

Les composés à anions mixtes : synthèse, réseaux cristallins et propriétés électroniques/magnétiques/optiques

Alain Demourgues

¹CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, 87 Av du Dr A. Schweitzer. 33608 Pessac Cedex. France

Alors que les oxydes à valences mixtes ont fait l'objet de nombreuses études sur la base d'une famille structurale (à titre d'exemple : perovskite, NaCl) et des propriétés électroniques qui en découlent, les composés associant plusieurs anions d'électronégativité et de polarisabilité variables autour d'un même cation suscitent actuellement un vif intérêt, notamment en raison de la découverte des oxy(fluoro)pnictures à base de fer supraconducteurs ($T_c \sim 50$ K).

Nous montrerons ainsi les combinaisons judicieuses d'éléments sur la base de la théorie HSAB (dur-dur et mou-mou) pour stabiliser plusieurs anions autour d'un élément de transition ou d'une terre rare mettant en jeu des liaisons concurrentielles autour du métal. Le cas des groupements anioniques tels que carbonates, phosphates ou sulfates associant également d'autres anions sera abordé. Les voies de synthèse seront mises en œuvre compte tenu de la réactivité des anions (oxydes, halogénures, chalcogénures, pnictures, ...) mais également de leur électronégativité et de leur polarisabilité. Le principe de construction de la plupart de ces réseaux sera présenté en mettant en jeu d'une part des liaisons à caractère plutôt iono-covalente au sein de feuillets ou blocs et d'autre part des liaisons covalentes voire métallique au sein d'autres couches du réseau leur conférant ainsi un caractère bidimensionnel bien marqué. Une attention toute particulière sera portée sur le polyèdre de coordination du métal mais également de l'anion pour imaginer de nouvelles compositions et structures. Enfin, compte tenu des différences d'électronégativité associées au niveau de Fermi, des évolutions des diagrammes monoélectroniques peuvent être considérées et nous montrerons comment nous pouvons mieux appréhender les instabilités électroniques et magnétiques au sein de ces réseaux à anions mixtes.