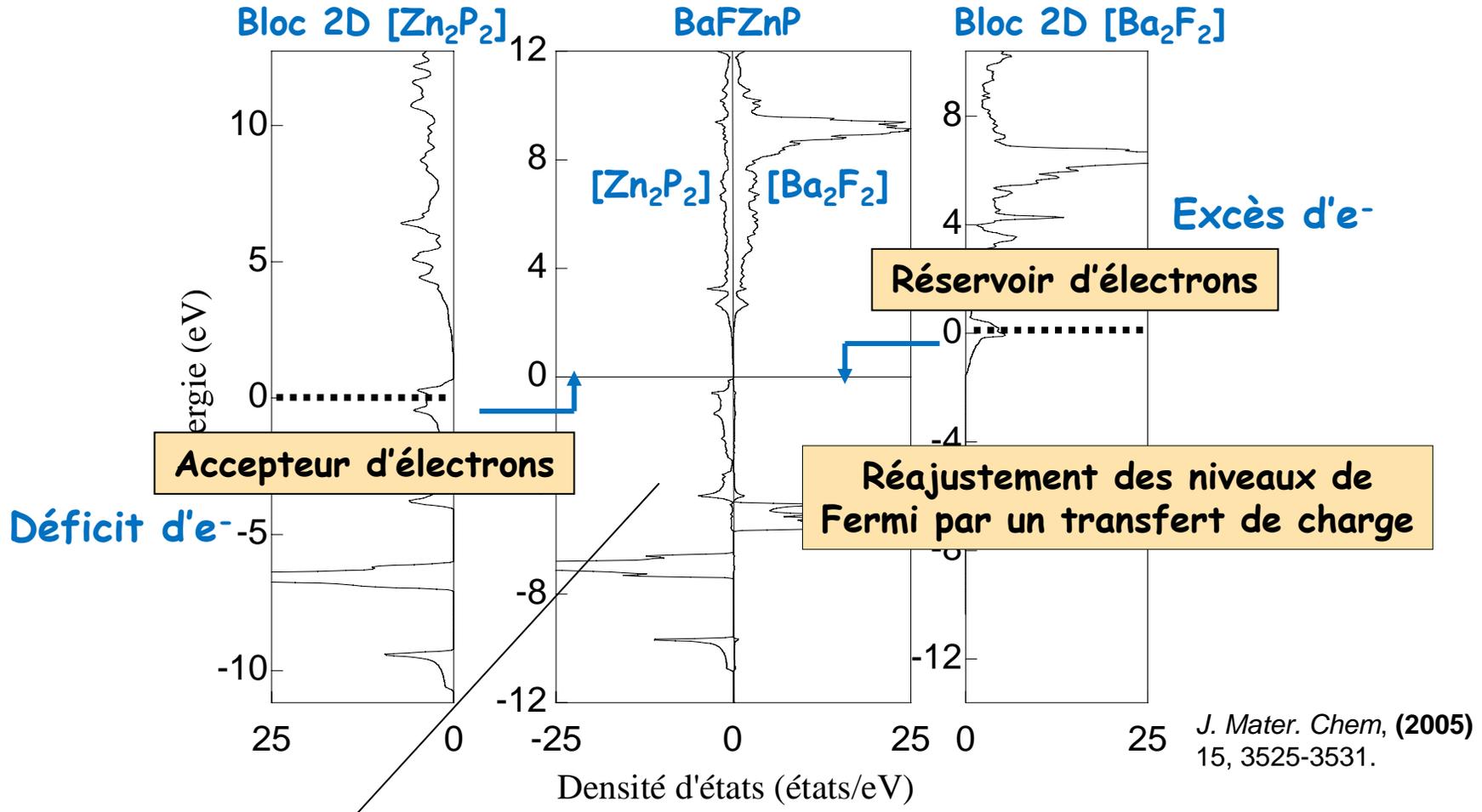
JACS, vol. 130, 8261-8270 (2008).

Contrôle de la structure



Stabilité des blocs :
Structure électronique ?

Compréhension de la stabilité des blocs 2D: DOS du composé BaFZnP, inter-croissance des blocs $[Ba_2F_2]^{2+}$ et $[Zn_2P_2]^{2-}$



J. Mater. Chem., (2005)
15, 3525-3531.

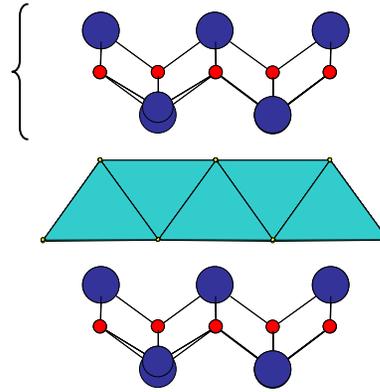
Sous-unités structurales = conservation de la structure électronique



Blocs choisis pour propriétés intrinsèques → cibler les propriétés

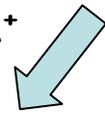
Cibler une propriété (TCO) : élaboration d'un conducteur transparent de type p

Transparence
(SrF)

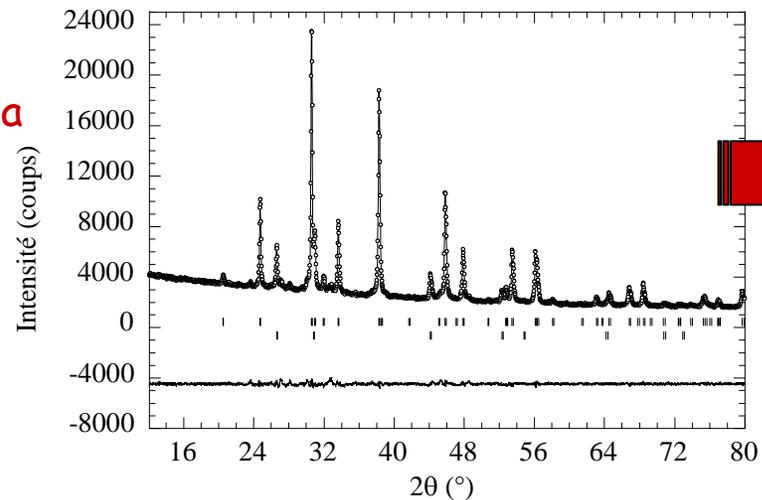
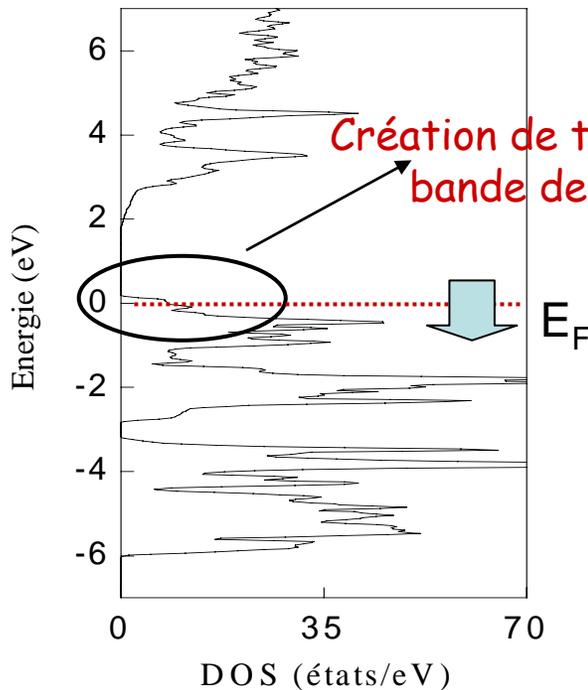


Conduction
(CuS)

Simulations/dopage Na^+
(DFT)



Essais de synthèse

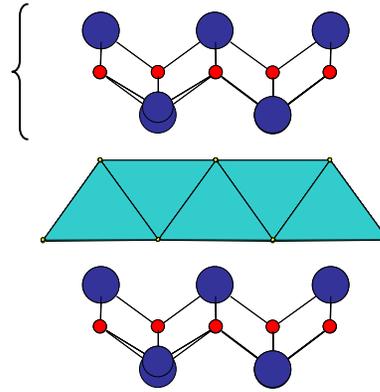


SrFCuS

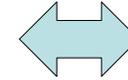
$a = 3,9570 \text{ \AA}$ et $c = 8,6598 \text{ \AA}$
 $R_{\text{Bragg}} = 1,92\%$

Cibler une propriété (TCO) : élaboration d'un conducteur transparent de type p

Transparence
(SrF)

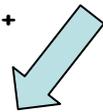


Conduction
(CuS)

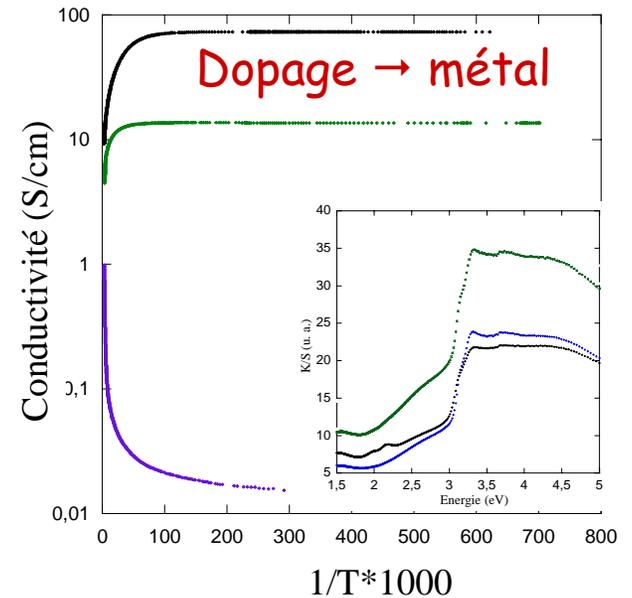
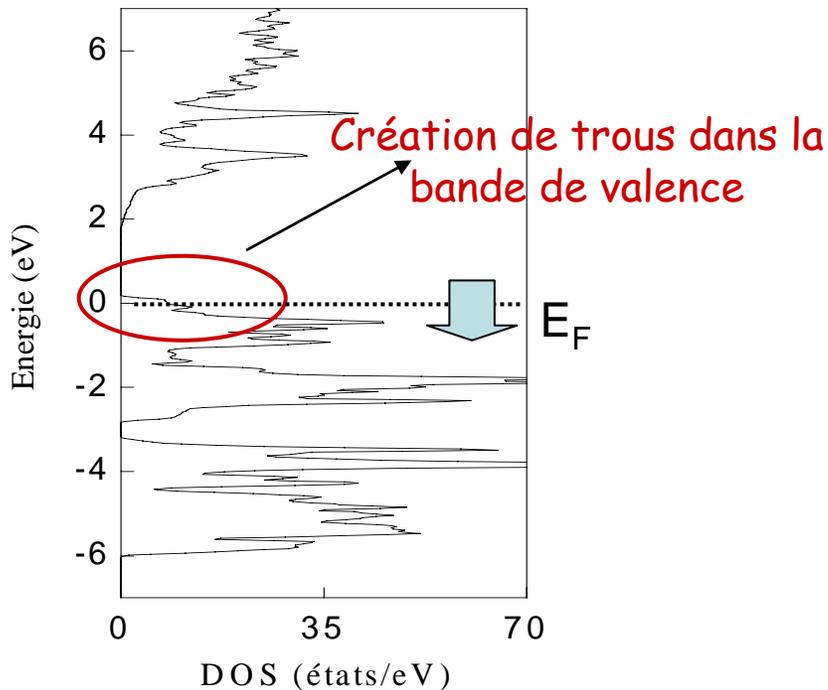


(FeAs)

Simulations/dopage Na^+
(DFT)



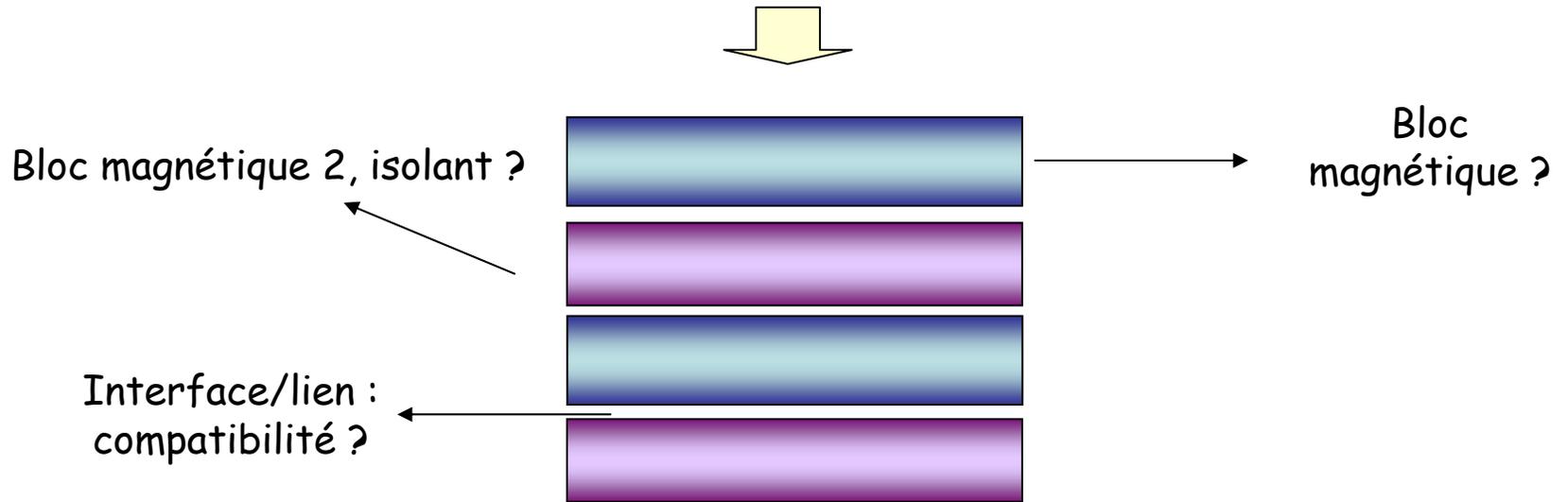
Conductivité



Concept de sous-unités structurales

Blocs magnétiques

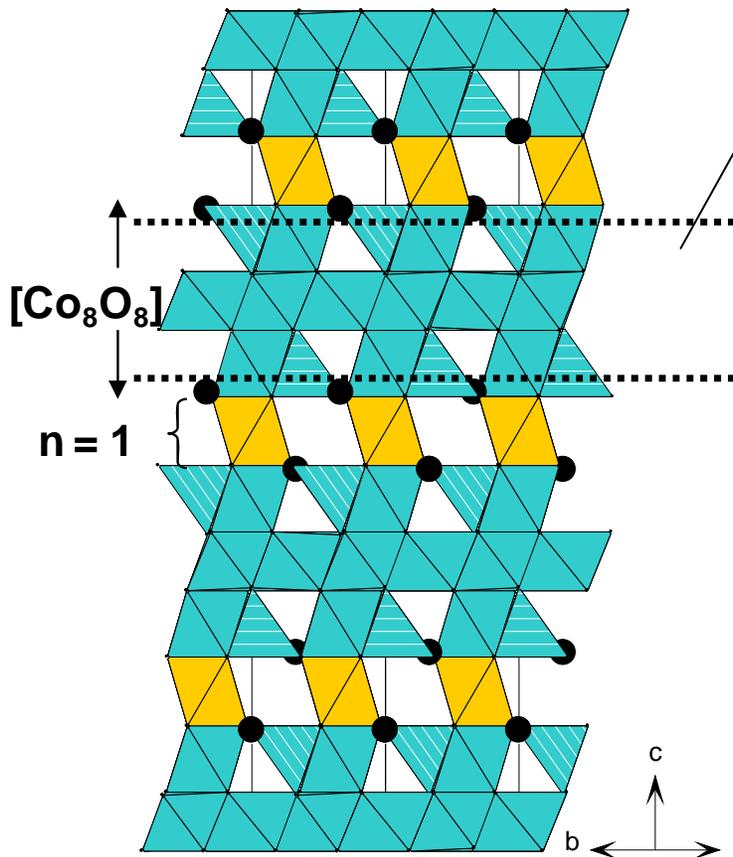
Intercroissance autres blocs (non magnétique, isolant...) ?



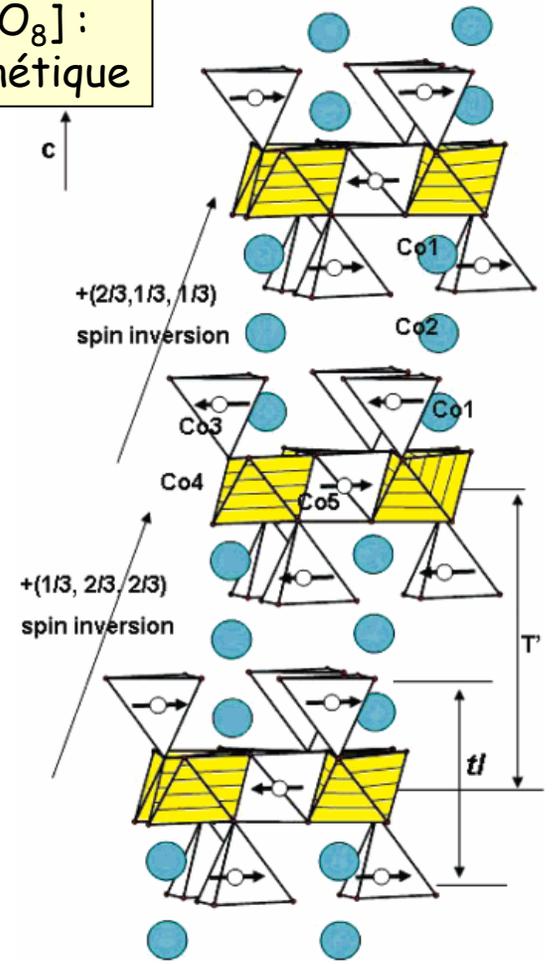
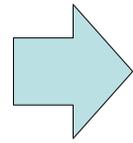
Contrôler le magnétisme

Utiliser des blocs magnétiques définis (structures UCCS/littérature)

Définition du Bloc structural [Co₈O₈] : propriétés intrinsèques : ferri-magnétique

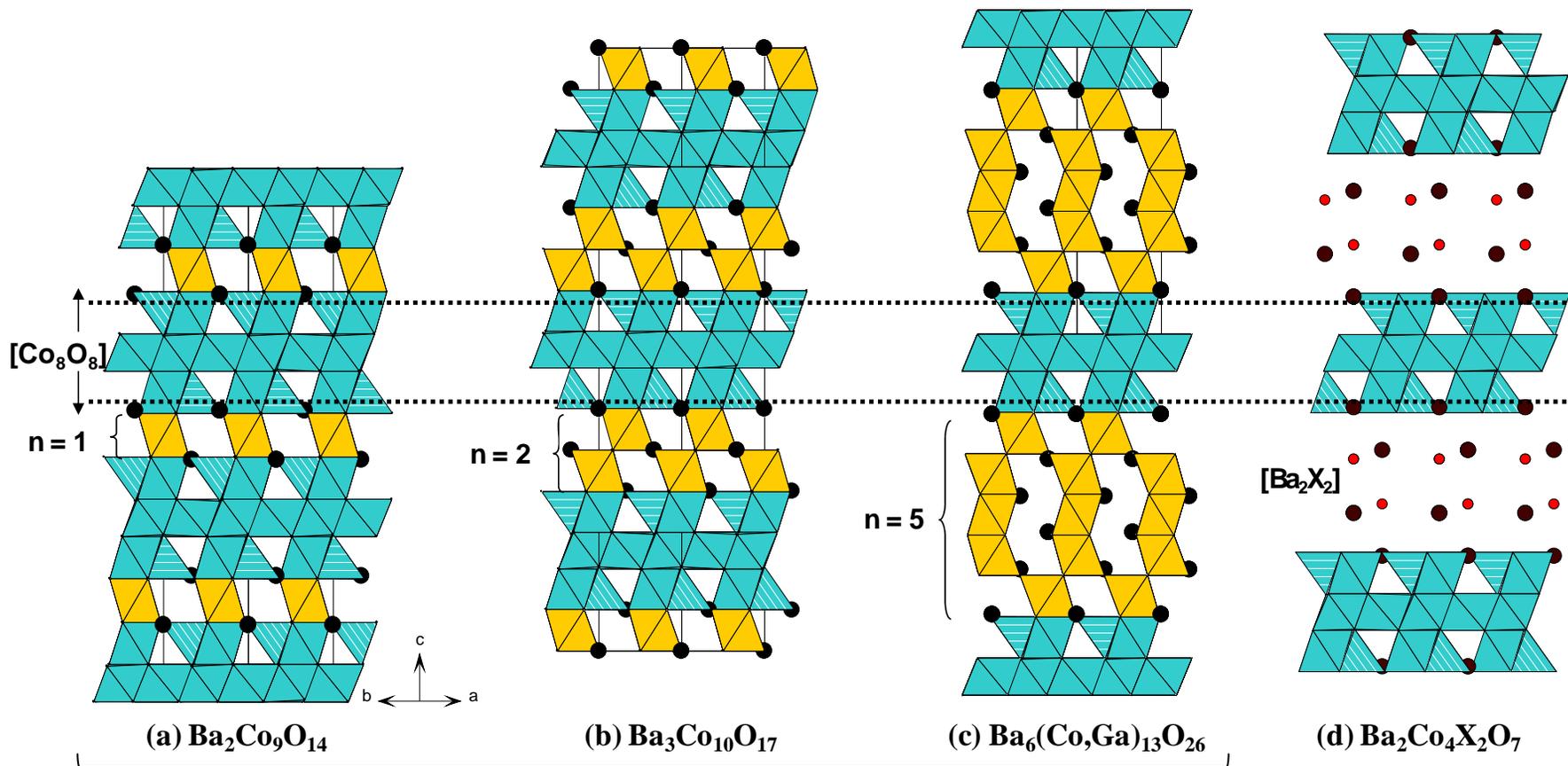


(a) Ba₂Co₉O₁₄



Structure magnétique : empilement Anti-Ferro de blocs ferri-magnétiques

Oxydes $[\text{Ba}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+3}][\text{Co}_8\text{O}_8]$ et dérivés : Bloc magnétique Co_8O_8

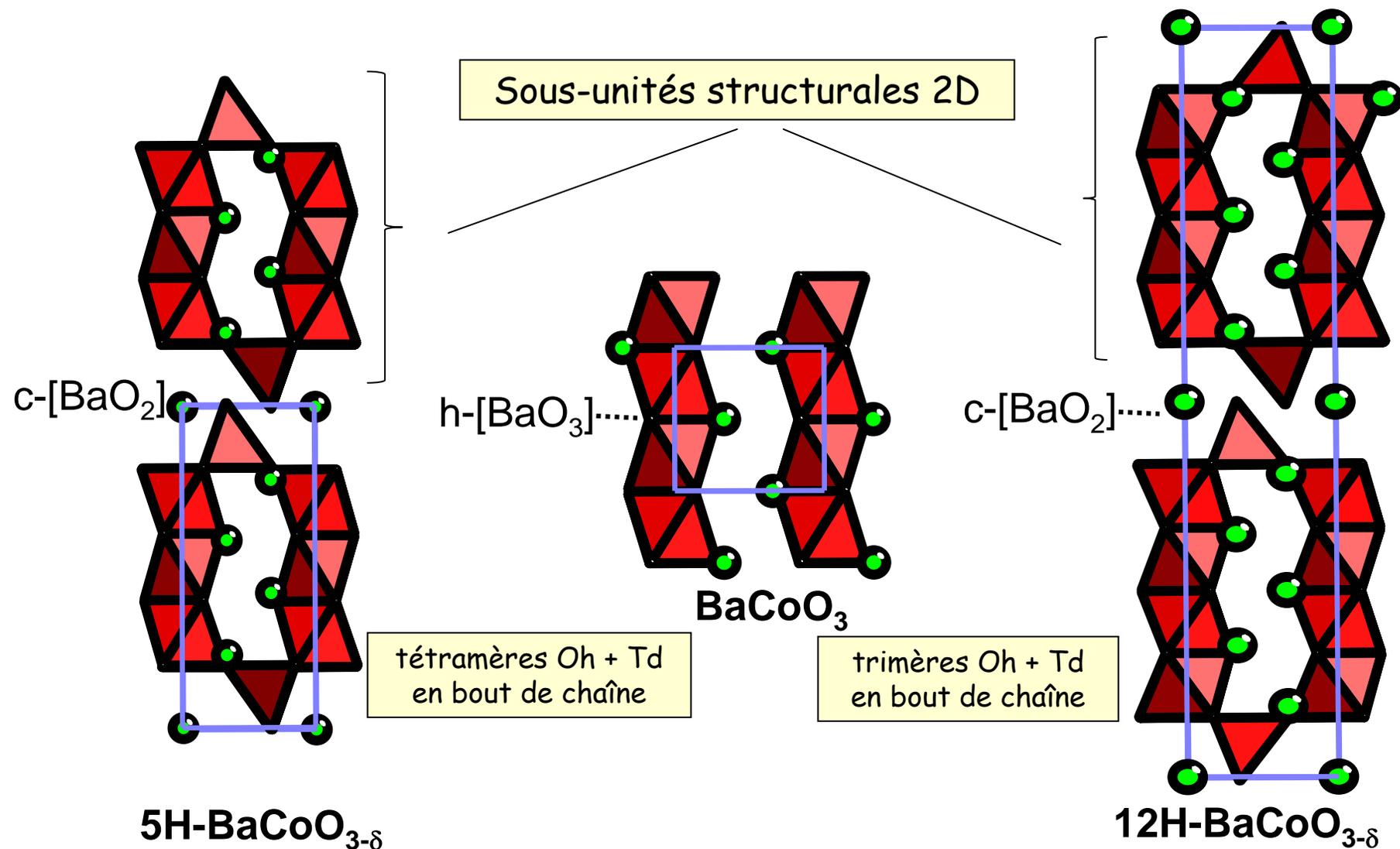


Série d'homologues $[\text{Ba}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+3}][\text{Co}_8\text{O}_8]$

Inter-croissance blocs $[\text{Co}_8\text{O}_8]$

$[\text{Ba}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+3}]$ $n = 1, 2, 5$

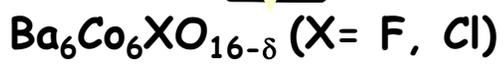
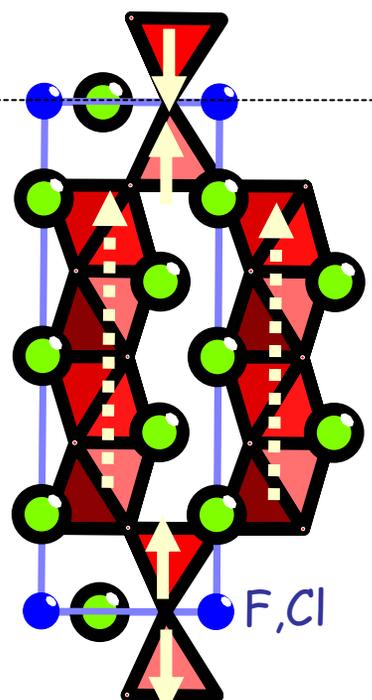
$[\text{Ba}_2\text{X}_2]$



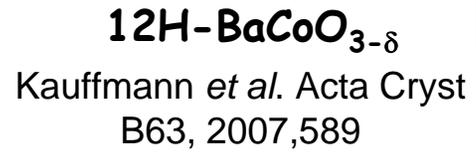
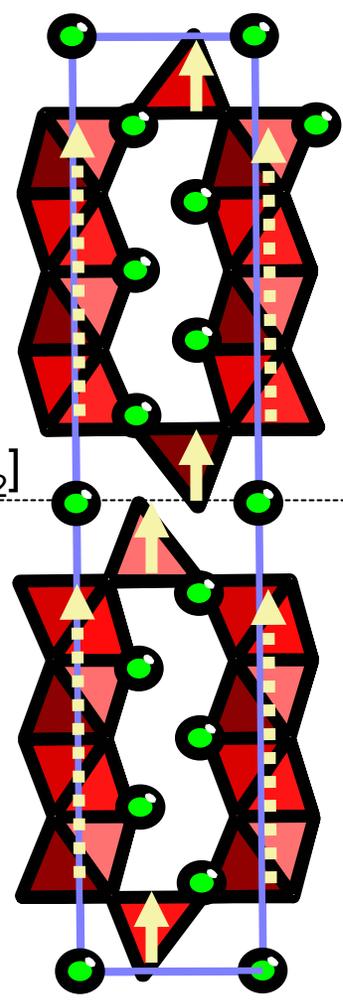
Introduction d'un halogène : Connexion-déconnexion des unités structurales

Interface BaOX :
blocs connectés via
les sommets des Td

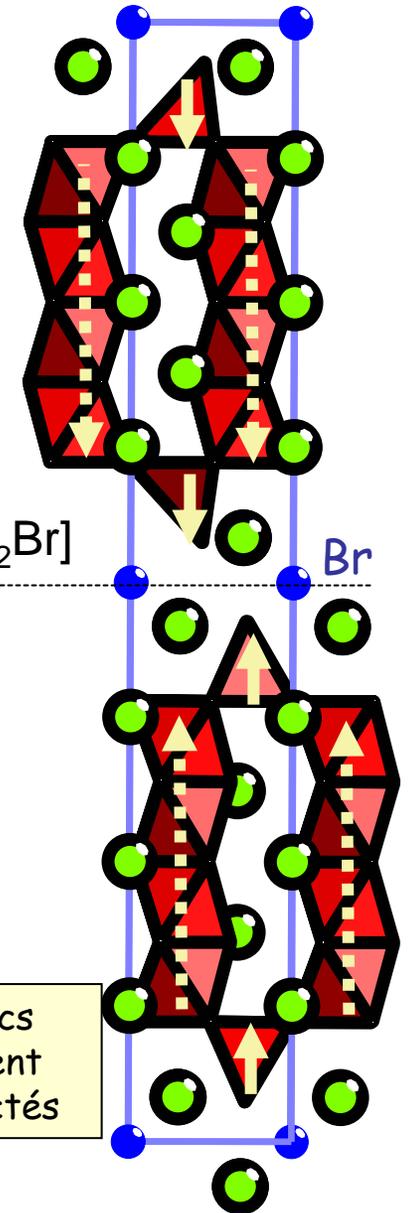
h-[BaOX]



c-[BaO₂]



[Ba₂O₂Br]

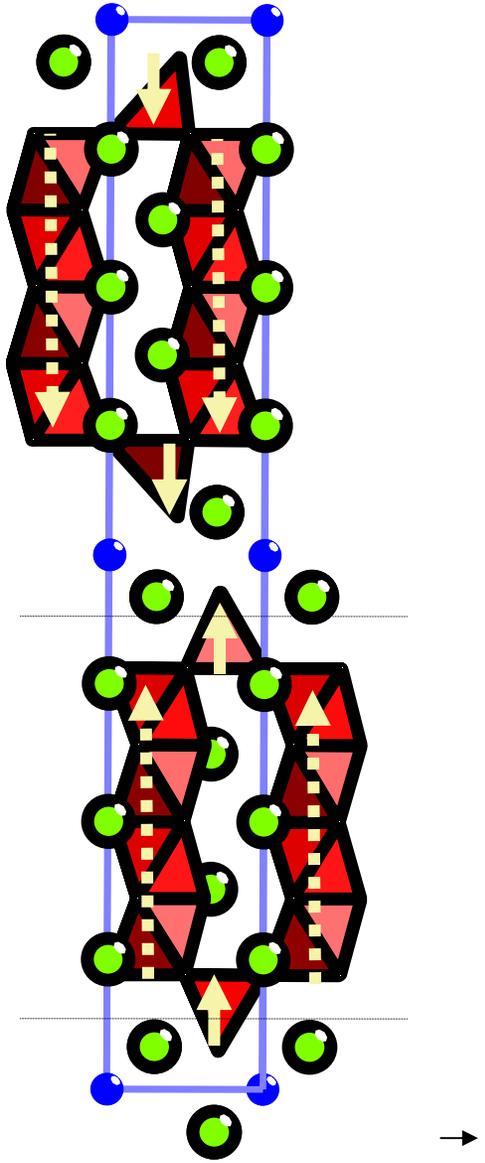


Br : blocs
fortement
déconnectés

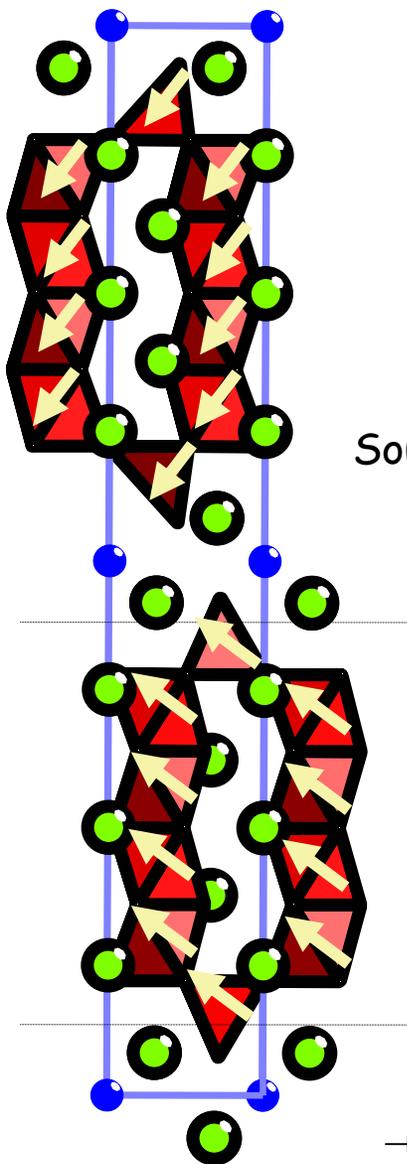


UCCs

Degré de déconnection élevé : Interface $[\text{Ba}_2\text{O}_2\text{Br}]$

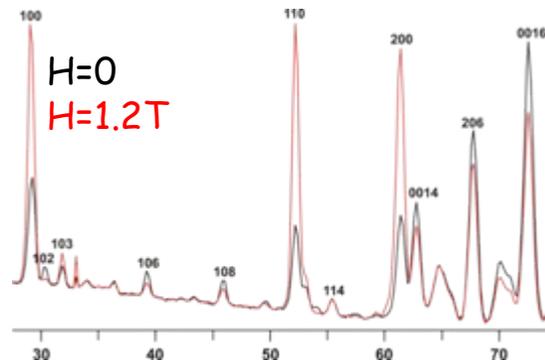


$H = 0$: Anti-ferro M // c →

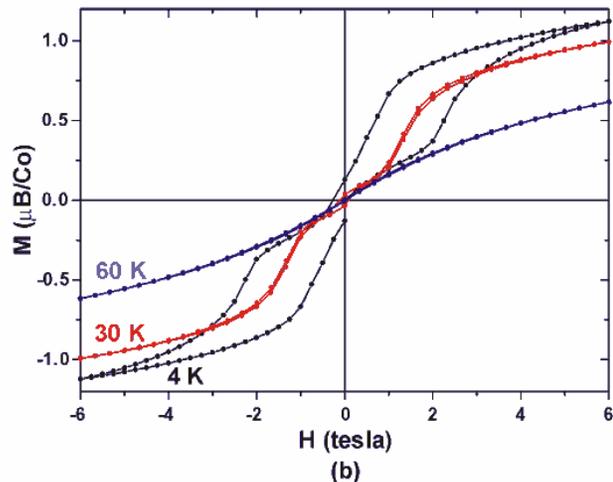


Sous H : spin-flop

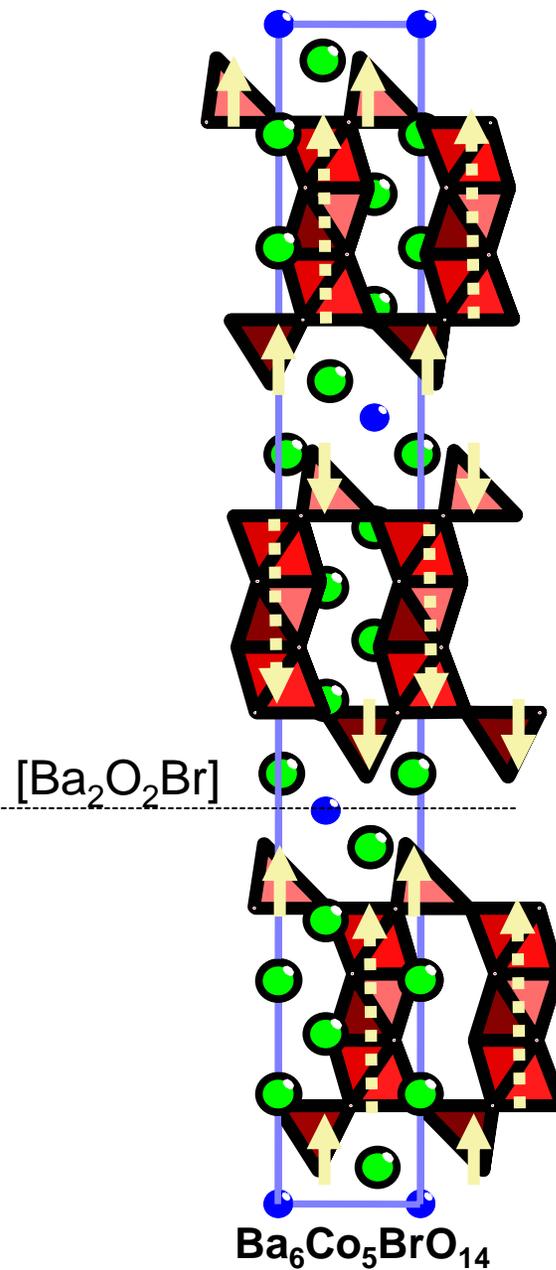
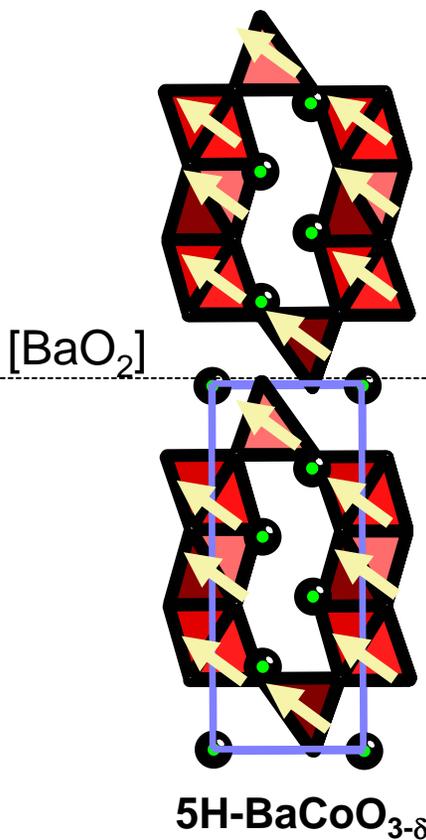
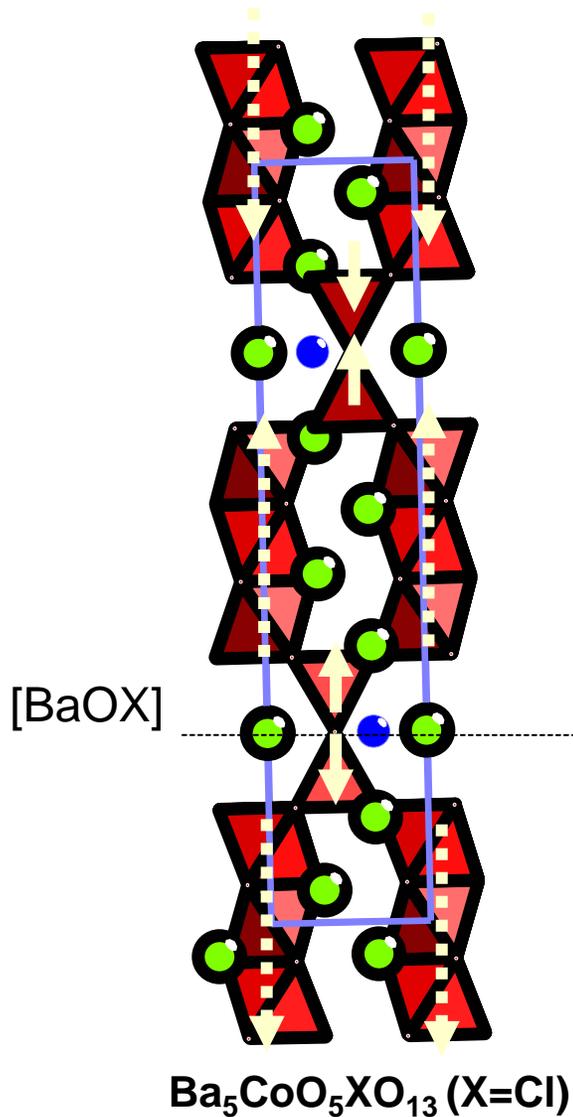
$H \neq 0$: Anti-ferro M (a, b)



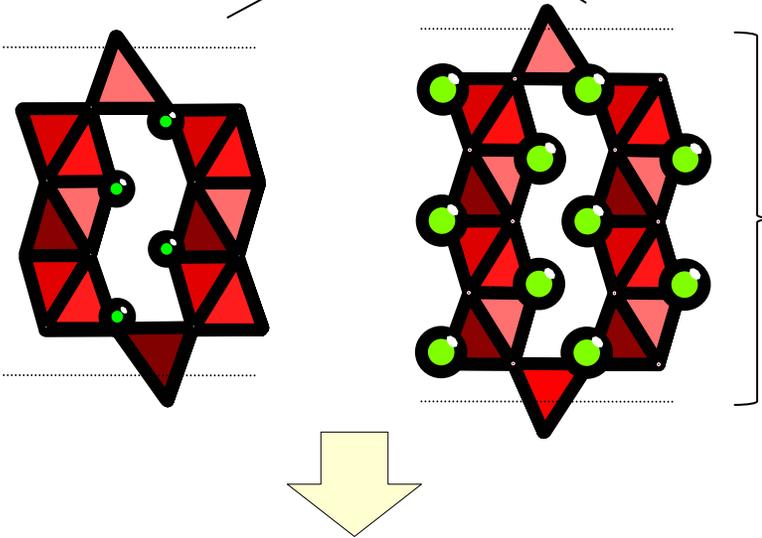
Diffraction neutrons (sous H) : orientations pref.



Introduction d'un halogène : Connexion-déconnexion des unités structurales



Découpage unités structurales 2D

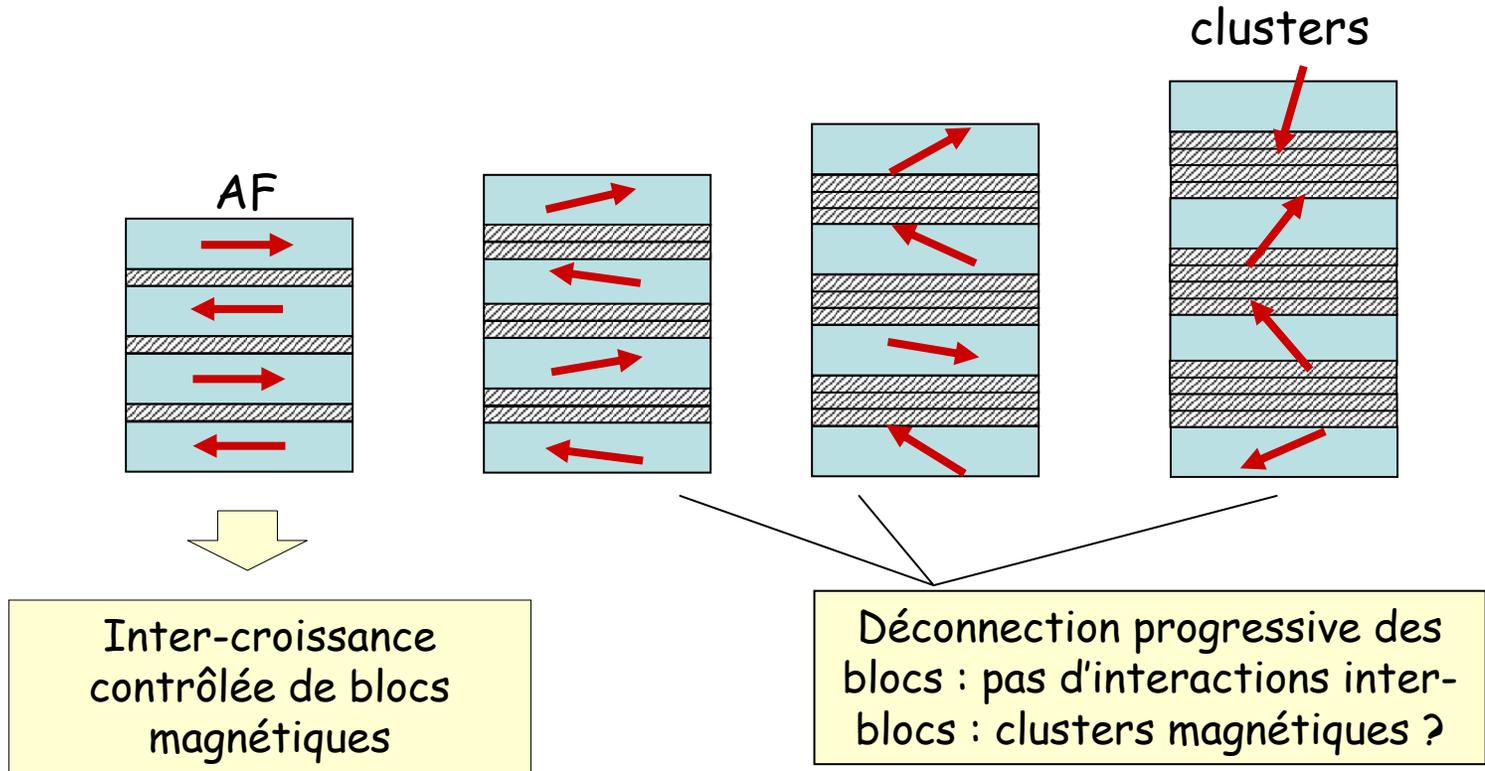


Propriétés magnétiques
intra-blocs conservées (Ferro)

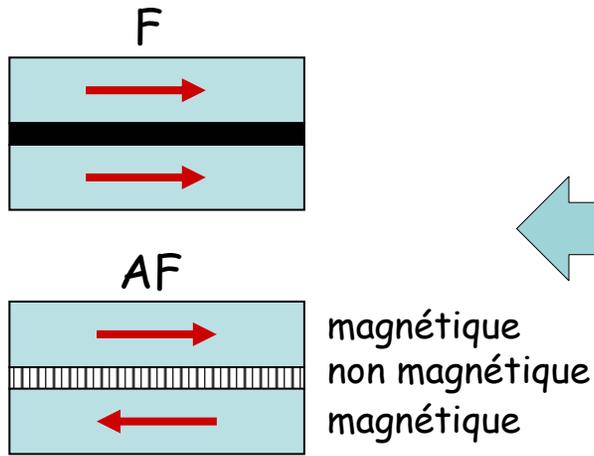
Propriétés magnétiques
globales modulables via le
choix des blocs/interface ?

Interface : $[BaOX]$, $[BaO_2]$, $[Ba_2O_2Br]$
→ définit interactions **inter-blocs**

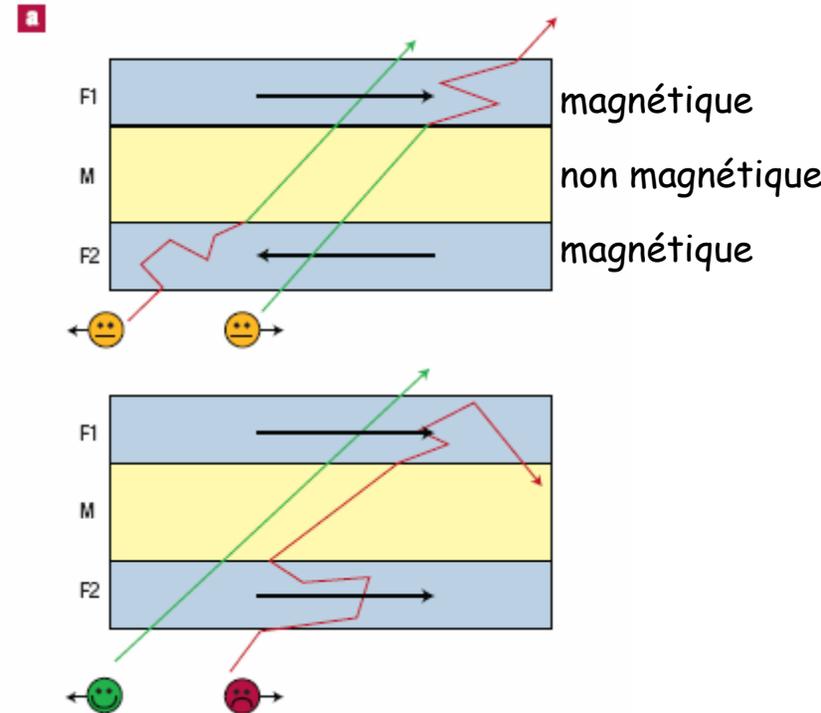
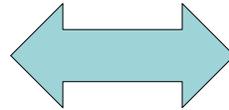
Prédiction de nouvelles structures et modulation des interactions magnétiques



Vers le design de composés pour la spintronique : Vanne de spin ?



Inter-croissance de **blocs structuraux** 2D magnétiques/non magnétiques

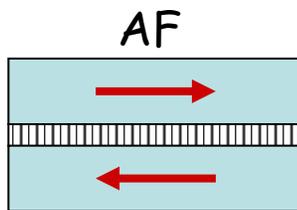
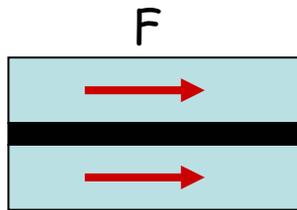


Chappert et al, *Nature Materials*, vol. 6, 813 (2007)

Vanne de spin : Inter-croissance de **couches minces** magnétiques/non magnétiques

Intérêt ?

- Synthèse poudre : source-cible pour dépôt
- Matériau globale avec toutes les couches requises directement déposé en film mince
- Inter-croissance naturelle des couches (cristallographiquement compatible)

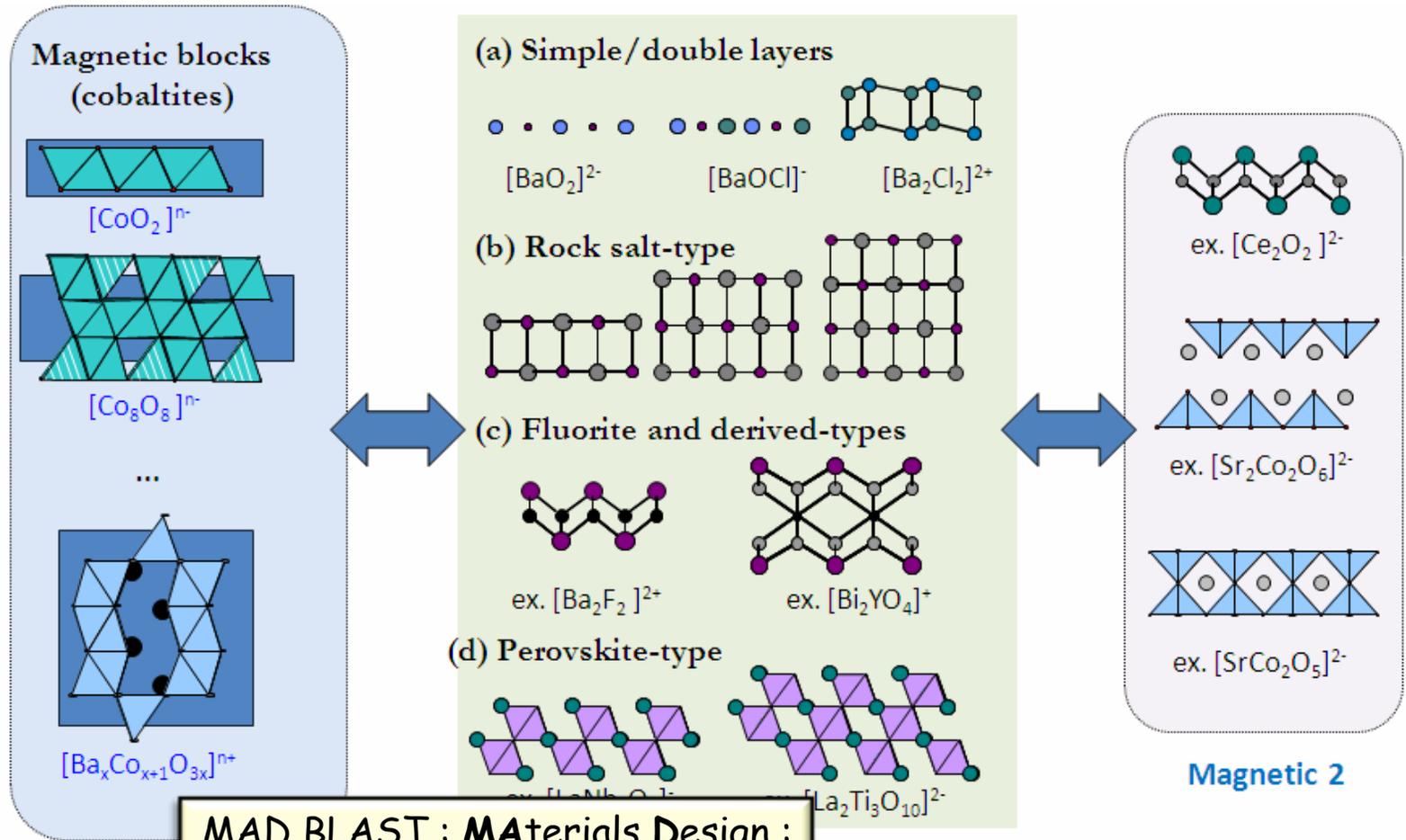


magnétique
non magnétique
magnétique

Contrôle des Propriétés magnétiques par le choix adéquates des blocs/interfaces

Inter-croissance de **blocs structuraux** 2D magnétiques/non magnétiques

Prédiction de nouvelles structures et modulation des interactions magnétiques



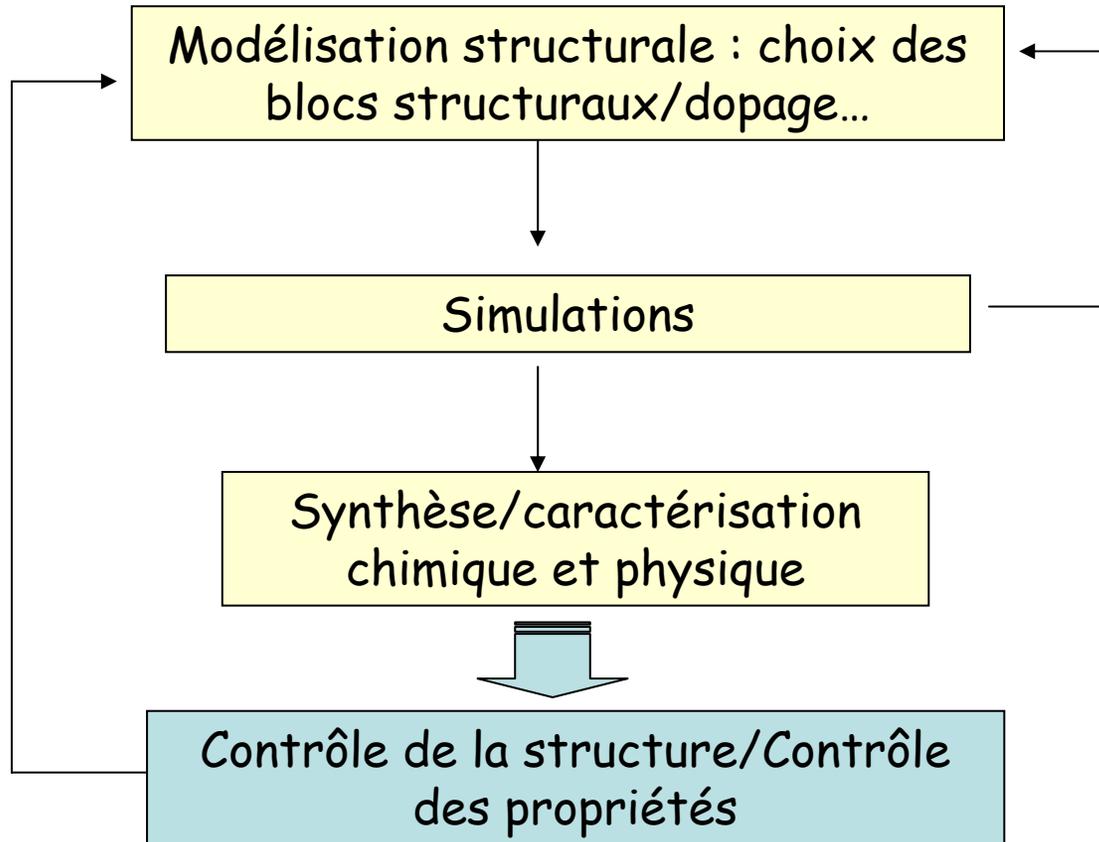
MAD BLAST : Materials Design : Blocks and Layers Assembly for Spin-Tronic

ANR déposée : UCCS (prédiction, synthèse poudre, magnétisme), CRISMAT (synthèse, magnétisme) & IPCMS (dépôt couches minces + propriétés)

...intergrowth : ... M1 / ins. /

...intergrowth : ... M

Bilan – Stratégie : Combinaison outils de simulation/expérience



Objectif. Faire émerger de nouveaux matériaux aux propriétés ciblées : magnétisme.