

## Quelques moments précieux avec John B. Goodenough

### « Cristallisation » et chimie du solide, son héritage

**Résumé** Cet article souligne le rôle initiateur fondamental de John B. Goodenough dans la naissance de sa propre discipline, la chimie du solide, au début des années soixante. Il montre comment chimie, physique, cristallographie et thermodynamique en constituent les composantes essentielles pour expliquer les propriétés électroniques d'un solide et lui conférer un caractère prédictif, dans le cadre de ce paradigme, de plus en plus actuel, structure-liaison-propriétés. Ce rôle est illustré par quelques exemples proches du domaine de recherche de l'auteur.

**Mots-clés** **Chimie du solide, structure, liaison, propriétés électroniques.**

**Abstract** **Some precious moments with John B. Goodenough: "crystallization" and solid state chemistry, his heritage**  
This article shows the fundamental pioneering role of John B. Goodenough in the edification of its own disciplinary, solid state chemistry, at the beginning of the sixties. He pointed out how chemistry, physics, crystallography and thermodynamics may contribute together to explain the main electronic properties of a solid, in the today predictive paradigm, structure-bonding-properties. An illustration is given by personal research achievements.

**Keywords** **Solid state chemistry, structure, bonding, electronic properties.**

### Souvenirs

Huit octobre 2019, 13 h, je sors seul, épuisé, d'une longue réunion à l'Académie des sciences, téléphone fermé, et je m'arrête un instant sur un banc pont des Arts, face à la Seine. Un instinct me fait ouvrir mon portable ; un message de Suisse de mon fils François, laconique, sibyllin, mais porteur d'une joie immense : « John, il l'a eu ! ». J'ai réalisé alors que la longue attente – plus de trente ans – des amis de John Goodenough venait d'aboutir enfin, concrétisant tous leurs espoirs, leurs propositions à Stockholm : John devenait le premier lauréat Nobel de notre jeune discipline, déjà cinquantenaire, la chimie du solide.

Seul avec mes pensées, j'ai alors revu défiler ces moments précieux, magiques, de mes rencontres avec lui. La première, à Bordeaux, lors de sa conférence de septembre 1964 où j'ai compris immédiatement ce que serait le fil rouge de mes recherches futures, dans l'esprit de l'esquisse que m'en avait tracée cinq ans plus tôt Paul Hagemuller pour entrer dans son laboratoire. Puis ce fut, quatre ans plus tard, ces visites à Boston, au Lincoln Laboratory, à une heure à peine de voiture de Providence où j'étais venu apprendre auprès de son ami Aaron Wold comment faire croître des cristaux d'oxyde par transport chimique en phase vapeur. Nous parlions de non-stoechiométrie, de ses grands noms, Arne Magnéli, Dave Wadsley ; il m'expliquait l'ordre orbital des bronzes oxygénés de vanadium pour situer les électrons et leur passage de localisé à délocalisé avec le taux croissant d'intercalation d'atomes de cuivre, ce que nous recherchions, en équipe à Bordeaux, avec André Casalot et Jean Galy. Il évoquait souvent les problèmes d'énergie, la conductivité ionique, les batteries tout solide, les piles à combustible...

J'ai revu ces heures chaleureuses d'octobre 1968 passées avec John et Irène dans leur maison de campagne du New Hampshire, à la fin de l'été indien, déjà paré de quelques flocons de neige ; j'ai revécu après cette joie de John, à Bordeaux, au milieu de ma propre famille, des jeux de mes enfants.

Comment oublier aussi ces instants magiques, quatre années plus tard, au laboratoire de Bordeaux, avec John, Nevill Mott – pas encore lauréat Nobel de physique –, Paul Hagemuller et Gérard Demazeau, penchés sur les courbes de susceptibilité magnétique de nos deux « jumeaux » apparents,  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{LaCuO}_3$ , pour tenter de justifier leur profonde différence de comportement malgré leur grande similitude structurale, le premier synthétisé dix ans plus tôt par Aaron et John, le second tout juste sorti de nos « belts », mais dont nous ignorions alors qu'il aurait une illustre descendance... [1].

J'ai ressenti aussi cette fierté partagée avec John lorsque, vingt ans plus tard, en 1992, nous entrions ensemble à l'Académie des sciences avec le soutien chargé d'une longue amitié de ce grand ami disparu, Jean Rouxel.

Quinze ans plus tard (2007), John représentait la chimie du solide à l'anniversaire de notre Société Chimique de France ; il nous parla des nickelates de terres rares et de leur transition isolant/métal, sujet déjà ancien et que j'évoquerai par la suite, mais qui vient de renaître avec fracas. On m'avait pourtant objecté l'âge de John à l'époque... Et pourtant, malgré ses 94 ans, il est venu encore une fois, en 2019, m'apporter la joie et l'émotion de sa présence à Bordeaux pour saluer une dernière fois l'œuvre scientifique de son ami Paul Hagemuller disparu.

### Chimie du solide

#### Les prémices

Au début du XX<sup>e</sup> siècle, la chimie non organique était axée pour l'essentiel sur la découverte d'éléments nouveaux comme les gaz rares (Ramsay), le fluor (Moissan), les terres rares (Urbain), ou les éléments radioactifs comme le radium et le polonium du couple Curie, concrétisés par la série de prix Nobel en 1904, 1906 et 1911. La période d'après la Grande guerre fut davantage tournée vers une chimie structurale après la découverte de la diffraction des rayons X par les cristaux (Laue, Bragg, Ewald), notamment au Royaume-Uni avec les macromolécules biologiques (Perutz, prix Nobel

en 1962), et l'étude de la liaison chimique, véritable « métissage » entre chimistes et physiciens (de Broglie, Dirac, Heitler, Hund, Hückel, London, Mulliken...) grâce aux succès de la mécanique quantique. Dès 1939, Evans décrivait une chimie structurale, science d'abord descriptive, basée sur la détermination des structures par RX et l'interprétation des propriétés chimiques et physiques en découlant [2]. La même année, Pauling publiait son célèbre ouvrage, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals*, c'est-à-dire sa vision de type lien de valence face à celle des orbitales moléculaires de Mulliken.

Et en France dans tout cela ?

À la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, la chimie non organique était structurée autour de trois grands « ancêtres », Charles Friedel, Henri Moissan et Henri Le Chatelier, puis de leurs élèves respectifs, Georges Urbain puis André Chrétien, Paul Lebeau puis Louis Hackspill et Georges Chaudron. Ces « seigneurs » de la chimie minérale [2] firent la plupart du temps carrière avec des allers-retours Paris/Province/Paris pour terminer en occupant l'une ou l'autre des chaires de la Sorbonne, du Collège de France ou des Grandes écoles d'ingénieurs, très liées au monde de l'industrie et dont le prestige suivait la classification d'Auguste Comte, chimie générale > chimie minérale > chimie des applications.

À la Sorbonne, André Chrétien, chimiste de synthèse en solution, peu sensible aux apports de la physique, de la mécanique quantique et des applications, succède en 1951 à Louis Hackspill, de portrait diamétralement opposé : ardent défenseur des applications de la chimie et des collaborations entre chimistes et physiciens. Le rôle de Chaudron dans le développement en France de la chimie minérale est sans doute l'un des plus importants ; après une thèse célèbre sur les équilibres thermodynamiques entre le fer et ses oxydes avec une phase gazeuse d'oxydoréduction contrôlée  $H_2/H_2O$  ou  $CO/CO_2$ , (les fameux diagrammes de Chaudron), puis l'occupation d'une chaire de chimie industrielle à Lille, Chaudron apparaît alors comme le véritable créateur d'une chimie métallurgique moderne (solutions solides, non-stoechiométrie, transitions de phases, propriétés mécaniques, magnétiques...), c'est un chef d'École admiré, voire redouté, en particulier après son arrivée en 1939 à la direction du Laboratoire central des traitements qu'il transforme en 1953 en Centre d'études de chimie métallurgique de Vitry (CECM). J. Bénard, A. Michel, P. Lacombe et R. Collongues, ses principaux élèves, construiront autour de lui un véritable empire.

Chaudron organise à partir de 1948 une série de colloques internationaux (avec des cristallographes suédois) sur la réactivité des solides, mais qui n'arriveront pas cependant à englober l'ensemble des composantes de la future chimie du solide, en particulier celle de la liaison chimique.

À la fin des années cinquante, la chimie minérale française est clivée entre ses familles ancestrales, la « Chaudronnerie » et la « Chrétienté », avec quelques satellites comme autour d'Andrieux ou d'Aubry à Grenoble (élèves de Paul Pascal), ou de Félix Trombe à l'Institut de Chimie de Paris.

Au sein de ce bouillonnement de thématiques, de pratiques, d'idées et de collaborations souvent bilatérales, aucune structuration disciplinaire ne semblait devoir se dessiner

### La cristallisation (1964)

À la suite d'un voyage d'étude en Allemagne avec l'ensemble de son laboratoire rennais au printemps 1960 auprès des principaux minéralistes allemands (Klemm, Schäfer à Munster,



John Goodenough au congrès de Bordeaux de 1964 présentant la transition structurale et électronique de l'oxyde de vanadium,  $VO_2$ .

Scholder à Karlsruhe, Rabenau à Aix-la-Chapelle...), Paul Hagemuller organise à Bordeaux en septembre 1964, avec le soutien du CNRS, un important colloque sur les « composés oxygénés des éléments de transition à l'état solide » réunissant plus de 200 participants dont une trentaine d'étrangers, en majorité américains et allemands (ceux-là mêmes visités en 1960). La communauté en est volontairement large : des physiciens comme Aigrain, Bertaut, Guillaud, Suchet, Rodot ; des chimistes minéralistes bordelais et allemands, mais aussi de l'Hexagone comme Prigent, Caro, Flahaut ; des métallurgistes de l'École Chaudron comme Bénard, Michel, Lacombe, Collongues ; des thermodynamiciens comme Kubachewsky ; des cristallographes comme S. Anderson (Magnéli), Görter ; des chimistes des matériaux comme Goodenough, Roy, Wold, et même des chimistes en solution comme Pâris...

C'est devant cet aéropage composite que John Goodenough (figure) présenta sa communication sur la transition métal/non métal de l'oxyde de vanadium,  $VO_2$ , au voisinage de l'ambiante. John rappela d'abord son faible domaine de non-stoechiométrie en oxygène,  $VO_{2-x}$ , dans un diagramme de phases bordé par les oxydes  $V_nO_{(2n-1)}$  à plans de glissement ordonnés (oxydes de Magnéli), phases synthétisées grâce aux équilibres thermodynamiques de type Chaudron utilisés pour la métallurgie du fer. Puis il s'adressa aux cristallographes pour décrire la brisure de symétrie à la transition (tétraгонаle  $P4/mnm$ , type rutile, → monoclinique  $P2_1/c$ ) en dessous de  $\approx 40^\circ C$ . Il se tourna alors vers ses collègues minéralistes pour

montrer comment se distordait l'octaèdre  $VO_6$ , entraînant la levée de dégénérescence de la bande  $\pi^*_{t_{2g}}$  en un singulet  $b_{2g}$  (occupé par l'électron  $3d^1$ ) et un doublet  $e_g$  (vide) traduisant un ordre orbitalaire. Tourné vers les physiciens, il souligna que la périodicité doublait selon l'axe  $c$ ; la bande  $\pi^*_{b_{2g}}$  à demi remplie de l'état métallique correspondant alors à une instabilité de type Peierls entraînait son éclatement en deux sous-bandes dont la plus stable, pleine, était à l'origine de l'état isolant à basse température. Revenant vers les chimistes, John montra alors comment cet éclatement de bande traduisait en fait la formation de dimères au sein des files de vanadium, les distances V-V les plus courtes correspondant à une accumulation de densité électronique (états liants), les plus longues à une surface nodale d'anti-liaison. Bref, comment la structure de bandes des physiciens et la liaison chimique (des chimistes...) constituaient deux regards complémentaires sur la structure atomique et électronique d'un même solide. John évoqua ensuite quelques applications potentielles d'un tel matériau, filtre infrarouge (isolant transparent, métal opaque) si on pouvait en faire des couches minces non fragiles à la transition, régulateur de température...

Ainsi, parmi le vaste auditoire présent, chacun avait pu trouver sa place, celle de sa propre sous-discipline.

En évoquant aujourd'hui ces instants magiques me viennent à l'esprit ces souvenirs de cristallogenèse que nous, chimistes, connaissons bien, ceux d'un creuset où la fusion de trop de composants n'arrive pas au refroidissement à former le cristal complexe, nouveau, porteur des propriétés attendues, mais laissant cristalliser çà et là quelques binaires ou ternaires isolés, conséquence d'affinités locales fortes... Mais si dans ce mélange en fusion nous y introduisons lors du refroidissement un germe monocristallin, un exemple de l'organisation recherchée où chaque composante a sa place, alors un magnifique cristal pouvait suivre cette organisation initiale et croître. En ce jour de septembre 1964, je crois que John Goodenough fut ce germe initiateur ! La chimie du solide venait de « cristalliser », enfin.

## L'héritage de John Goodenough

Ce dossier dédié à John traite essentiellement de deux problèmes : les batteries lithium et l'explosion récente de leurs applications – objet du prix Nobel 2019 –, et ses apports plus anciens sur le magnétisme, les règles connues sous le vocable « règles de Goodenough-Kanamori ». Je présenterai ici simplement l'influence fondamentale de John dans la compréhension des propriétés de transport électronique et dans l'édification d'une cristallogénie déductive.

En dessous d'une certaine distance critique  $R_c$ , définie empiriquement et variant avec le numéro atomique  $Z$ , le recouvrement direct des orbitales atomiques d'un ion de transition forme une bande suffisamment large pour entraîner la délocalisation électronique des porteurs de charge ; c'était le cas de  $VO_2$ .

De même, l'hybridation covalente cation/anion traduite par son intégrale de résonance critique  $\beta_{M-X}^C$  conduit à une bande de conduction suffisamment large ( $W \propto \beta$ ) permettant aussi une autre forme, indirecte, de délocalisation électronique. Celle-ci fait intervenir d'autres paramètres comme la différence d'énergie  $\Delta E$  entre orbitales atomiques du cation et de l'anion, ou l'angle de liaison  $M-X-M$  et l'intégrale de recouvrement  $S_{M-X}$ .

En cristallogénie, la recherche de degré d'oxydation rare et instable impose d'y apporter toutes les stabilisations possibles, intra-atomiques comme inter-atomiques.

Les premières sont courantes, comme les règles de Goldschmidt ( $t = R_M/R_X$  régit la coordinence de  $M$ ) ou celles de Jahn-Teller, associant déformation de l'environnement et structure électronique locale. John compléta cette approche par de nouvelles règles comme la notion d'ordre orbital pour des sites cationiques distordus, ou le rôle des liaisons concurrentielles lorsqu'un anion a deux voisins différents et partage donc inégalement ses orbitales de liaison – on peut par exemple stabiliser le cobalt +III ( $3d^6$ ) à spin fort  $t_{2g}^4 e_g^2$ ,  $S = 2$ , ou à spin faible  $t_{2g}^6 e_g^0$ ,  $S = 0$ , dans des pérovskites oxygénées grâce à l'alternance  $Sb-O-Co$  ou  $Li-O-Co$  respectivement, la grande covalence de la liaison  $Sb^{+V}-O$  ne permettant qu'une faible anti-liaison à celle de  $Co-O$  ; dans le cas du lithium plus volumineux, on parlera de « pression chimique ».

Mais c'est aussi la délocalisation électronique qui peut contribuer à une telle stabilisation, et ceci dans deux cas :

- le bas de la bande de conduction est limité, par symétrie, à des états de non-liaison, c'est-à-dire à l'intégrale de Coulomb  $H_{d-d}$  du métal, alors que ces mêmes états sont soumis à une anti-liaison forte dans les molécules ;

- le théorème du viriel nous dit que l'énergie totale (cinétique  $E_c$  + potentielle  $E_p$ ) est égale, pour un système en équilibre, à son énergie cinétique changée de signe ( $-E_c$ ). Augmenter l'énergie cinétique des électrons est donc stabilisant.

Les bronzes oxygénés de tungstène comme  $Na_xWO_3$  qui contiennent du  $W^{+V}$ ,  $5d^1$ , peu stable, sont connus depuis deux siècles ; ils sont métalliques (Hautefeuille)...

Ces quelques considérations générales, non exhaustives, ont constitué le fil rouge des « solidistes » des années soixante et soixante-dix.

Je propose ici quelques exemples choisis dans mon proche environnement bordelais, mais qui pourraient tout aussi bien venir de Nantes (Rouxel), de Caen (Raveau), de Rennes (Prigent, Lucas), d'Amiens (Tarascon), de Lille, Strasbourg ou Paris...

## Désaccord Sienko-Goodenough sur les bronzes oxygénés de tungstène

Pour Mike Sienko, la conductivité métallique des bronzes de tungstène résulte d'un recouvrement direct des orbitales  $5d$ ,  $t_{2g}$  de chaque atome de tungstène ; pour John, au contraire, elle résulte d'un recouvrement indirect par l'intermédiaire des orbitales  $2p_\pi$  de l'oxygène médian. Pour entrer dans ce débat, J.P. Doumerc [3] remplaça des atomes d'oxygène par des atomes de fluor, plus électronégatifs ( $Na_xWO_{3-x}F_x$  vs.  $Na_{2x}WO_3$ ), et observa la diminution de conductivité attendue ; nous le dîmes à John qui nous répliqua que c'était peut-être aussi dû à une localisation d'Anderson découlant du désordre introduit... Quelques années plus tard cependant, nous trouvâmes une solution très satisfaisante, un peu à la « normande », Mike et John avaient raison tous les deux : Mike, pour les faibles valeurs de  $x$  où le niveau de Fermi, très bas, est très proche de  $\Gamma$ , centre de la zone de Brillouin où la symétrie de translation (paire) s'oppose à la symétrie de l'OA du tungstène (impaire), rendant son hybridation interdite avec  $O 2p_\pi$  ; John, pour les valeurs élevées de  $x$  grâce auxquelles cette participation devenait possible et de plus en plus notable au fur et à mesure que le niveau de Fermi s'éloignait du centre de zone  $\Gamma$ . Notre amitié pour ces

deux grands noms de la chimie du solide à ses débuts était sauve !

### Oxydes ternaires du tungstène +V, $MWO_4$ (M = Al, Cr, Ga)

À la suite de la présentation de John en 1964, les travaux sur  $VO_2$  prirent une grande ampleur aux États-Unis (IBM) et en France (Orsay, Bordeaux), conduisant à des collaborations nouvelles entre physiciens et chimistes et à la découverte de nouvelles structures dérivées où, par exemple, une file sur deux seulement de vanadium est dimérisée en liaison métal-métal, l'autre étant régulière; en quelque sorte une forme intermédiaire entre HT et BT (A. Marezzi). L'occasion était belle de poursuivre le raisonnement de John et montrer que l'on pouvait aussi stabiliser un degré d'oxydation rare comme ( $W^{+V}$ ) par un autre effet que la métallicité, celui de paires métal-métal stabilisantes dans l'une des deux files, l'autre contenant des ions trivalents sphériques comme  $Al^{3+}$  ou  $Cr^{3+}$  (J.P. Doumerc) [4]. Un premier pas en quelque sorte vers la chimie inorganique des clusters...

### Nickelates de type pérovskite,

#### $Ln NiO_3$ (Ln = terres rares, Nd... Lu, Y)

En 1964, seul le nickelate trivalent  $LaNiO_3$  était connu. Sa structure de type pérovskite, seulement légèrement distordue, induisait un état de spin faible,  $t_{2g}^6 e_g^1$ , une bande  $\sigma^* e_g$  au quart remplie et un état métallique. En 1969 à Bordeaux, G. Demazeau démarrait ses travaux de thèse par la mise au point au laboratoire d'une technique de synthèse sous haute pression (Belt) d'oxygène (décomposition de  $KClO_3$ ). Pour illustrer la pensée de John, deux questions vinrent naturellement à l'esprit: existe-t-il une famille entière de nickelates jusqu'à l'yttrium, puisque le facteur de tolérance  $t$  diminuant avec la taille de la terre rare devait, au-delà d'une certaine limite, créer de l'instabilité, et si oui, l'état métallique serait-il conservé? Dès 1972, nous avons les réponses à ces deux questions. La famille des nickelates existait bien, jusqu'aux plus petites terres rares (Lu, Y), comme pour les ferrites bien connus, avec le même basculement alterné des octaèdres  $NiO_6$  (symétrie orthorhombique) pour les petites terres rares et la fermeture progressive de l'angle de liaison Ni-O-Ni ( $\beta \ll 180^\circ$ ). De métallique (La), les phases devenaient alors isolantes et antiferromagnétiques selon les prédictions des règles de Goodenough ( $\beta < \beta_c$ ) [5]. Dans un second temps, ces nickelates firent l'objet d'études plus poussées (Lacorre et Torrance à IBM San José). Ils sont devenus aujourd'hui un cas d'école pour les transitions métal-non métal. L'un de ses membres,  $NdNiO_3$ , dopé par Sr, réduit par  $CaH_2$  en pérovskite lamellaire  $Nd_{1-x}Sr_xNiO_2$ , et épitaxié en couche mince sur  $SrTiO_3$ , vient d'être démontré supraconducteur et de relancer le questionnement de l'origine de cette propriété.

### Cristallochimie des ferrites pérovskites non stoechiométriques

John Goodenough fut le premier à remarquer que la structure Brownmillérite du ferrite  $Ca_2Fe_2O_5$ , dérivée de celle de la pérovskite par lacunes d'oxygène ( $CaFeO_{2.50}$ ), pouvait se décrire comme la succession ordonnée 1:1 (ou « intergrowth ») de feuillettes d'octaèdres  $FeO_6$  à sommets communs et de feuillettes formées par des files de tétraèdres  $FeO_4$ . Ces deux types de coordinence,  $O_h$  et  $T_d$ , résultant de la sphéricité de l'ion  $Fe^{3+}$  ( $3d^5$ ) insensible à toute distorsion stabilisante par le champ cristallin. Au cours de la préparation de sa thèse et suivant cette idée, J.C. Grenier [6-7] imagine que

pour des taux en lacune d'oxygène plus faibles, inférieurs à 0,50, un ordre entre plans d'octaèdres (O) et plans de tétraèdres (T) puisse exister avec une succession différente comme par exemple 2:1 (OO-T), 3:1 (OOO-T), etc., tant que le fer resterait trivalent. Il synthétisa pour cela les solutions solides  $CaFeO_{2.5}/LaFeO_3$  et vérifia par microscopie électronique (M. Alario-Franco et P. Caro) et résonance Mössbauer du  $^{57}Fe$  (F. Ménil) le bien-fondé de cette hypothèse. Une nouvelle famille de pérovskites lacunaires et lamellaires venait ainsi de voir le jour dès 1977, concrétisant une idée cristallochimique de John et préfigurant celle des cuprates à venir dix ans plus tard.

### Cuprates trivalents,

#### les ancêtres des supraconducteurs à haute $T_c$

En 1970, aucun cuprate trivalent ( $Cu^{+III}$ ) n'était alors connu malgré son caractère iso-électronique des nickelates  $Ni^{+II}$  ( $3d^8$ ). Seuls Klemm et Hoppe avaient synthétisé au préalable des phases  $MCuO_2$  (M = Na, K) avec une coordinence plan-carré du cuivre de type  $d^8$  à spin faible. Ils nous en avaient parlé en 1960 et 64. Mais les idées de John sur le rôle important de la covalence de la liaison M-O, croissante avec Z le long de la série 3d, et de l'anti-liaison des états de haut de bande, nous incitaient à penser qu'en y créant des trous, nous stabiliserions cette valence élevée et inusuelle par métallicité, aidés de surcroît par les hautes pressions d'oxygène de Demazeau. Trois types de synthèse furent alors envisagées:  $LaCuO_3$  comme pérovskite 3D métallique;  $La_2Li_{1/2}Cu_{1/2}O_4$ , phase de type Ruddlesden-Popper 2D ( $A_2BO_4$ ), où l'ordre lithium-cuivre 1:1 accentuerait la pression (chimique) et stabiliserait la coordinence plan-carré du Cu; et  $LaSrCuO_4$  pour voir si une métallicité 2D pouvait surpasser cette tendance à une distorsion de type Jahn-Teller  $D_{4h}$  isolante.

Toutes ces prévisions fondées sur la base des idées de John exprimées dix ans plus tôt se révélèrent exactes:  $LaCuO_3$ , rhomboédrique, était bien métallique;  $La_2Li_{1/2}Cu_{1/2}O_4$  était bien diamagnétique ( $S = 0$ ) et isolant; et  $LaSrCuO_4$  privilégiait métallicité à distorsion [8-10]. Il sera, après dix ans, le précurseur oxydé (+III) des cuprates à valence mixte (+II/III) de Raveau *et al.* [11]; suivi treize ans après sa découverte de celle des supraconducteurs de Bednorz et Müller. John était passionné par ces nouvelles phases qui concrétisaient ses idées, comme Nevill Mott d'ailleurs, qui venaient l'un et l'autre à cette période, régulièrement, nous rendre visite à Bordeaux et qui nous firent l'honneur de publications communes [10].

### Les règles du « tailleur »

Les règles du « tailleur », exprimées ainsi à la fin des années soixante, sont nées entre nous, empiriquement, qualitativement, pour répondre à cette question simple: comment stabiliser dans un composé une valence inusuelle, instable, d'un élément de transition?

Certaines étaient déjà courantes pour tout chimiste inorganicien (facteur  $t$  de Goldschmidt, règles de Jahn-Teller), d'autres beaucoup moins, comme ce rôle de la pression, physique comme chimique, sur la coordinence, et cet exemple simple du  $Si^{+IV}$  au sein des silicates, tétraédrique sous nos pieds, octaédrique dans le manteau terrestre profond;  $Si^{4+}$  et  $O^{2-}$  sont iso-électroniques mais le premier est trente fois moins volumineux que le second qui va donc seul accommoder la diminution de taille due à la pression, et augmenter t...

Ces règles se classent en deux groupes, concernant l'espace réel (r-space) et l'espace réciproque des physiciens (k-space) :  
 - r-space : adapter l'environnement de chaque atome, cation comme anion – taille, symétrie, polarisabilité (dureté de Pearson du chimiste) –, à la configuration électronique de l'autre ion à stabiliser ; utiliser pour cela la pression chimique et les liaisons concurrentielles. Par exemple, offrir au  $\text{Fe}^{+V}$  ( $3d^3$ ) un site octaédrique avec la configuration stabilisante  $t_{2g}^3 e_g^0$  plutôt que tétraédrique  $e^2 t_2^1$  en augmentant la pression chimique par un ordre 1:1, Li /Fe, ou encore stabiliser l'état de spin faible ( $S = 0$ ) ou fort ( $S = 2$ ) du  $\text{Co}^{3+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) comme vu précédemment...

Pour les cations  $d^1$ , voire  $d^2$  et les anions  $p^5$ , créer des liaisons cation-cation ou anion-anion par mise en commun d'électrons (cluster) ou de trous (polysulfure, peroxyde), respectivement.

- k-space : tirer parti du caractère quasi non anti-liant du bas d'une bande de conduction, ou du caractère fortement anti-liant de son haut, pour la remplir partiellement d'électrons ou la vider (trous) respectivement (métal « n » ou « p ») ; l'énergie cinétique des porteurs de charge entraînant un surcroît d'énergie totale. Au-delà d'un certain taux, ces porteurs peuvent « cristalliser » en liaison – ou anti-liaison – associée à des distorsions structurales (cf. les chalcogénures métalliques ou isolants (pyrites) de l'Ecole J. Rouxel à Nantes).

Ce survol rapide des débuts de la chimie du solide des années 1960-70, inspirés par l'approche interdisciplinaire de John Goodenough, s'inscrit dans le paradigme aujourd'hui classique et évident, « structure-liaison-propriétés », qui ouvre à notre discipline l'ère d'une chimie prédictive et revalorisée dans la vision des sciences d'Auguste Comte.

Merci à vous, John, d'avoir été, et d'être toujours, ce rassembleur de notre communauté et ce phare qui nous a si longtemps guidés.

[1] J.G. Bednorz, K.A. Müller, Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system, *Z. Phys. B: Condens. Matter*, **1986**, 64, p. 189-193.

[2] P. Teissier, *Une histoire de la chimie du solide : synthèses, formes, identités*, Hermann, **2014**.

[3] J.P. Doumerc, M. Pouchard, Une nouvelle famille de composés minéraux : les bronzes oxyfluorés de tungstène  $\text{Na}_x\text{WO}_3\text{-xFx}$ , *C.R. Acad. Sc.*, **1970**, 270, p. 547.

[4] J.P. Doumerc, M. Vlasse, M. Pouchard, P. Hagenmuller, Synthèse, croissance cristalline, propriétés structurales et physiques d'un nouveau tungstate +V d'aluminium  $\text{AlWO}_4$ , *J. Sol. State Chem.*, **1975**, 14, p. 144-151.

[5] G. Demazeau, A. Marbeuf, M. Pouchard, P. Hagenmuller, J.B. Goodenough, Synthesis, structure and magnetic study of new family of oxygenated nickel (III) compounds, *C.R. Acad. Sc.*, **1971**, 273, p. 2163.

[6] M. Pouchard, J.C. Grenier, Vacancy ordering in oxygen-deficient perovskite-related ferrites, *C.R. Acad. Sc.*, **1977**, 284, p. 311.

[7] J.C. Grenier, M. Pouchard, Sur quelques phases dérivées du ferrite de calcium et de lanthane  $\text{Ca}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$ , *C.R. Acad. Sc.*, **1979**, 288, p. 41.

[8] G. Demazeau, C. Parent, M. Pouchard et P. Hagenmuller, Sur deux nouvelles phases oxygénées du cuivre trivalent:  $\text{LaCuO}_3$  et  $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{O}_4$ , *Mat. Res. Bull.*, **1972**, 7, p. 913-920.

[9] J.B. Goodenough, G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller, Sur une nouvelle phase oxygénée du cuivre +III :  $\text{SrLaCuO}_4$ , *J. Sol. State Chem.*, **1973**, 8, p. 325-330.

[10] J.B. Goodenough, N.F. Mott, M. Pouchard, G. Demazeau, P. Hagenmuller, Étude comparative du comportement magnétique des phases  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{LaCuO}_3$ , *Mat. Res. Bull.*, **1973**, 8, p. 647-655.

[11] N. Nguyen, F. Studer, B. Raveau, Oxydes ternaires de cuivre à valence mixte de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  déficitaires en oxygène : évolution progressive d'un état semi-conducteur vers un état semi-métallique des oxydes  $\text{La}_2\text{-xSr}_x\text{CuO}_4\text{-x}_2+\delta$ , *J. Phys. Chem. Solids*, **1983**, 44, p. 389-400.

**Michel POUCHARD\***,

Membre de l'Académie des sciences, professeur émérite, Université de Bordeaux, Institut de Chimie de la Matière Condensée (ICMCB, CNRS), Pessac.

\*michel.pouchard@icmcb.cnrs.fr



**ENS**



MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE



**Site de ressources en Chimie pour les enseignants**

Thèmes en lien avec les **PROGRAMMES D'ENSEIGNEMENT**

Contenu validé par des **CHERCHEURS**

**Articles, Vidéos, Diaporamas**

**AGENDA, ACTUALITÉS**

événements, conférences, parutions scientifiques...

**http://culturesciences.chimie.ens.fr**

