



Super-hydrures sous pression pour le stockage de l'hydrogène et la supraconductivité : développement d'outils et résultats sur H₃S, CrH_x, LiBH₄ et NaBH_x.

Adrien Marizy

► To cite this version:

Adrien Marizy. Super-hydrures sous pression pour le stockage de l'hydrogène et la supraconductivité : développement d'outils et résultats sur H₃S, CrH_x, LiBH₄ et NaBH_x. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Saclay (COMUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLX115 . tel-01815284v2

HAL Id: tel-01815284

<https://pastel.hal.science/tel-01815284v2>

Submitted on 20 Jun 2018

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

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

NNT : 2017SACLX115



THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A
L'ECOLE POLYTECHNIQUE

ECOLE DOCTORALE N°573

Interfaces : approches interdisciplinaires / fondements, applications et innovation

Spécialité de doctorat : Physique

Par

M. Adrien Marizy

Super-hydrures sous pression pour le stockage de l'hydrogène et la
supraconductivité : développement d'outils et résultats sur
 H_3S , CrH_x , $LiBH_4$ et $NaBH_x$

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 14 décembre 2017

Composition du Jury :

M. ROCH	Jean-François	Directeur de recherche, ENS de Paris-Saclay	Président
M. FILINCHUK	Yaroslav	Professeur, Université Catholique de Louvain	Rapporteur
M. KLOTZ	Stefan	Directeur de recherche, Université Pierre et Marie Curie	Rapporteur
M. ERREA	Ion	Professeur, Donostia International Physics Center	Examineur
M. LOUBEYRE	Paul	Directeur de recherche, Commissariat à l'Energie Atomique	Directeur de thèse
M. GENESTE	Grégory	Ingénieur-Chercheur, Commissariat à l'Energie Atomique	Co-directeur de thèse

*Pour le savant, croire la science achevée est
toujours une illusion aussi complète que le
serait pour l'historien de croire l'histoire
terminée.*

Louis de Broglie,
Physique et microphysique, 1947

*Seigneur, à qui irions-nous ?
Tu as les paroles de la vie éternelle !*

Jean 6:68

REMERCIEMENTS

Nous voilà finalement arrivés à destination, au sommet de la montagne, au bout de trois années à parcourir les chemins sinueux des hautes pressions et c'est avec une certaine émotion que je souhaite remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de cette ascension.

En tout premier lieu, je tiens à saluer et remercier très respectueusement mon directeur de thèse Paul Loubeyre pour son soutien sans faille. Votre grande disponibilité, vos conseils précieux, votre aide lors des expériences, votre ténacité, votre grande curiosité intellectuelle et votre engagement envers vos étudiants font de vous un directeur de thèse unique à mes yeux. Vous avez su me guider tout en me laissant suffisamment de liberté pour explorer mes propres idées et je vous en suis très reconnaissant.

Je souhaite également remercier chaleureusement Grégory Geneste pour son encadrement serein, sa force tranquille et toute l'aide qu'il m'a prodiguée avec ABINIT. Tu as vite compris que j'étais plus intéressé par les expériences que par les calculs mais tu as tout de même réussi à me faire saisir tout l'intérêt et les enjeux des simulations par DFT.

C'est un grand honneur pour moi que Messieurs Y. Filinchuk, S. Klotz, J.-F. Roch et I. Errea aient accepté d'être membres du jury et je remercie Messieurs Y. Filinchuk et S. Klotz pour leurs commentaires et leurs corrections.

Merci à Brigitte Leridon de l'ESPCI d'avoir été mon « expert extérieur » et d'avoir accepté de collaborer sur les mesures magnétiques en CED.

Merci également à tous les membres du laboratoire HPS : Florent Occelli, Gunnar Weck, Ramesh André, Agnès Dewaele et Thomas Plisson pour leur accueil chaleureux, leur soutien tant psychologique que matériel et leurs nombreux conseils avisés. Vous avez permis que cette thèse se déroule dans des conditions idéales. Merci également aux autres doctorants ou apprentis : Charles Pépin maintenant passé à l'échelon supérieur, Dominique Laniel, Bastien Guigue et Eglantine Ruaudel pour leur compagnie, leur bonne humeur et l'entraide fructueuse. Un remerciement spécial parmi eux à Bastien, camarade de

la « team hydrures », initialement mon cher stagiaire à qui j'en ai fait voir de toutes les couleurs (mais lui aussi !)

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide sur synchrotron : Mohamed Mezouar, Gaston Garbarino, Volodimir Svitlyk sur la ligne ID27 de l'ESRF ; Paul Dumas et Ferenc Borondics pour la ligne SMIS et Stéphanie Blanchandin et Karine Chaouchi, responsables du laboratoire de chimie du synchrotron SOLEIL. Je remercie ici tout particulièrement Gaston Garbarino pour les nombreuses fois où il m'a sauvé la mise avec des chargements de dernières minutes ! Remercions également ici toutes les personnes qui ont permis que cette thèse se déroule sans problème : Catherine Cherfils, François Jollet, Marc Torrent, Laurent Colombet, Muriel Delaveau, Martine Millerioux, Sandra Boullier et Lucas Baguet.

Merci à tous mes compagnons de recherche de l'Institut Louis de Broglie, tout spécialement Daniel Fargue, Michel Karatchentzeff et Gaëtan de Lacheze-Murel car sans vous et vos monopôles, je n'aurais pas trouvé cette thèse ni mon futur travail.

Mes derniers remerciements mais non les moindres vont à ma famille qui m'a toujours soutenu dans ce projet. J'ai une pensée toute spéciale pour mes parents qui m'ont appris à être rigoureux et consciencieux en toutes choses et qui ont veillé sur moi en toutes circonstances. Merci aussi Papa de m'avoir donné le goût de la science expérimentale par de drôles de montages dans le salon.

Enfin, je veux conclure par les deux personnes avec qui je forme une cordée au quotidien. Mon épouse fut une « ezer » remarquable durant ces trois années. Merci d'avoir toujours été là pour moi dans les périodes euphoriques comme dans les périodes plus désespérantes des préparations de campagnes ESRF. Merci également pour les très nombreuses heures passées à corriger mon anglais et mon français. Merci de t'être occupée en grande partie de notre fils, je sais à quel point certaines contraintes t'ont demandé beaucoup d'abnégation et de courage, sois en profondément remerciée ici. Merci à toi également, mon petit Joseph, qui m'a permis de m'évader chaque soir en cette troisième année et de me rappeler que l'amour donné gratuitement réjouit plus le cœur qu'une expérience de haute pression réussie. Soyez tous les deux chaleureusement remerciés et bénis car vous avez été la condition nécessaire au bon déroulement de cette thèse.

SOMMAIRE

Remerciements	3
Sommaire	5
Introduction générale	9
<i>Développement d'une CED miniature.....</i>	<i>14</i>
<i>Hydrures complexes</i>	<i>14</i>
<i>Hydrures métalliques / chimiques.....</i>	<i>16</i>

1^{ère} partie

Outils expérimentaux et de simulation

Techniques usuelles en haute pression	21
I. Techniques expérimentales	22
I. A. La cellule à enclumes de diamant.....	22
<i>I. A. 0. Principe.....</i>	<i>22</i>
<i>I. A. 1. Jauges de pression par luminescence</i>	<i>27</i>
<i>I. A. 2. Techniques pour l'étude en température.....</i>	<i>29</i>
<i>I. A. 3. Application à la synthèse de nouveaux hydrures</i>	<i>32</i>
I. B. Diffraction de rayons X.....	34
<i>I. B. 0. Principe</i>	<i>34</i>
<i>I. B. 1. Application à la haute pression et limites induites</i>	<i>36</i>
<i>I. B. 2. Jauge de pression par diffraction</i>	<i>37</i>
<i>I. B. 3. Résolution d'une structure à partir d'un diffractogramme.....</i>	<i>38</i>
I. C. Spectroscopie Raman et d'absorption infrarouge.....	40
<i>I. C. 0. Spectroscopie Raman.....</i>	<i>40</i>
<i>I. C. 1. Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier.....</i>	<i>41</i>
<i>I. C. 2. Application aux échantillons sous pression</i>	<i>42</i>
<i>I. C. 3. Jauges de pression Raman</i>	<i>43</i>

II. Technique de simulation numérique.....	44
II. A. Théorie générale de la DFT	44
II. B. Fonctionnelles d'échange-corrélation	47
II. B. 0. Approximation de la densité locale (LDA)	47
II. B. 1. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	48
II. C. Bases de l'implémentation dans ABINIT	48
II. D. Utilisation.....	49
 Caractérisation magnétique de supraconducteurs sous pression.....	 51
I. Principes	51
I. A. Comportement magnétique d'un supraconducteur.....	51
I. B. Techniques de détection de l'effet Meissner sous pression.....	53
I. C. Principe d'un magnétomètre à SQUID	55
II. Nouvelle CED miniature.....	59
II. A. Design	59
II. B. Comparaison des métaux amagnétiques	60
II. C. Influence du matériau et d'une asymétrie sur le signal de cellule.....	63
III. Article :.....	65
<i>A symmetric miniature diamond anvil cell for magnetic measurements on dense hydrides in a SQUID magnetometer.....</i>	<i>65</i>

2^{ème} partie

Etude de super-hydrures sous pression

Etude sous très haute pression des borohydrures de lithium et de sodium.....	79
I. Introduction.....	79
II. Article :	88
<i>Very high pressure study of sodium and lithium borohydrides: looking for new interesting phases for hydrogen storage.</i>	<i>88</i>
 Nouveaux hydrures de chrome sous pression	 105
I. Introduction.....	105
II. Article :	111
<i>Synthesis of novel bulk chromium hydrides under pressure up to 120 GPa. ..</i>	<i>111</i>
 Synthèse de H₃S pur à partir des éléments S et H	 121
I. Introduction.....	121
II. Article :	127

<i>Direct synthesis of pure H₃S from S and H elements: No evidence of the cubic superconducting phase up to 160 GPa.....</i>	<i>127</i>
Discussion conclusive	135
<i>Hydrures de stockage LiBH₄ et NaBH₄.....</i>	<i>135</i>
<i>Perspectives pour le stockage de l'hydrogène.....</i>	<i>135</i>
<i>Un aller-retour simulation-expérience indispensable.....</i>	<i>137</i>
<i>Hydrogène piégé dans LiBH₄ : un détail très original.....</i>	<i>138</i>
<i>Super-hydrures H₃S et CrH_x pour la supraconductivité.....</i>	<i>139</i>
<i>Caractérisation magnétique des super-hydrures sous pression.....</i>	<i>140</i>
<i>Augmentation de volume dans les hydrures sous pression</i>	<i>141</i>
<i>Perspectives</i>	<i>142</i>
Bibliographie	145

INTRODUCTION GENERALE

La volonté de réduire massivement nos émissions de CO₂ implique de devoir recourir à des moyens de production d'énergie stationnaires ou mobiles évitant la classique combustion du charbon ou des produits carbonés issus du raffinage du pétrole. Dans un avenir immédiat, les énergies renouvelables de type solaire, éolien, hydraulique ou géothermique seront déployées à grande échelle dans le mix énergétique mondial qui deviendra en grande partie basé sur l'électricité. Dans un futur plus lointain, la fusion par confinement magnétique avec la construction d'ITER pourrait prendre la suite du nucléaire avec une production massive d'énergie sans déchets radioactifs à longue durée de vie. Dans le secteur des transports, les moteurs thermiques sont remplacés progressivement par des moteurs électriques alimentés par des batteries ou par des piles à combustibles. Dans ce contexte, une grande capacité de stockage de l'énergie associée à une efficacité énergétique accrue apparaissent comme indispensables pour pouvoir gérer la puissance des réseaux électriques comportant de nombreuses sources d'énergie intermittentes mais également pour assurer une bonne autonomie des moyens de locomotion et réduire concomitamment les pertes par effet Joule lors du transport de l'électricité.

Pour réussir cette transition énergétique, un important effort de recherche en science des matériaux doit être fourni pour relever de nombreux défis. Les batteries semblent pour l'instant s'être imposées comme solution technique de référence pour le stockage de l'énergie électrique grâce à la recherche qui a permis de raccourcir les temps de charge et d'augmenter leur capacité. Néanmoins, ces deux points restent leurs principales faiblesses et sont particulièrement cruciaux pour le secteur du transport routier où le poids des batteries vient également rogner sur la charge utile transportée. Ainsi, l'hydrogène comme vecteur d'énergie est de plus en plus mis en avant; si ce n'est comme une solution alternative plus performante, au moins comme un bon complément au « tout batterie ». Toutefois, la question de son stockage a longtemps été un frein à son utilisation. Si actuellement, la recherche en

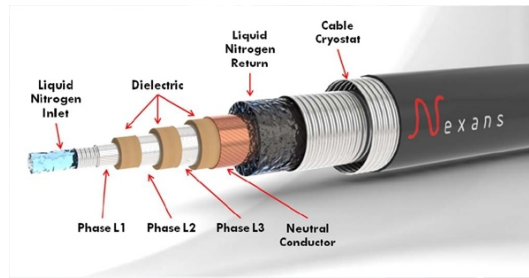


Figure 1 : Composition du câble supraconducteur de la société Nexans actuellement en service sur l'île de Long Island dans l'état de New York. [4]

matériaux composites a permis de réaliser des réservoirs contenant de l'hydrogène à 700 bars en toute sécurité, ce système de stockage est loin d'être la panacée en termes de poids et d'encombrement. Parmi les autres solutions envisagées, le stockage sous forme solide dans des hydrures métalliques ou des hydrures complexes est toujours très exploré [1–3]. Cette solution permet d'obtenir des densités volumiques (quantité d' H_2 par m^3 du composé) et gravimétriques (quantité d' H_2 stockée par kg du composé) en hydrogène plus élevées que le stockage sous forme de gaz comprimé ($\sim 33 \text{ kg } H_2/m^3$ et $\sim 0.06 \text{ kg } H_2/kg$ pour 700 bars). Néanmoins, plusieurs problèmes de taille restent à résoudre, notamment au niveau de la réversibilité et des températures de décomposition qui restent élevées pour ces matériaux.

De même, la bonne réussite du projet ITER repose sur la mise au point de matériaux pouvant supporter les flux extrêmes de rayonnement gamma et de neutrons subis par les parois du réacteur. De plus, les puissants champs magnétiques nécessaires à la création et au confinement du plasma dans la chambre toroïdale sont générés par des aimants supraconducteurs refroidis à l'hélium liquide. Pour des applications plus courantes, la mise en œuvre de la supraconductivité est la solution la plus efficace pour améliorer drastiquement l'efficacité énergétique des appareils et du réseau électriques en supprimant les pertes par effet Joule. Le premier câble supraconducteur (cf. Figure 1) destiné à transporter une puissance de 574 MW a été mis en service en 2008 sur l'île de Long Island à New York [4]. Si le gain de place par rapport à une ligne haute tension conventionnelle est significatif et si les pertes sont inexistantes, le système de refroidissement à l'azote liquide requiert des installations coûteuses qui rendent actuellement ce type de lignes déficitaire. Ainsi, la découverte d'un matériau supraconducteur à pression et température ambiante reste l'un des résultats de recherche les plus attendus du XXI^{ème} siècle.

Dans ce contexte, une façon relativement directe d'obliger la matière à s'organiser différemment ou à former de nouveaux composés est d'augmenter le paramètre thermodynamique pression. Récemment, sous des pressions de plusieurs gigapascals, de nouveaux hydrures ont été synthétisés avec des propriétés étonnantes potentiellement porteuses de réelles ruptures technologiques pour le stockage de l'hydrogène ou la supraconductivité. Cette thèse s'inscrit dans cette théma-

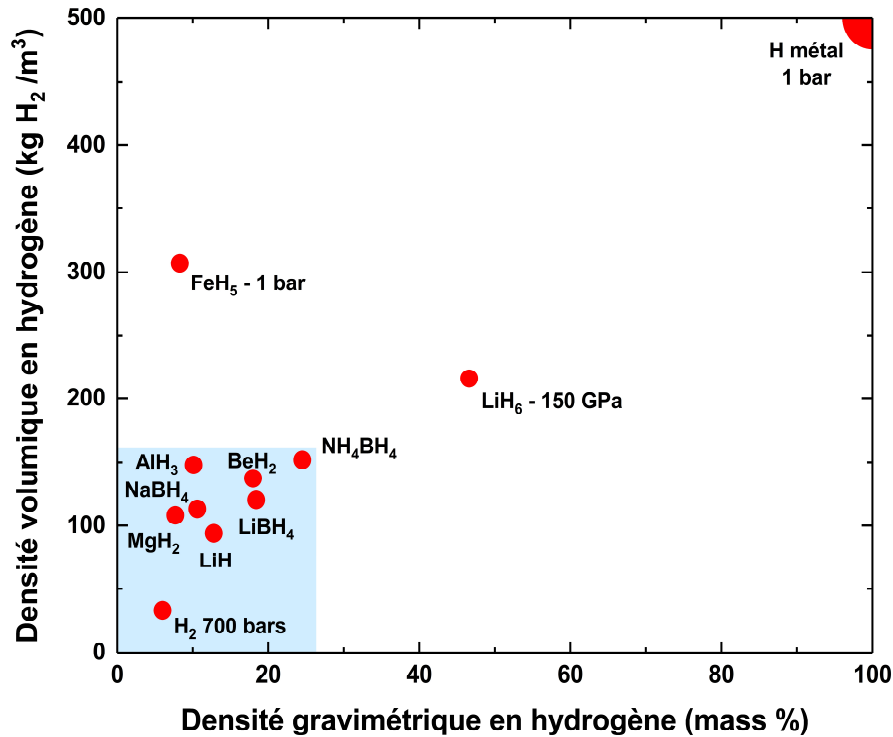


Figure 2 : Classement des performances de stockage des hydrures les plus performants en fonction de leurs densités volumique et gravimétrique en hydrogène. La zone grisée indique le domaine de performance des hydrures synthétisés à pression ambiante. Les super-hydrures synthétisés sous pression sont situés en dehors. Les densités volumiques en hydrogène de FeH₅ et de l'hydrogène métallique ont été ramenées à 1 bar selon les extrapolations de volume de la référence [6].

tique à part entière d'une recherche exploratoire sous pression de nouveaux matériaux riches en hydrogène pour le stockage ou ayant des propriétés de supraconductivité remarquables. Pour comprendre les motivations derrière ce projet, la Figure 2 classe les hydrures les plus prometteurs pour le stockage de l'hydrogène en fonction de leurs densités volumique et gravimétrique. La majeure partie de ces hydrures a été synthétisée par voie chimique à pression ambiante. Cependant, une nouvelle chimie sous pression existe et la solubilité de l'hydrogène dans les métaux augmente très significativement avec la pression, amenant à des stœchiométries inédites. La synthèse successive des hydrures de fer FeH₂, FeH₃ et FeH₅ au-delà du simple mono-hydrure [5,6] ou encore la découverte de LiH₆ et NaH₇ dans le domaine des 100 GPa [7,8] illustrent parfaitement ce phénomène. Ces « super-hydrures » possèdent un rapport H/M très élevé dans des structures relativement compactes, ce qui leur permet d'avoir des densités volumiques et gravimétriques en hydrogène records. On nuancera cependant cette affirmation en notant que la densité volumique en hydrogène dépend de la pression considérée, ce qui rend la comparaison aux hydrures synthétisés à pression atmosphérique un peu audacieuse bien que l'on puisse extrapoler ou calculer le volume à P=1 bar pour représenter une métastabilité, certes rare, mais pas impossible.

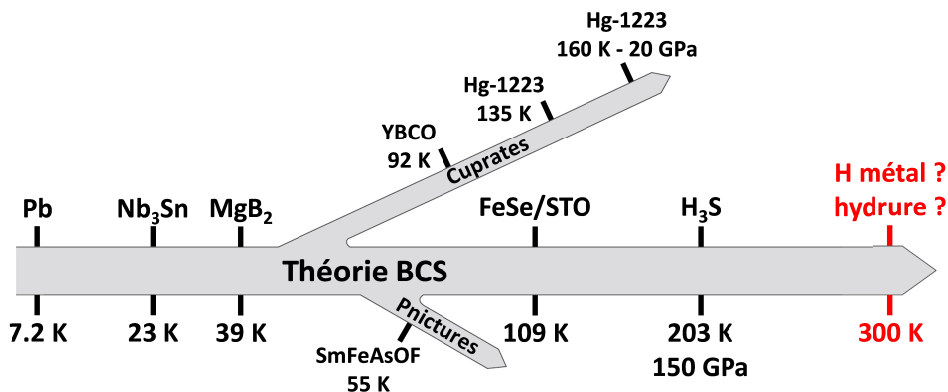


Figure 3 : Classement des supraconducteurs les plus emblématiques en fonction de leur température critique. Chaque branche regroupe des composés partageant un même mécanisme (plus ou moins compris) à l'origine de leur supraconductivité. Figure inspirée de [9].

Le matériau le plus emblématique des nouvelles possibilités offertes par l'utilisation de la pression est sans aucun doute l'hydrogène métallique. Selon les dernières estimations numériques, la métallisation devrait être atteinte pour une pression aux alentours des 450 GPa et son observation a déjà fait l'objet de plusieurs annonces sans qu'aucune mesure reproductible et convaincante n'ait pu être réalisée. Ce métal représente « l'hydrure » ultime avec une densité volumique d'hydrogène extrapolée à 1 bar de $\sim 500 \text{ kg H}_2/\text{m}^3$ et une densité gravimétrique de 100%. De surcroît, d'après les calculs les plus avancés, il devrait exhiber une température de supraconductivité proche des 300 K, ce qui, comme on peut le voir en Figure 3, le placerait loin devant les cuprates ou les pnictures à base de fer qui détiennent actuellement les températures critiques les plus élevées (record à 135 K dans $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$). Toutefois, générer la pression nécessaire pour la création de l'hydrogène métallique reste encore un véritable défi, même pour les techniques les plus avancées en haute pression.

Pour remédier à ce problème, N. Ashcroft postula que les hydrures riches en hydrogène devraient être métalliques et supraconducteurs à des pressions bien inférieures grâce à la présence d'un autre élément dans le réseau dense d'hydrogène exerçant un effet de « pression chimique ». Cette intuition fut largement vérifiée dans les dix dernières années par de nombreux calculs utilisant des algorithmes évolutionnistes permettant d'explorer efficacement la surface d'énergie d'un système métal-hydrogène pour trouver les structures et les concentrations en H des composés stables en fonction de la pression. De tels super-hydrures ont ainsi été trouvés pour presque tous les éléments de la classification périodique et nombre d'entre eux seraient supraconducteurs, selon les calculs, avec des températures critiques très élevées voire proches de l'ambiante pour YH_9 , YH_{10} ou LaH_{10} , par exemple [10]. Leurs structures cristallines sont cependant très variées, avec des atomes d'hydrogène arrangés sous forme de H , H_2 , H_3^- , cages ou couches. Néanmoins, il fallut attendre 2014 pour que la première confirmation expérimentale soit trouvée avec

l'observation d'une température de supraconductivité de 200 K dans le sulfure d'hydrogène sous pression, qui fut expliquée par une décomposition en le composé riche en hydrogène H_3S .

Ainsi, il apparaît clairement que la recherche sous pression de nouveaux matériaux à fort potentiel pour le stockage de l'hydrogène ou la supraconductivité à température ambiante est porteuse de nombreux espoirs. Toutefois, l'état actuel de la recherche sur les super-hydrures amène à se poser plusieurs questions tant au niveau fondamental qu'au niveau des applications :

- La prédiction de super-hydrures par des calculs *ab initio* est-elle suffisamment fiable ? De nombreux super-hydrures aux compositions inédites sont prévus stables. Seront-ils réellement observés ? Les résultats expérimentaux positifs ou négatifs sont tous riches d'enseignement et la constitution d'une base de données expérimentale permettra d'affiner notre intuition chimique tout en répondant à ces questions.
- Les propriétés exceptionnelles attribuées à ces super-hydrures par les calculs de DFT sont-elles vraiment réalistes ? Plus spécifiquement, quelle est la fiabilité des estimations de leur température de supraconductivité ? La découverte des nouveaux matériaux supraconducteurs avait jusqu'à présent été réalisée de manière purement expérimentale sans estimation a priori de la température de supraconductivité. Les exemples les plus marquants sont la découverte des alliages métalliques de type A_3B dans les années 1970, les cuprates dans les années 80, MgB_2 dans les années 90, les pnictures à base de fer dans les années 2000. La découverte d'une température de supraconductivité de 200 K dans le sulfure d'hydrogène marque cependant une rupture. Ce record a été attribué à l'apparition sous pression d' H_3S , en se fondant tout d'abord sur les calculs qui prédisaient une supraconductivité de 200 K dans H_3S et seulement de 100 K dans H_2S . De plus, la supraconductivité semble être « conventionnelle », ce qui validerait les calculs qui utilisent la théorie BCS. Il semblerait donc que la recherche de super-hydrures supraconducteurs puisse être guidée par les calculs. Il est important maintenant de mesurer les températures de supraconductivité prédites de plusieurs super-hydrures, en même temps que la structure associée pour valider cette possibilité de « materials by design ».
- Les super-hydrures peuvent-ils être métastables à pression ambiante ? Leurs pressions de synthèse seront-elles accessibles à une production industrielle ? Il faut noter que pour une utilité sociétale, ces hydrures doivent pouvoir être récupérables à pression ambiante et leurs pressions de synthèse doivent être au maximum dans le domaine des 10 GPa. De tels super-hydrures ne seront probablement pas des hydrures métalliques simples mais nécessiteront au moins deux éléments en plus de l'hydrogène. L'espace des possibles devenant alors quasi infini, un couplage étroit entre calculs et expérience dans une approche de type « big data » sera nécessaire. De tels couplages commencent déjà à être mis en place avec succès pour la re-

cherche de matériaux aux propriétés bien spécifiques [11].

Ainsi, les différents travaux de cette thèse s'inscrivent dans une démarche de test des calculs et de mise en place d'outils expérimentaux pour une caractérisation structure-supraconductivité complète sur différents hydrures. Deux grandes parties structurent ce manuscrit. La première s'attache à présenter les outils expérimentaux et de simulations utilisés ainsi qu'à décrire le développement d'une nouvelle cellule à enclumes de diamant miniature. La seconde présente les résultats obtenus sur deux types d'hydrures : les hydrures complexes LiBH_4 et NaBH_4 d'une part et les super-hydrures métalliques SH_x et CrH_x d'autre part. Nous allons maintenant introduire plus en détail les problématiques propres à ces hydrures ainsi que les motivations derrière le développement d'une nouvelle cellule à enclumes de diamant (CED).

Développement d'une CED miniature

Au début de cette thèse, la technique de synthèse par chauffage laser d'un échantillon de métal dans l'hydrogène sous 1 Mbar avait été développée. Quelques hydrures avaient ainsi été synthétisés et leurs structures avaient été caractérisées à l'aide du synchrotron de l'ESRF. Cependant, aucune caractérisation des propriétés de supraconductivité des super-hydrures n'était disponible. Les mesures de résistivité demeurant extrêmement difficiles à mettre en œuvre dans le cas d'hydrures synthétisés par laser à partir d'échantillons métalliques solides, nous avons décidé de détecter directement l'effet Meissner, qui est la signature indiscutable de l'existence d'une supraconductivité. Dans cette optique, une cellule à enclumes de diamant miniature et amagnétique a dû être développée pour une utilisation dans un magnétomètre extrêmement sensible de type MPMS 3. Son design a été tout spécialement étudié pour permettre de réaliser dans la même cellule la synthèse assistée par laser, la caractérisation structurale par diffraction et la caractérisation magnétique d'un super-hydrure sous pression.

Hydrures complexes

Dans les hydrures complexes, l'hydrogène est lié de manière covalente à un atome métallique ou métalloïde et la nature de ce dernier permet de définir des sous-familles d'hydrures : les borohydrures lorsque l'hydrogène est lié à un atome de bore ou les alanates lorsque l'hydrogène est lié à un atome d'aluminium. Nous nous intéressons dans ce travail de thèse aux borohydrures dans lesquels l'hydrogène forme par des liaisons covalentes, un tétraèdre anionique $[\text{BH}_4]^-$ lié de manière ionique à un cation métallique (par exemple Li^+ , Na^+ ou Mg^{2+}). Très utilisés en synthèse organique en tant qu'agents réducteurs depuis leur découverte dans les années 1940, ces hydrures ont connu un regain d'intérêt dans les vingt dernières années dans l'optique de trouver un stockage solide de l'hydrogène à la fois léger et compact [12–14]. En effet, avec sa densité gravimétrique en hydrogène égale à

18.4% de la masse totale et sa densité volumique en hydrogène de 122 kg H₂/m³ [15], le borohydrure de lithium, LiBH₄, est un candidat très prometteur, comme on peut le voir en Figure 2. Cependant, la grande stabilité des liaisons covalentes B-H dans l'organisation tétraédrale [BH₄]⁻ nécessite de le chauffer au-delà de 380°C pour initier la réaction de décomposition. A notre connaissance, aucune étude n'a permis de ramener les températures de décomposition suffisamment proches de l'ambiante pour une éventuelle mise en œuvre des borohydrures [16,17]. Ainsi, la compréhension des mécanismes de déstabilisation des tétraèdres [BH₄]⁻ est fondamentale pour permettre l'utilisation de ces composés en situation réelle de stockage de l'hydrogène. D'après des études théoriques par DFT, leur stabilité semble être directement liée à la charge anionique qu'ils portent ; une diminution de cette charge impliquerait une légère distorsion de la géométrie idéale du tétraèdre et cette distorsion favoriserait la formation de molécules d'hydrogène en rapprochant deux atomes d'hydrogène l'un de l'autre et en allongeant la liaison B-H. Une telle distorsion peut être réalisée par la stabilisation de nouveaux polymorphes dans lesquels il est énergétiquement favorable aux tétraèdres d'être dans une configuration la plus déformée possible. Cette idée a été développée par Filinchuk et al. en 2008 dans une étude sous pression de LiBH₄ par diffraction de rayons X sur synchrotron. En effet, le premier polymorphe stable qui émerge lorsque ce borohydrure est comprimé au-delà de 1 GPa fut alors résolu dans une structure avec des distances H-H inter-tétraèdres réduites, ce qui générerait des tétraèdres [BH₄]⁻ avec un angle de 102° au lieu de l'angle idéal de 109,5° [18]. Ce nouveau polymorphe ayant été trouvé à des pressions relativement faibles, une stabilisation par substitution chimique fut alors envisagée, d'autant plus que cette phase peut être ramenée à pression ambiante si la température est inférieure à 200 K [19].

Plus généralement, l'étude sous très hautes pressions des composés d'intérêt pour le stockage de l'hydrogène forme une thématique de recherche transdisciplinaire qui s'est développée ces dernières années et dont un résumé peut être trouvé en référence [20]. Dans le cas précis des borohydrures sous pression, trois types de résultats prometteurs pour le stockage de l'hydrogène peuvent être espérés :

- 1) Les transitions de phase trouvées sous pression peuvent être accompagnées d'une réduction drastique du volume (17% de réduction de volume entre les phases α et β de LiAlH₄ à 2.6 GPa [21] ou encore 20% entre les phases γ et δ de Mg(BH₄)₂ à 2 GPa [22]). Ces nouveaux polymorphes ont de fait une densité volumique en hydrogène plus élevée.
- 2) Les nouvelles structures trouvées sous pression pourraient exhiber des tétraèdres déformés et avoir ainsi une température de décomposition plus faible, comme déjà évoqué.

- 3) De potentielles réactions entre un borohydrure et de l'hydrogène pur portés sous pression pourraient permettre de synthétiser un nouveau composé plus riche en hydrogène et ainsi d'améliorer la densité gravimétrique.

Ce dernier point vient d'une étude de 2009 de Chellappa et al. qui montrèrent par spectroscopie Raman la présence de molécules d'hydrogène à l'intérieur de la maille cristalline de NH_3BH_3 porté sous pression en cellule à enclumes de diamant avec de l'hydrogène utilisé comme milieu transmetteur [23]. De plus, pour ce composé également d'intérêt pour le stockage solide de l'hydrogène, une étude récente a confirmé par diffraction et calculs de DFT la stabilisation sous pression de $(\text{NH}_3\text{BH}_3)(\text{H}_2)_{1.5}$, montrant ainsi qu'il est possible de trouver de nouvelles structures plus riches en hydrogène en faisant varier le paramètre thermodynamique pression [24].

Dans ce travail de thèse, les propriétés des borohydrures LiBH_4 et NaBH_4 sous très hautes pressions ont été étudiées par mesures Raman, infrarouge et de diffraction X en cellule à enclumes de diamant, non seulement pour tenter de trouver de nouveaux polymorphes mais également pour tenter d'augmenter la stœchiométrie en hydrogène de ces composés.

Hydrures métalliques / chimiques

Comme déjà évoqué, Neil Ashcroft a proposé que des matériaux riches en hydrogène pourraient être des matériaux supraconducteurs avec une haute T_c à beaucoup plus basse pression que l'hydrogène métallique. Cette intuition se base sur l'idée d'une « précompression chimique » du réseau hôte sur le réseau interne formé par les atomes d'hydrogène [25], réseau dont les fréquences de phonon caractéristiques resteraient suffisamment élevées pour obtenir une T_c élevée (pourvu que la constante de couplage électron-phonon λ soit également élevée dans le système considéré). Associant cette prédiction à une autre idée, assez intuitive, que la pression pourrait permettre de stabiliser des stœchiométries plus élevées en hydrogène, pléthore d'études associèrent recherches numériques de structures et calculs de DFT pour tenter de prédire la stabilité et la température de supraconductivité de nombreux hydrures binaires de type MH_x avec $x > 2$. Ainsi, si l'on en croit ces études, sous plus d'une centaine de GPa, quasiment tous les éléments du tableau périodique sont prédits comme pouvant former un composé avec l'hydrogène (pour des résumés partiels, voir [26], [27] et [28]). Certaines colonnes sont toutefois plus prolifiques que d'autres lorsqu'il s'agit d'obtenir des composés très riches en hydrogène (éléments alcalins et alcalino-terreux, avec par exemple CsH_{16} au-delà de 50 GPa [29]) ou lorsqu'il s'agit d'obtenir des températures de supraconductivité records (éléments alcalino-terreux ou le groupe des terres rares avec par exemple YH_{10} prédit supraconducteur à 305 K et 250 GPa [10]).

Au niveau expérimental, les expériences étant bien plus coûteuses en moyens et en temps que les calculs, les systèmes explorés à très haute pression restent extrêmement limités. Les premiers résultats furent trouvés sur des composés stables à pression ambiante et déjà riches en hydrogène comme SiH_4 , du groupe 4, suggéré par Ashcroft [25]. Bien qu'une supraconductivité à 17 K et à 96 GPa fut d'abord attribuée à la métallisation du silane [30], ces mesures sont controversées à cause d'une possible décomposition de SiH_4 suivie de la formation d'un hydrure de platine supraconducteur [26]. Si ces premiers résultats révélèrent la complexité d'une mesure de supraconductivité sous pression et de son interprétation, la T_c relevée restait dans tous les cas relativement faible. Une grande étape fut franchie en 2014 avec l'établissement d'un nouveau record de température critique à 203 K dans H_2S porté sous une pression de 150 GPa par l'équipe d'Eremets et al. du Max Planck Institute [31]. Cette découverte arriva après la prédiction théorique de Duan et al. d'une supraconductivité dans H_3S à 200 K et 200 GPa [32]. Les données expérimentales semblant correspondre à cette prédiction, le système devint rapidement emblématique de la confirmation des deux hypothèses d'Ashcroft. En effet, H_2S se décomposerait sous pression en un composé plus riche en hydrogène ($\text{H}_3\text{S}+\text{S}$), qui serait bien métallique et supraconducteur à haute température critique et plus faible pression que l'hydrogène métallique. Si la démonstration de la supraconductivité à 200 K dans H_2S comprimé vers 150 GPa est bien établie, la nature et la structure du composé qui possède cette propriété remarquable sont encore discutées. A l'heure actuelle, aucun affinement de structure n'a pu être effectué.

La technique de synthèse de phases pures des hydrures les plus riches en hydrogène est maintenant bien au point. Le principe repose sur la réaction directe d'un élément du tableau périodique avec de l'hydrogène pur en excès dans une CED. Cette technique n'a commencé à émerger dans le domaine des hautes pressions que très récemment mais certaines études démontrent déjà son efficacité. Le cas du fer est pour cela emblématique : les hydrures FeH_2 , FeH_3 et FeH_5 apparaissent alors successivement avec l'augmentation de la pression comme notre équipe l'a démontré [5]. Nous avons donc cherché à synthétiser de manière directe H_3S par réaction du soufre avec un excès d'hydrogène. La phase H_3S cubique supraconductrice n'a pas été observée jusqu'à 160 GPa, ce qui laisse la porte ouverte à d'autres interprétations de la supraconductivité dans H_2S comprimé à 150 GPa. Nous avons également cherché à synthétiser les hydrures de chrome pour pouvoir avoir une série d'hydrures supraconducteur à des pressions inférieures à 100 GPa. En effet, Yu et al. [33] ont prédit la suite d'hydrures CrH , Cr_2H_3 , CrH_2 , CrH_3 en dessous de 80 GPa avec des températures de supraconductivité croissantes.

Une discussion conclusive mettra les résultats obtenus dans cette thèse en perspective et tentera de répondre à certaines questions soulevées dans cette introduction. Quelques axes de recherche pour de futurs travaux seront alors proposés.

1^{ère} PARTIE

OUTILS
EXPERIMENTAUX
ET DE
SIMULATION

TECHNIQUES USUELLES EN HAUTE PRESSION

Etudier la matière sous des pressions de plusieurs millions d'atmosphère requiert l'usage de techniques expérimentales bien spécifiques qui ont été développées au cours du XX^{ème} siècle sous l'impulsion du prix Nobel de physique Percy Bridgman. Les expériences de physique des hautes pressions peuvent se regrouper en deux grandes catégories : les statiques et les dynamiques. Si les premières consistent à porter et à garder sous pression l'échantillon étudié pour effectuer des caractérisations longues, les secondes étudient les matériaux sous choc pendant des temps très courts. Même si les expériences dynamiques permettent d'atteindre des pressions plus élevées en utilisant des lasers de puissance de plusieurs kJ, elles ne permettent pas d'avoir des courbes de compressions froides à cause de l'échauffement inhérent à la propagation de l'onde de choc dans le matériau étudié. De plus, les temps caractéristiques de ces chocs (~ 10 ns) couplés à la petite taille de l'échantillon ne facilitent pas l'emploi de diagnostics aussi précis qu'en statique bien que de nouveaux outils comme les lasers à électrons libres, 10^9 fois plus brillants qu'un synchrotron, se développent et permettront probablement d'améliorer nettement les caractérisations structurales sous choc. Encore aujourd'hui, les expériences statiques restent donc de premier plan pour dévoiler le comportement atypique de la matière sous pression et permettre de révéler de nouvelles réactions entre éléments comme dans les systèmes métal-hydrogène étudiés dans ce travail de thèse. L'un des dispositifs les plus répandus de nos jours pour atteindre des pressions de l'ordre du million d'atmosphère est la cellule à enclume de diamant (CED en français ou DAC en anglais pour Diamond Anvil Cell), dont le principe de base est présenté en première partie de ce chapitre. Introduite en 1959 par Weir, Lippincott, Valkenburg et Bunting [34], elle est l'évolution logique des cellules « opposed anvil » inventées par Bridgman et qui permettaient alors d'atteindre des pressions plus élevées que les cellules de types piston cylindres déjà elles-mêmes améliorées au début des années 1940 par ce même Bridgman grâce à un système de joint spécial

faisant passer le domaine des hautes pressions de la centaine de bars à plusieurs dizaines de kbars [35]. Avec l'introduction des CED couplées à l'utilisation de joints métalliques pour confiner l'échantillon sous pression [36] ainsi qu'avec le développement de la mesure de fluorescence du rubis pour mesurer la pression [37] et le développement des différentes échelles de calibration et des synchrotrons permettant de sonder des échantillons microscopiques, le domaine des hautes pressions s'est peu à peu acheminé vers l'étude des matériaux sous des pressions équivalentes à celles qui règnent au centre de la Terre (~ 3 Mbars). La démocratisation des techniques d'usinage par FIB ou l'utilisation de diamant nanocristallin a permis à quelques études récentes de franchir le seuil des 500 GPa [38,39]. Cependant, porter la matière sous de telles pressions ne peut se réaliser qu'au détriment de la taille de plus en plus réduite des échantillons étudiés, ce qui a pour conséquences de limiter les techniques de caractérisation disponibles et de dégrader la qualité des données expérimentales. Malgré tout, grâce au développement concomitant et exponentiel des moyens de calculs, ce manque de précision dans les données expérimentales tend à être comblé avec plus ou moins de succès par des simulations *ab initio* du comportement de la matière sous pression. Ainsi, si l'on croise les données expérimentales et les données de simulation, le domaine des très hautes pressions révèle peu à peu ses mystères.

I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. A. La cellule à enclumes de diamant

I. A. 0. *Principe*

Introduite en 1959 par Weir et al. [34], cette cellule de pression s'inspire de la cellule « opposed anvil » de Bridgman qui comprimait la matière entre deux enclumes taillées en pointes. Le principe est équivalent, seul le matériau des enclumes change puisqu'il s'agit maintenant d'un diamant monocristallin et non plus du carbure de tungstène. En effet, le diamant est le matériau le plus incompressible et le plus dur existant sur Terre (dureté de 10 sur l'échelle de Mohs) et sa propriété de transparence sur une large gamme de longueur d'ondes (le diamant est opaque dans l'UV et les X mous et dans l'IR lointain uniquement) permet d'utiliser pratiquement toutes les méthodes physico-chimiques connues pour sonder la matière sous des pressions extrêmes. La Figure 1 donne le schéma de principe d'une cellule à enclumes de diamant. Une CED est composée de deux parties : une partie fixe appelée cylindre et une partie mobile appelée piston qui coulisse dans le cylindre sous l'effet d'une force appliquée sur sa face externe. Sur chaque partie est fixé un diamant : l'un fixe, sur le piston, et l'autre réglable selon des translations horizontales sur le cylindre. Chaque diamant est taillé en pointe en réalisant 16 ou 8 facettes selon le plan de clivage (111) et les deux extrémités sont réalisées selon le plan (100). L'extrémité

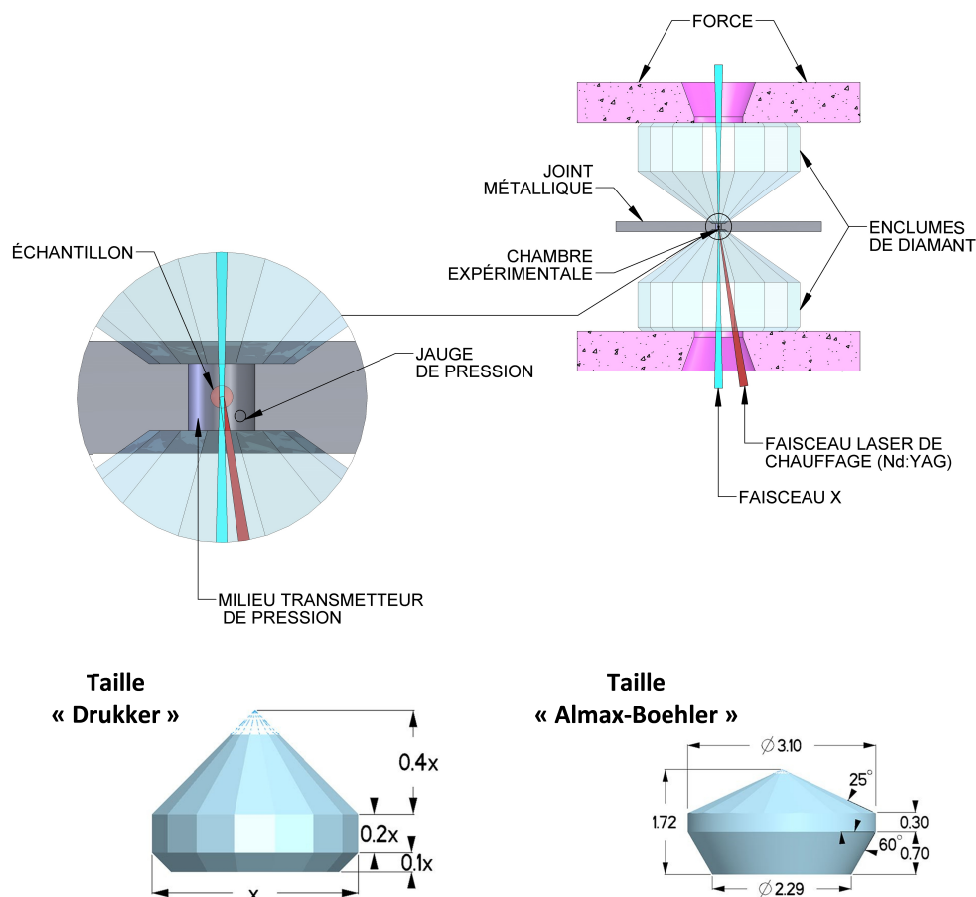


Figure 1 : Principe de la cellule à enclumes de diamant présenté avec des diamants taillés de manière standard encore appelée taille « Drukker ». Une autre taille dite « Almax-Boehler » permet une ouverture aux rayons X plus importante et l'utilisation de pierres de plus petite taille [40,41]. Les dimensions sont indiquées en mm.

de diamètre le plus faible est dénommée « colette » (terme officiel, parfois désigné par abus culasse ou table) et mesure entre 700 et 20 μm de diamètre. Une fois fixées sur la cellule, les deux colettes des diamants se font faces et sont alignées pour être concentriques et parallèles. L'échantillon à étudier sous pression se situe entre ces deux plans et son confinement complet est assuré latéralement par les parois d'un trou percé dans un joint métallique qui a été préalablement indenté à la forme des diamants. La force appliquée sur le piston est transmise au joint métallique par la culasse du diamant et l'ordre de grandeur de la pression ainsi générée peut-être grossièrement évaluée par $P = F/S$ soit environ le Mbar pour une tonne de force appliquée sur des colettes de 100 μm de diamètre.

Deux grandes classes de cellules sont à distinguer selon le moyen mécanique utilisé pour appliquer la force au piston : les cellules à vis utilisant par exemple un système de bras de levier pour clamper la cellule (cette méthode est utilisée depuis l'invention des CED) et les cellules pneumatiques où un gaz comprimé gonfle une membrane métallique qui applique alors une force uniforme et axiale sur le piston

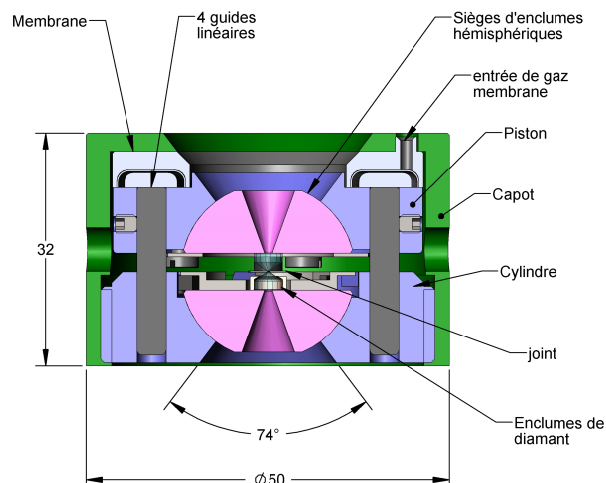


Figure 2 : Schéma d'une cellule à enclumes de diamant à membrane (en mm).

(cf Figure 2). Ce type de cellule a été introduit en 1983 par Daniels & Ryschkewitsch [42] puis repensé en 1988 par Letoullec, Pinceaux et Loubeyre [43] et est encore actuellement utilisé au laboratoire pour son contrôle très fin de la force appliquée au piston et par conséquent de la pression appliquée à l'échantillon. La Figure 3(a) donne l'évolution de la pression à l'intérieur de la chambre expérimentale en fonction de la pression appliquée à la membrane pour une cellule montée avec des colettes de 40 μm . Cette évolution n'est pas linéaire car l'approximation $P = F/S$ ne prend en compte ni la déformation du joint, ni la déformation des diamants. On peut remarquer que la courbe de la Figure 3 présente cependant une partie quasi linéaire lorsque la pression devient suffisamment importante (valeur qui dépend de la taille de tête du diamant). Dans ce régime, les pentes des diamants commencent à s'aplatir (cf Figure 3(b)) et une partie de la force appliquée sur le piston sert à maintenir et accroître cette déformation jusqu'à rupture du diamant.

La pression maximale atteignable par une taille de colette donnée n'est pas réellement bien définie. Elle dépend fortement du profil utilisé pour la taille du diamant mais également de la nature de l'échantillon et du joint utilisé. Plusieurs matériaux de joints sont couramment employés et l'on peut citer par ordre de module d'élasticité isostatique (K_0) décroissant : le rhénium (360 GPa), le tungstène (~ 300 GPa), l'inox (~ 150 GPa) et le cuivre au béryllium (CuBe2 ~ 130 GPa). Le joint doit à la fois être très ductile pour contenir l'échantillon sans se rompre lors du retreint du trou et très peu compressible pour garder un maximum d'épaisseur de métal entre les deux diamants et éviter un contact prématuré diamant-diamant qui mènerait à la destruction des enclumes. Ainsi, pour dépasser le Mbar et atteindre des pressions de l'ordre de celles qui règnent au centre de la Terre, le joint idéal requiert un K_0 le plus élevé possible tout en gardant un fort caractère ductile. Le diamant avec un module d'élasticité isostatique de 442 GPa est le matériau le plus incompressible à pression ambiante mais ce matériau est cassant. L'osmium, un temps considéré comme plus

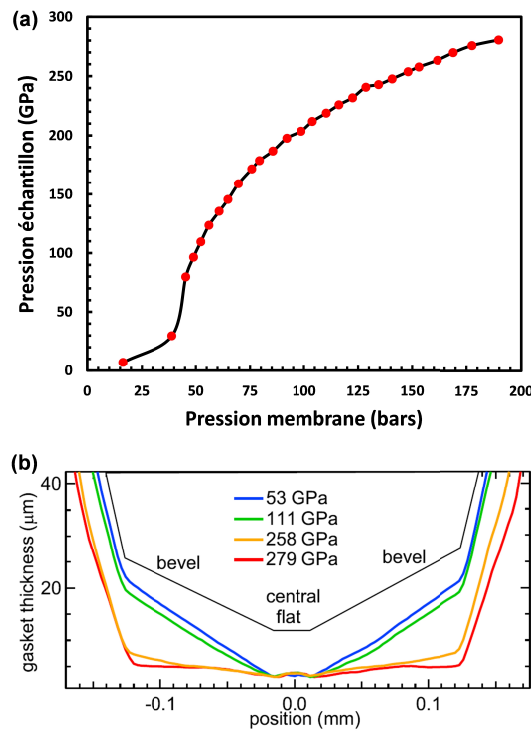


Figure 3 : (a) Courbe de la pression dans la chambre expérimentale en fonction de la pression injectée dans la membrane d'une CED pneumatique pour des têtes de diamants de diamètre 40 μm . (b) Evolution en pression de la déformation des pentes du diamant (mesure par absorption d'un faisceau X à travers l'épaisseur du joint métallique).

incompressible que le diamant [44–46], a un module d'élasticité de l'ordre de 420 GPa aux conditions ambiantes mais bien qu'il soit beaucoup moins fragile que le diamant, sa ductilité reste faible, ce qui rend sa formabilité en plaques quasi nulle. Ainsi, parmi les matériaux très peu compressibles permettant de dépasser le Mbar, seul le rhénium garde une ductilité adéquate. De plus, même si son K_0 à pression ambiante est plus faible que celui du diamant, il est à noter que son évolution en fonction de la pression rend le rhénium aussi dur que le diamant à partir de 70 GPa, comme on peut le constater en Figure 4.

Si les propriétés mécaniques du joint sont capitales pour monter à très haute pression, la forme de la culasse de l'enclume diamant l'est également. De nombreuses études ont eu pour but de trouver la découpe idéale permettant de monter le plus haut possible en pression pour une taille de colette donnée [47–49]. L'évolution la plus notable fut l'introduction d'une double pente [50] pour les colettes ayant un diamètre inférieur ou égal à 100 μm , voire d'une triple pente [51] pour les colettes ayant un diamètre inférieur à 40 μm , ce qui permet de mieux accompagner la déformation des diamants et de repousser leur pression de rupture. Une loi empirique formulée par Ruoff et al. en 1990 [52] donne alors approximativement la pression maximale atteignable pour une taille de colette donnée :

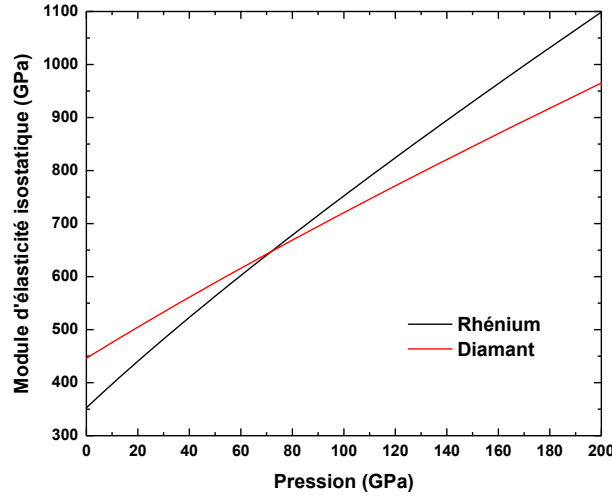


Figure 4 : Comparaison de l'évolution en pression du module d'élasticité isostatique du diamant et du rhénium. Le rhénium devient moins compressible que le diamant à partir de 70 GPa environ. Figure obtenue à partir des équations d'état des références [53] et [54].

$$P_{max}(\text{GPa}) = 1856 D(\mu\text{m})^{-\frac{1}{2}}$$

Cependant, le mur des 500 GPa semblait infranchissable sur de telles géométries, le diamètre de la colette ne pouvant pas être réduit au-delà de 15 μm sans provoquer des problèmes de stabilité du joint. Avec la démocratisation des FIB, l'usinage des diamants avec une résolution submicronique a commencé à apparaître dans la littérature. De nouveaux principes d'enclumes comme les enclumes à double étage utilisant des demi-sphères de diamants se faisant face ou encore des enclumes à profil toroïdal ont dépassé la barrière des 600 GPa sur de l'or [38]. La barrière du Terapascal semble même avoir été franchie très localement sur un échantillon de 3 μm de diamètre sur 1 μm d'épaisseur avec l'utilisation de sphères en diamant nanocristallin assurant une dureté accrue et une meilleure résistance à la fracture [39].

Il existe plusieurs types de diamants utilisés en haute pression. Les diamants sont classés en fonction de leur teneur en azote et de la technique de fabrication employée. Les plus utilisés sont des diamants naturels de type Ia qui contiennent environ 2×10^3 ppm d'azote sous forme d'agrégats dans la masse de la pierre. Cette présence d'azote peut cependant poser problème lors de caractérisation d'échantillons par spectroscopie Raman. En effet, l'azote augmente la fluorescence de la pierre lorsque ses électrons sont excités par un laser émettant proche de l'UV/bleu (par ex 488 nm). La présence d'azote peut également être gênante lors de mesures d'absorption infrarouge. Ainsi, lorsque l'application l'exige, des diamants de type IIa avec 1 ppm d'azote sont utilisés. Ces diamants sont soit formés par dépôt chimique en phase vapeur (type IIac), soit par croissance sous haute pression et haute température (type IIas), le diamant étant une phase métastable du carbone portée à des pressions de 5.8 GPa et des températures de 1400°C. Enfin, les diamants sont taillés généralement selon une taille brillant simplifiée, appelée taille Drukker, ou selon

une taille dite Almax-Boehler, mise au point en 2004 par Boehler et De Hantsetters et qui permet d'enchâsser le diamant dans un support conique et ainsi d'augmenter l'ouverture optique et de diminuer le diamètre et donc le coût de la pierre [41].

I. A. 1. *Jauges de pression par luminescence*

Ces jauges sont les plus simples à mettre en œuvre et par conséquent les plus couramment utilisées en haute pression. Leur principe repose sur la calibration du déplacement en pression de certaines raies de fluorescence de cristaux dopés par des ions métalliques. Les jauges les plus courantes sont des cristaux :

- d'alumine dopés au Cr, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, plus communément appelé rubis.
- de borate de strontium dopés au samarium, $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$
- de grenat d'yttrium et d'aluminium dopés au samarium, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$

La présence d'ions métalliques dans ces structures cristallines fait apparaître des niveaux d'énergie propices à être peuplés par des électrons excités par des lasers de quelques mW dans le visible. L'énergie de ces niveaux dépend de la pression et par conséquent, il en est de même pour la longueur d'onde des raies de fluorescences émises. Les raies les plus intenses et les plus évidentes à résoudre sont ainsi calibrées en fonction de la pression et sont utilisées comme échelles de pression secondaire. On peut noter que la longueur d'onde des raies dépend également de la température et qu'il est préférable que les dépendances en pression et températures soient découplées, ce qui est le cas pour le rubis et le borate de strontium dopé. Seules les deux premières jauges de pression ont été utilisées dans ce travail et sont présentées ci-après.

Cas du rubis

La mesure de pression en utilisant la fluorescence du rubis reste, sans conteste, l'échelle de pression la plus étudiée et la plus utilisée. Dans ce système, un doublet de raies de photoluminescence (notées R_1 et R_2) est particulièrement intense, comme on peut le voir en Figure 5(a). La calibration du déplacement de la raie R_1 en fonction de la pression a été raffinée au cours des années, la première calibration ayant été effectuée par rapport à l'équation d'état de NaCl par Barnett et al. [37] puis par Piermarini et al. [55] jusqu'à 19 GPa. Plusieurs formes d'équations ont été proposées par la suite mais celle communément admise pour des conditions quasi-hydrostatiques à 300 K jusqu'à 80 GPa reste celle de Mao et al de 1986 [56] :

$$P = \frac{A}{B} \left[\left(1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^B - 1 \right]$$

$$\text{avec } \Delta\lambda = \lambda(P) - \lambda(P = 0) = \lambda(P) - \lambda_0$$

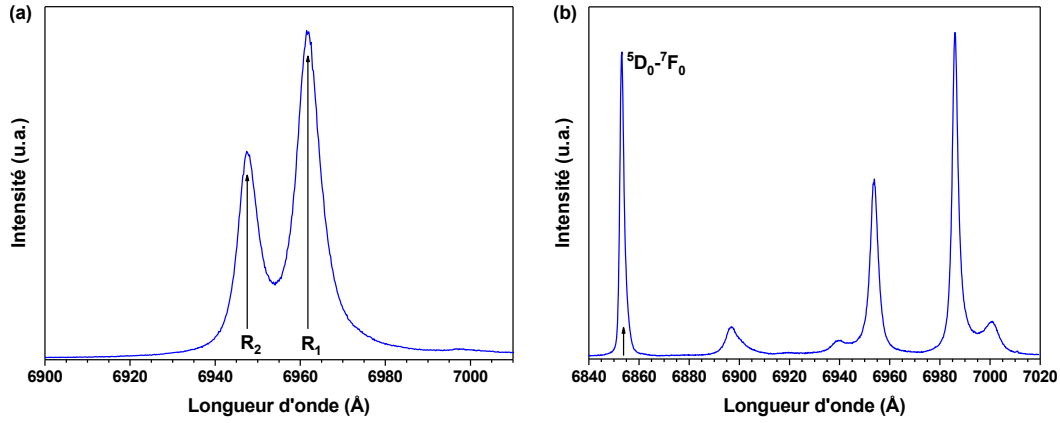


Figure 5 : Spectre de luminescence du rubi à 5.4 GPa (a) et du borate de strontium dopé au samarium à pression atmosphérique (b). Les raies se déplacent vers des longueurs d'onde plus élevées lorsque que la pression augmente.

et $A = 1904$ GPa et $B = 7.665$

Un nouveau coefficient $B = 9.5$ a été proposé en 2004 [57] pour éliminer une sous-estimation de 6 GPa à 100 GPa puis un second affinement a été proposé en 2008 avec $A = 1920$ GPa et $B = 9.61$ [58]. Cette dernière équation a été utilisée dans ce travail. Trois autres formules analytiques existent pour décrire la dépendance en pression de la raie R_1 : parmi celles-ci, on peut citer l'équation de Dorogokupets et Oganov basée sur des équations d'états semi-empiriques de plusieurs métaux étudiés par différentes techniques (ondes de chocs, ultrasons, diffraction) [59]:

$$P = A \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \left(1 + B \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)$$

avec $A = 1884$ et $B = 5.5$

Un résumé des différentes calibrations peut être trouvé en référence [60]. Dans toutes ces équations, il est à noter que la longueur d'onde de référence λ_0 aux conditions ambiantes dépend de la concentration en ions Cr^{3+} qui est aux alentours de 3000 ppm. Pour des mesures précises, il convient donc de toujours relever individuellement cette valeur de référence pour chaque rubi utilisé.

La dépendance en température de la raie R_1 à pression fixée peut être considérée en première approximation comme quasi linéaire entre 100°C et 600°C et l'on peut trouver une formule établie par Rekhi et al pour $T > 100^\circ\text{C}$ en référence [61]. Cependant, plus la température augmente, plus les raies R_1 et R_2 se superposent à cause de l'élargissement provoqué par les phonons du réseau. Il devient ainsi plus difficile de mesurer précisément la pression en température à l'aide d'un rubi.

Cas du borate de strontium

La Figure 5(b) représente le spectre de luminescence d'un cristal de borate de strontium dopé au samarium. La raie d'émission correspondant à la transition 5D_0 - 7F_0 est relativement intense et est utilisée pour déterminer la pression après avoir été calibrée jusqu'à 130 GPa par Datchi et al. [62]. La variation de longueur d'onde est alors reliée à la pression par la formule suivante :

$$P = A\Delta\lambda \left(\frac{1 + B\Delta\lambda}{1 + C\Delta\lambda} \right)$$

$$\text{avec } A = 4.032 \text{ GPa/nm} ; B = 9.29 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$$

$$C = 2.32 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1} ; \lambda_0 = 685.41 \text{ nm}$$

Cette raie de photoluminescence a la particularité d'être très peu sensible à la température. De 0 à 500 K, son déplacement peut être négligé, ce qui en fait une jauge de référence dans des expériences en cryostat. De plus, la raie d'émission n'est pas un doublet mais un singulet, ce qui rend son pointage par une fonction de fit plus direct. Cependant, la synthèse de cette jauge est plus difficile que celle du rubis et sa stabilité chimique est également moins bonne en présence de substances comme l'oxygène.

I. A. 2. Techniques pour l'étude en température

Pouvoir chauffer un hydrure en cellule à enclumes de diamant est primordial. Outre le fait de pouvoir explorer une grande partie du diagramme PT et de trouver des changements structuraux à haute température, le chauffage permet également de franchir des barrières de potentiel ou des barrières cinétiques (de diffusion de l'hydrogène dans l'échantillon par exemple) qui empêchent très souvent la formation spontanée d'un hydrure. Il existe deux grandes techniques de chauffage décrites ci-dessous. La deuxième technique, celle par laser, a été la plus utilisée dans ce travail.

Chauffage résistif

Le chauffage résistif d'une cellule à enclumes de diamant est la technique la plus simple à mettre en œuvre pour étudier des échantillons dans une gamme de température allant de 300 à 800 K. L'une des solutions techniques consiste à insérer la cellule dans un manchon métallique creux, ajusté au capot de la cellule et dans lequel passe une résistance électrique chauffante. La chaleur est conduite à la cellule par les pièces métalliques et à l'échantillon par les diamants. En effet, le diamant est un très bon conducteur thermique bien qu'il soit isolant électrique : sa conductivité thermique se situe entre 1000 et 2500 W.m⁻¹.K⁻¹ comparée à ~50 W.m⁻¹.K⁻¹ pour un acier standard ou à ~360 W.m⁻¹.K⁻¹ pour le cuivre. Un thermocouple de type K en contact avec les pentes des diamants peut ainsi donner une estimation correcte de la

température de l'échantillon en s'affranchissant des pertes thermiques dans les parties métalliques. Cette première solution n'est applicable que pour des températures inférieures à 500 K.

En effet, au-delà de 500 K, l'oxydation des pièces métalliques et surtout des supports de diamant et des sphères commence à devenir un problème. Des fours spéciaux permettant d'injecter un gaz aux propriétés réductrices (argon à 5% d'hydrogène) dans l'environnement de la DAC sont alors utilisés. Différentes contraintes physiques rendent complexe l'utilisation de fours chauffants à des températures supérieures à 800 K. Outre la forte dilation thermique des matériaux, les propriétés physiques du diamant lui-même commencent à poser problème. A 1100 K, le diamant brûle en présence d'oxygène et la cinétique de graphitisation est accélérée jusqu'à 1400 K, où le diamant redevient graphite en très peu de temps. L'oxydation des diamants peut être évitée grâce à l'utilisation d'une enceinte sous atmosphère inerte mais éviter la graphitisation demanderait de mettre tout le diamant sous pression vers 5 GPa pour le stabiliser. La dernière solution n'étant guère envisageable, des solutions de chauffage par absorption d'une radiation infrarouge créée par laser ont été développées. En effet, lorsque l'échantillon est sous pression, la surface de la colette du diamant l'est également ce qui la stabilise en température et éviter sa graphitisation.

Chauffage par laser

Le chauffage des échantillons sous pression en cellule à enclumes de diamant par absorption d'une radiation laser infrarouge s'est développé au début des années 1970 [63]. Ce mode de chauffage permet d'atteindre des températures de l'ordre de ~4000 K. Deux types de laser de puissance sont couramment utilisés : les lasers Nd :YAG, émettant à 1,064 μm , et les lasers CO₂, émettant à 10,6 μm . Classiquement, les métaux ou les échantillons opaques seront chauffés au YAG et les matériaux transparents ou isolants seront potentiellement chauffés au CO₂ en fonction de leur bande d'absorption dans l'infrarouge. On peut tout de même remarquer que pour une surface métallique propre et polie, le faisceau laser peut être en grande partie réfléchi et non absorbé. La Figure 6 montre la réflectivité de différents matériaux en fonction de la longueur d'onde [64]. Les métaux nobles sont fortement réflecteurs dans l'infrarouge ; par exemple, le cuivre réfléchit 97% de la radiation émise par un laser YAG. Les transitions interbandes des métaux de transition sont cependant situées dans la plage de longueur d'onde adéquate pour une bonne absorption du faisceau émis par un laser YAG. Ainsi, le chrome utilisé dans ce travail de thèse sera facilement chauffé par laser comme on peut le voir en Figure 6. On peut tout de même noter que l'état de surface (en général non poli dans les échantillons portés sous pression) et que la taille des grains du matériau peuvent diminuer fortement la réflectivité d'un échantillon [65]. Ainsi, dans la pratique, quasiment tous les échantillons métalliques utilisés en CED se chauffent relativement bien avec des lasers YAG

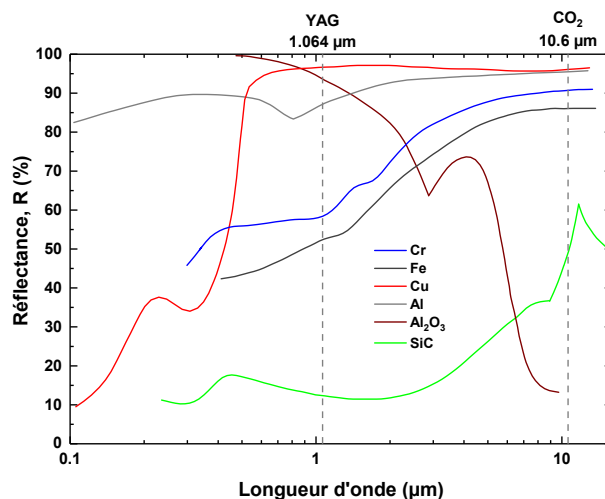


Figure 6 : Réflectance de quelques matériaux en fonction de la longueur d'onde (adaptée de [64]).

continus montant à des puissances de 100 W et focalisés par des lentilles en un spot de l'ordre de la dizaine de micron de diamètre.

Le contrôle de l'homogénéité radiale et axiale de la température atteinte au sein de l'échantillon a été amélioré au fil des développements techniques. L'inhomogénéité axiale assez conséquente lors de l'utilisation d'un seul laser YAG chauffant une seule face de l'échantillon peut empêcher une transition complète de l'échantillon et/ou empêcher d'atteindre une température suffisante pour passer les barrières de potentiel et/ou cinétiques. Ce problème est résolu en chauffant l'échantillon sur ses deux faces. Pour d'autres applications comme la détermination de courbes de liquéfaction, le contrôle de la distribution de puissance dans le profil du faisceau laser incident peut s'avérer nécessaire pour garantir une bonne homogénéité radiale. Pour ce faire, le mode TEM_{01}^* (profil « en donut ») peut être ajouté au mode laser TEM_{00} (profil gaussien, le plus couramment utilisé) pour créer un faisceau à front plat [66]. On peut également relever que les diamants ne possèdent pas de bandes d'absorption à 1064 nm mais que les diamants de type Ia possèdent une bande d'absorption vers les 10 μm [34]. Les diamants de type IIa sont donc privilégiés lors de l'étude d'échantillons réactifs comme un hydrure dans de l'hydrogène par chauffage laser CO_2 .

La température atteinte lors d'un chauffage laser est mesurée dans nos dispositifs expérimentaux par pyrométrie. Des objectifs de type Schwarzschild renvoient l'émission électromagnétique de l'échantillon chauffé dans un spectromètre travaillant entre 400 et 950 nm (la longueur d'onde de chauffage étant filtrée). Pour des températures supérieures à 1300 K, l'intensité recueillie est fittée par une loi de Planck :

$$I(\lambda, T) = \frac{2\pi h \epsilon c^2}{\lambda^5 \exp\left(\frac{hc}{\lambda kT} - 1\right)}$$

où ϵ est l'émissivité de l'échantillon, c la vitesse de la lumière dans le vide, h la constante de Planck et k est la constante de Boltzmann. L'échantillon en CED est modélisé par un corps gris dont l'émissivité est également un paramètre à ajuster lors du fit.

I. A. 3. *Application à la synthèse de nouveaux hydrures*

Dans ce travail, les différentes techniques de mise en pression et température dans une cellule à enclumes de diamant décrites ci-dessus ont été mises en œuvre pour l'étude des systèmes hydrures + hydrogène dans des CED à membrane. L'hydrogène est alors utilisé à la fois comme milieu transmetteur de pression et comme élément réactif. A cause de propriétés physiques bien spécifiques à l'hydrogène, certaines précautions expérimentales particulières doivent être utilisées.

La préparation d'une cellule consiste à placer sur le diamant, côté piston, l'échantillon métallique ou l'hydrure à étudier sous pression en présence ou non d'hydrogène. Une bille d'or et/ou un rubis de quelques microns sont également placés à côté de l'échantillon sur la tête du diamant pour servir de calibrant de pression. Lorsque le but est de faire réagir l'échantillon avec l'hydrogène présent dans la cavité expérimentale, il est nécessaire de pouvoir chauffer l'échantillon, la plupart du temps, par laser. Pour obtenir un chauffage uniforme de l'échantillon en évitant les pertes thermiques dans le diamant, il est préférable d'éviter un contact direct entre l'échantillon et la pierre. Pour ce faire, l'échantillon est déposé sur des grains de cBN monocristallin de diamètre inférieur à 2 μm . Jusqu'à présent, ce matériau n'a jamais réagi avec l'hydrogène ni avec nos échantillons dans les domaines PT explorés (jusqu'à 160 GPa et 1600 K environ). Sa structure cubique monocristalline permet de facilement repérer et éliminer sa contribution sur des clichés de diffractions.

L'hydrogène ayant une grande tendance à diffuser facilement dans un grand nombre de métaux et à les rendre cassant à pression ambiante, le choix du matériau de joint s'avère crucial lors de son utilisation comme milieu réactif et transmetteur de pression. En effet, cette grande diffusivité dans les métaux est favorisée par l'application d'une forte pression. Toutefois, quelques métaux ne s'hydrurent pas ou très faiblement même lorsqu'ils sont portés sous pression, les plus connus sont l'or et l'alliage Cu-2Be. Ces matériaux ont cependant des modules de compressibilité très faibles comparés à celui du rhénium et l'alliage de CuBe est ainsi réservé en pratique à des pressions inférieures à 30 GPa. Pour des pressions supérieures, le rhénium reste utilisé même si l'hydrogène diffuse lentement dans le joint pour former $\text{ReH}_{0.4}$ sous pression à partir de 9 GPa [67]. Sans chauffage additionnel, la solubilité de l'hydrogène n'augmente a priori pas au-delà de 0.5 et ce jusqu'à des pressions de

120 GPa [68], même si une étude propose que la stœchiométrie ReH pourrait être atteinte au-delà de 50 GPa avec chauffage [69]. Cette diffusion a pour conséquence une perte d'hydrogène dans la cavité expérimentale, ce qui peut amener à des situations où l'échantillon n'est plus en excès d'hydrogène, ce qui change alors radicalement les produits de réaction accessibles. De plus, pour des tailles de têtes inférieures à 100 μm , la stabilité du joint lors de la montée en pression est amoindrie par son hydruration en bord de trou, car l'hydruure de rhénium est plus compressible et moins ductile. A cette hydruration s'ajoute le fort rétreint de la cavité expérimentale lors de la montée en pression sur les 40 premiers GPa. En effet, bien que l'hydrogène soit chargé initialement à 1400 bars dans la cellule grâce à un compresseur, son volume est divisé par 5 entre 1.4 kbars et 10 GPa [70,71]. Dans la pratique, cela se traduit par une réduction drastique du diamètre du trou de la cavité expérimentale. La matière fluant dans la chambre expérimentale, l'épaisseur du joint s'en trouve également fortement réduite. Ainsi, des précautions particulières doivent être prises pour prévenir une fermeture trop importante du trou due au rétreint ou à la diffusion.

Le rétreint est anticipé lors de l'indentation et du perçage de la cavité expérimentale. L'épaisseur visée lors de l'indentation et le diamètre du trou percé par laser sont plus grands que ce qui est généralement effectué lorsqu'aucun milieu transmetteur n'est utilisé. Lors de l'utilisation d'un joint en rhénium, pour des tailles de tête de 100 μm , on visera une épaisseur de 18 μm avec un diamètre de cavité de 55 μm . L'épaisseur optimale est alors atteinte à une pression de l'ordre de 30 GPa lors de l'indentation. Le joint est par la suite percé grâce à un laser femtoseconde travaillant à 515 nm avec un objectif $\times 10$, ce qui permet d'améliorer grandement l'état de surface des parois du trou par rapport à l'utilisation d'un laser nanoseconde. Pour des tailles de têtes inférieures ou égales à 40 μm , l'utilisation d'un FIB se révèle la meilleure option pour garantir 1) un état de surface irréprochable sans fissure qui pourrait favoriser la diffusion de l'hydrogène et 2) une circularité contrôlée au micron près, ce qui se révèle alors indispensable pour la bonne stabilité du joint.

La diffusion de l'hydrogène dans le rhénium est, quant à elle, bloquée par la fabrication d'une couronne d'or ou de sel (NaCl , LiF , CaSO_4) de quelques microns d'épaisseur en bord de trou. Cette solution n'est cependant viable que pour des tailles de tête supérieures ou égales à 150 μm , ces matériaux ayant tendance à se déformer et à s'étendre dans la cavité expérimentale lors de la mise sous pression. Pour des tailles de tête plus faibles, on préférera les déposer en couches minces par pulvérisation cathodique ou par canon à électrons en visant des épaisseurs de quelques centaines de nm seulement. Ces couches minces denses limitent alors la diffusion sans totalement la bloquer. On peut également citer que certains laboratoires enlèvent les défauts en surface des diamants et utilisent des couches minces d'oxyde d'aluminium pour éviter une diffusion fatale de l'hydrogène dans la pierre [72].

Concluons cette partie en notant que la synthèse d'hydruure sous pression à l'aide de chauffage laser ne permet que très rarement de mesurer correctement une température par pyrométrie. En effet, le temps de chauffage à des températures dépassant les 1300 K est volontairement réduit à quelques secondes pour limiter les risques de diffusion dans le joint ou dans la pierre mais également pour obtenir une poudre avec le moins d'orientation préférentielle possible, le chauffage ayant tendance à former plusieurs monocristaux, ce qui se révèle en général gênant pour l'interprétation des diagrammes de diffraction.

I. B. Diffraction de rayons X

I. B. 0. *Principe*

La diffraction de rayons X par un solide cristallin est basé sur un processus de diffusion élastique (encore appelé diffusion Rayleigh) d'une onde électromagnétique monochromatique par le nuage électronique des atomes. Une onde incidente de longueur d'onde fixe (dans notre cas) et proche de la distance interatomique ($\sim \text{\AA}$), est envoyée sur le solide. Cette onde est alors diffusée sans perte d'énergie par chaque atome du cristal. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux de manière constructive ou destructive selon des directions précises fonction des distances interréticulaires et régies par la loi empirique de Bragg décrivant un phénomène de type interférentiel entre plans atomiques. Comme on peut le voir en Figure 7, cette loi revient à considérer, en première approximation, les plans atomiques comme des lames semi-réfléchissantes parallèles. L'onde incidente partiellement réfléchiée (en réalité diffusée) par le deuxième plan atomique rencontré arrivera en un même point de l'espace que l'onde incidente réfléchiée par le premier plan atomique avec un certain déphasage (ou encore différence de marche) directement lié à l'angle d'incidence et à la distance interréticulaire. Il y a interférences constructives lorsque le déphasage entre les deux ondes réfléchiées est multiple de 2π et interférences destructives lorsque le déphasage est multiple de π , ce qui se traduit par la formule :

$$\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = 2\pi n, n \in \mathbb{N}^*$$

$$\text{or,} \quad \delta = 2d\sin(\theta)$$

$$\text{ainsi,} \quad n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

où φ est le déphasage, λ la longueur d'onde du rayonnement incident, δ la distance supplémentaire parcourue par le rayon réfléchi par le second plan atomique (encore appelé différence de marche) et θ l'angle incident, comme défini en Figure 7. Cette dernière expression est la loi de Bragg à proprement parler. A longueur d'onde incidente fixe (donc à énergie fixe) et à angle d'incidence donné, seuls les plans avec une distance interréticulaire vérifiant les conditions de Bragg donneront des interférences constructives dans la direction θ (donc 2θ par rapport au faisceau incident).

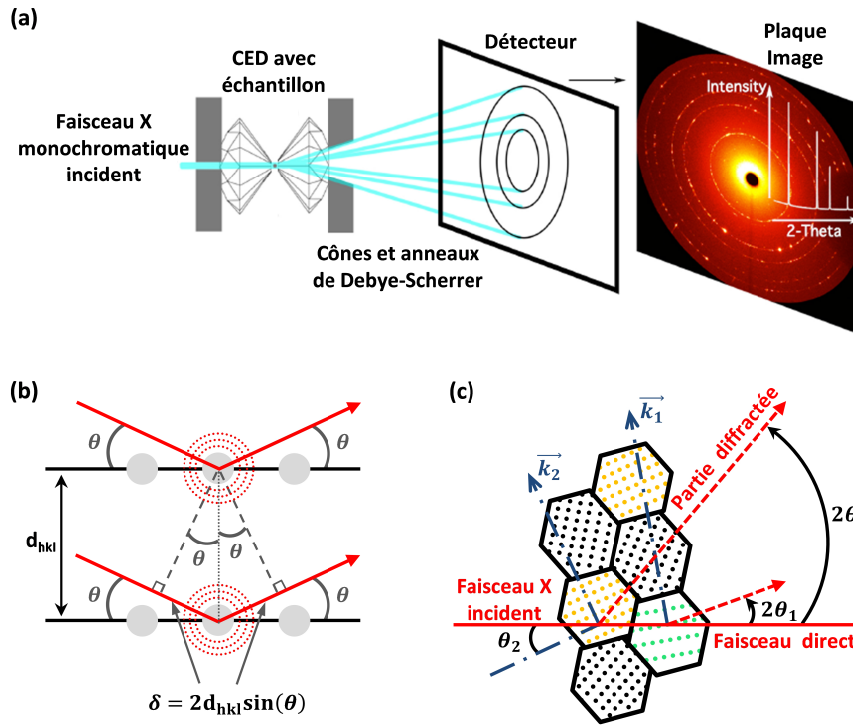


Figure 7 : Principe de la diffraction de rayons X. (a) Schéma d'ensemble de la diffraction en CED. Le faisceau X incident traverse le premier diamant et l'échantillon émet en réponse des cônes de rayons X (cônes de Debye-Scherrer) en direction d'un détecteur plan. (b) Illustration de la loi de Bragg. Les rayons x diffusés (cercles pointillés rouges) interfèrent entre eux dans des directions bien définies par la distance interréticulaire d_{hkl} . Le second rayon X rouge parcourt plus de distance que le premier. L'écart est égal à δ appelé « différence de marche ». (c) Illustration de la diffraction d'un ensemble de cristallites orientées aléatoirement. Seules les cristallites colorées sont en conditions de diffraction. Les deux couleurs représentent deux distances interréticulaires.

On distingue deux types d'application à la diffraction : la diffraction sur monocristal où seules des taches de diffraction seront collectées à cause de la texture maximale de l'échantillon et la diffraction sur poudre où des anneaux dit de Debye-Scherrer seront collectés. Dans ce travail de thèse, seule de la diffraction sur des poudres plus ou moins parfaites a été réalisée. On entend par poudre parfaite, un échantillon constitué de cristallites orientées de manière isotrope dans l'espace. Ainsi, à un angle d'incidence θ donné et pour une famille de plans repérés par leurs vecteurs normaux $\vec{k}$, seule une partie des cristallites diffractera. Ce sous ensemble sera, dans le cas idéal, formé de cristallites dont les vecteurs $\vec{k}$ considérés seront uniformément répartis sur la surface d'un cône d'angle θ ayant pour axe le faisceau incident ce qui aura pour conséquence de produire un cône de diffraction dit de Debye-Scherrer (ce qui signifie des anneaux lors de l'utilisation d'un détecteur plan, cf. Figure 7). Dans le cas d'une poudre parfaite, pour chaque famille de plans atomiques correspondra des cristallites orientées en position de diffraction et ce quel que soit l'orientation du faisceau incident par rapport à l'échantillon.

La connaissance des distances interréticulaires permet de remonter aux paramètres $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ de la maille cristallographique qui, répétée dans l'espace, donnera la structure cristalline. Cependant la position des atomes à l'intérieur de la maille cristalline devra alors être déduite des intensités intégrées sur tout l'anneau de Debye-Scherrer et diffractées par chaque famille de plan (hkl) . L'intensité I d'une réflexion est alors proportionnelle au module au carré du facteur de structure donné, pour un atome j en position $\vec{r}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}$, $(x_j, y_j, z_j) \in [0; 1]^3$ dans la maille, par [73] :

$$F_{hkl} = \sum_{k=1}^n f_k(\theta) e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$$\text{avec } f_k(\theta) = \int_0^\infty r \rho(r) G_k(\theta, r) dr$$

$$\text{et } G_k(\theta, r) = \frac{2 \sin(4\pi r \sin(\theta))}{\frac{\sin(\theta)}{\lambda}}$$

f_k étant appelé « facteur de forme atomique » et $G_k(\theta, r)$ représentant le facteur de diffusion atomique de l'atome k , $\rho(r)$ étant la densité électronique.

I. B. 1. *Application à la haute pression et limites induites*

La diffraction sur échantillon en cellules à enclumes de diamant est préférentiellement réalisée sur synchrotron. En effet, à cause de la faible épaisseur de l'échantillon étudié ($\sim$ quelques microns) et de la faible taille du trou dans le joint métallique, il est, pour bien des échantillons, incontournable de travailler avec un faisceau x incident de brillance la plus élevée possible avec une largeur à mi-hauteur inférieure à 5 μm . Les clichés de diffraction réalisés dans ce travail de thèses ont été en grande partie réalisés sur la ligne ID27 dédiée aux hautes pressions à l'ESRF avec une énergie fixée à 33 keV. Comme on peut le voir en Figure 7, la cellule doit être alignée sur le faisceau X incident, un détecteur plan est positionné dans l'alignement et en est éloigné de la distance adéquate pour couvrir la plage de 2θ désirée. La distance échantillon-détecteur ainsi que la position du faisceau incident sont calibrées au moyen d'un étalon au CeO_2 ou au silicium. Un rotateur d'axe vertical permet alors d'amener en conditions de Bragg des plans inaccessibles à cause d'une éventuelle texturation trop importante de l'échantillon. Un détecteur de type MAR-CCD convertissant les photons X en photons visibles grâce à un phosphore a été utilisé. Le facteur de diffusion atomique est directement lié au nombre d'électrons des atomes étudiés, donc à leur numéro atomique. Ainsi, les hydrures composés des atomes les plus légers du tableau périodique ne diffracteront que faiblement. Il est d'ailleurs souvent considéré que l'hydrogène de ces composés est indiscernable par diffraction. Pour le composé diffractant le plus faiblement dans cette étude, LiBH_4 , les meil-

leurs résultats de diffraction ont été obtenus en utilisant un détecteur à conversion directe au Sélénium de type MAR555 (ligne ID15B de l'ESRF) permettant d'améliorer le ratio signal sur bruit.

Outre le faible nombre de photons diffractés, la diffraction en cellule à enclumes de diamant est limitée par :

- L'ouverture de la cellule : à moins qu'ils ne soient réalisés en matériaux transparents aux rayons X, comme le TiB_2 , les supports des diamants doivent comporter une ouverture conique qui limitera le 2θ maximal atteignable en fonction du design retenu. L'utilisation de diamants de taille « Drukker » ne permet en général pas de dépasser les 20° pour des raisons de tenue mécanique du diamant et des supports. L'utilisation de diamants de taille « Almax-Boehler » où une partie de l'épaisseur du diamant est déjà enchâssée dans son support permet de créer des cellules robustes permettant d'observer jusqu'à des angles de 70° .
- La présence de fortes taches de diffraction provenant du diamant monocristallin non contraint lorsque l'échantillon requiert une rotation de la cellule. S'affranchir de ces réflexions parasites bien localisées dans l'espace requiert en général de limiter la plage de rotation du rotateur.
- Le bruit de fond généré par diffusion Compton dans les diamants (diffusion inélastique) abaisse le rapport signal sur bruit malgré l'utilisation de détecteurs très sensibles. L'utilisation de fentes de Soller en aval de l'échantillon (et pas en amont comme cela se fait généralement pour corriger la divergence d'un faisceau X) permet de supprimer une grande partie de ce signal Compton mais au prix également d'un affaiblissement du signal diffracté.

I. B. 2. *Jauge de pression par diffraction*

Au-delà de 70 GPa, le signal de luminescence de rubis devient faible, les effets de non-hydrostaticité peuvent commencer à faire se réunir les deux raies d'émission R_1 et R_2 , il est donc commun d'avoir recours à des jauges de pression par diffraction. Cette technique permettant de remonter au volume d'une maille cristalline, la mesure de pression est généralement effectuée en suivant l'évolution du paramètre de maille d'un calibrant métallique de faible réactivité chimique et de structure simple de type *fcc* ou *hcp*. L'or est le métal le plus utilisé. Sa structure *fcc* reste inchangée au moins jusqu'à 600 GPa [38]. De plus, il est inerte chimiquement lorsque mélangé avec un grand nombre de réactifs, sa compressibilité est grande ($K_0 = 167$ GPa [74]), ce qui permet de réduire l'erreur relative dans la mesure de pression (un ΔP impliquant un grand ΔV) et une bille de diamètre inférieure à 5 μm émet suffisamment de photons diffractés ($Z=79$) pour pouvoir l'utiliser dans des expériences à très haute pression avec des tailles de trous très réduites. De plus, si le tungstène ou le platine parfois utilisés comme jauges de pression forment un hydrure à température am-

biente, l'or, quant à lui, ne semble pas s'hydrurer en pression et température. Le seul inconvénient majeur de l'or réside dans sa sensibilité aux conditions non hydrostatiques [74].

En pratique, une bille d'or de quelques microns est chargée à côté de l'échantillon et la distance interréticulaire d_{111} (pic le moins sensible aux conditions non hydrostatiques) mesurée par diffraction permet de remonter au volume de la maille et ainsi de connaître la pression par comparaison avec une équation d'état de référence elle-même calibrée sur des expériences de chocs corrigées en température, des données obtenues par ultrasons à pression atmosphérique (K_0) et/ou par référence à une échelle de pression du rubis [75]. Dans cette étude, l'équation d'état de type Vinet de l'or établie par Takemura et Dewaele a été utilisée : $V_0 = 10.2144 \text{ \AA}^3$, $K_0 = 166.6 \text{ GPa}$, $K'_0 = 5.9$ [74].

I. B. 3. *Résolution d'une structure à partir d'un diffractogramme*

Les clichés de diffraction réalisés sur les hydrures utilisés ou synthétisés dans ce travail de thèse ont été intégrés azymutalement par le logiciel DIOPTAS [76] et analysés avec le logiciel FULLPROF [77]. Aucune diffraction sur monocristal n'a été réalisée au cours de ce travail, nous nous plaçons donc dans le cas d'une diffraction sur un échantillon de type poudre. Lorsqu'un nouvel hydrure de structure inconnue

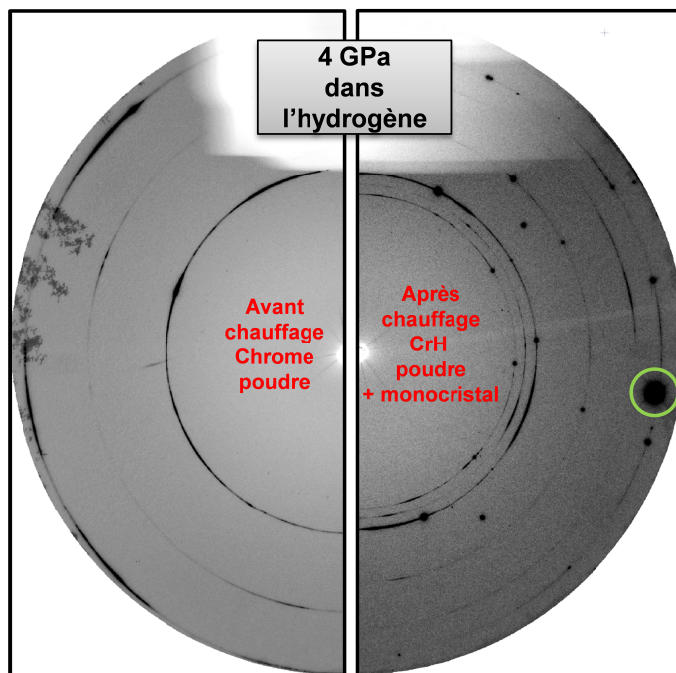


Figure 8 : Comparaison des textures d'un échantillon de chrome avant chauffage (a) et après chauffage laser provoquant l'hydruration en CrH (b). L'échantillon de chrome avant hydruration se présente sous la forme d'une poudre très légèrement texturée. L'échantillon de CrH créé lors du chauffage est un mélange d'une poudre clairement texturée et de monocristaux. Le cercle vert indique un pic de monocristal du diamant.

donne un cliché de diffraction à interpréter, la première étape consiste à indexer les réflexions appartenant à la nouvelle phase et à les relier à des mailles cristallines candidates grâce au logiciel DICVOL [78]. Parmi ces mailles candidates, seules certaines vérifieront les conditions de volume adéquates. En effet, le volume par formule unité d'un nouveau polymorphe trouvé sous pression est en général assez proche de celui du polymorphe stable avant la transition de phase (variation de volume de quelques pourcents dans la plupart des cas). De même, le volume d'un nouvel hydrure synthétisé à partir d'un élément du tableau périodique réagissant avec l'hydrogène augmente en général de manière proportionnelle au nombre d'atomes d'hydrogène insérés dans la maille par formule unité. A chaque maille candidate est associé un groupe d'espace le plus plausible possible à l'aide du logiciel CHEKCELL qui se fonde sur l'analyse des extinctions systématiques. Les paramètres de mailles candidats peuvent alors être affinés dans ce groupe d'espace à l'aide d'un affinement de Le Bail qui consiste à ajuster par la méthode des moindres carrés un diagramme de diffraction théorique au diagramme expérimental en connaissant uniquement le groupe d'espace et les paramètres de maille. Dans cette méthode, l'intensité de chaque pic est ajustée sans prendre en compte une quelconque organisation atomique ; seules les réflexions calculées à partir des paramètres de mailles ajustés sont prises en compte. Un pic unique est alors modélisé par une fonction de type Pseudo-Voigt, qui est une combinaison linéaire d'une fonction lorentzienne (contribution du faisceau X incident) avec une fonction gaussienne (contribution de la réponse du détecteur).

A cette étape de la résolution de la structure, soit les positions atomiques sont de hautes symétries et peuvent facilement se déduire d'une structure déjà connues, soit des logiciels comme FOX [79] permettant de mettre en œuvre des méthodes de type recuit simulé doivent être utilisés. Cependant, les diverses techniques de recherche de structure à partir d'un diffractogramme sur poudre nécessitent une poudre quasi parfaite donc un échantillon très peu texturé. Cette condition est très difficile à réaliser lors de la synthèse de nouveaux hydrures, l'hydruration couplée au chauffage par laser pendant plusieurs dizaines de secondes ayant tendance à former des échantillons très texturés, comme on peut le remarquer en Figure 8. Le chauffage est ainsi limité à quelques secondes pour obtenir la poudre la moins texturée possible, ce qui peut rentrer en compétition avec le temps nécessaire à la formation de l'hydrure de plus haute stœchiométrie en hydrogène. Une fois les positions atomiques déterminées, un affinement de Rietveld [80] permet de s'assurer que la structure ainsi trouvée est correcte. A la différence d'un affinement de Le Bail, les intensités calculées prennent alors en compte la position des atomes à l'intérieur de la maille cristalline et une faible orientation préférentielle des cristallites peut être modélisée par un modèle de type March-Dollase [81].

La diffraction est l'une des méthodes de caractérisation la plus fréquemment utilisée en physique des hautes pressions, car elle permet d'avoir accès à la structure des phases synthétisées, dont les propriétés peuvent par la suite être simulées par

des calculs de DFT. Elle permet également d'obtenir l'évolution du volume en fonction de la pression des divers polymorphes du système étudié. Cette évolution est couramment ajustée par deux expressions analytiques d'équations d'états isothermes théoriques, celle de Vinet [82] :

$$P = 3K_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{2}{3}} \left(1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}\right) \exp \left[-\frac{3}{2} (K'_0 - 1) \left(\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right) \right]$$

ou celle de Birch-Murnaghan développée au troisième ordre [83] :

$$P = \frac{3}{2} K_0 \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{5}{3}} \right] \left[1 + \frac{3}{4} (K'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right]$$

K_0 étant le module d'élasticité isostatique à pression atmosphérique, B'_0 sa dérivée première par rapport à la pression et V_0 étant le volume du composé à pression ambiante.

I. C. Spectroscopie Raman et d'absorption infrarouge

En complément de la diffraction, deux techniques de spectroscopie ont été utilisées au cours de cette thèse : la spectroscopie Raman et la spectroscopie d'absorption infrarouge. Les spectres Raman ou infrarouge collectés sont la somme de différentes contributions vibrationnelles à l'intérieur du solide, chaque mouvement atomique pouvant être décomposé en modes propres dans un modèle du type oscillateur harmonique. Ces deux méthodes sont très complémentaires pour étudier les solides moléculaires car les modes de vibration accessibles ne sont pas identiques, les processus physiques mis en jeu étant différents.

I. C. 0. *Spectroscopie Raman*

La spectroscopie Raman repose sur la création d'un moment dipolaire induit par un champ électromagnétique d'excitation. Une onde lumineuse de champ électrique $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)$ envoyée en direction du matériau à étudier va interagir avec les vibrations du réseau cristallin pour créer ou annihiler un phonon d'une certaine énergie. En effet, le moment dipolaire induit par ce champ $\vec{E}$ peut s'écrire $\vec{P} = \alpha \vec{E}$ où α est la polarisabilité du milieu dépendante des déplacements atomiques. Si l'on considère que les atomes vibrent de manière harmonique à l'intérieur du réseau cristallin, α variera au premier ordre en fonction du déplacement q d'un atome selon :

$$\alpha = \alpha_0 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_0 q$$

$$\text{avec } q = q_0 \cos(\omega_i t)$$

où α_0 est la polarisabilité à l'équilibre. Ainsi le dipôle induit s'écrira sous la forme :

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_0 q_0 \cos(\omega_i t) \cos(\omega_0 t) \vec{E}_0 \\ &= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_0 q_0 [\cos(\omega_0 + \omega_i) + \cos(\omega_0 - \omega_i)] \vec{E}_0 \end{aligned}$$

Ainsi, en réponse au champ électrique exciteur, la matière rayonne trois ondes électromagnétiques : une première onde à la même fréquence que l'excitation, ce qui traduit un processus de diffusion élastique appelé diffusion Rayleigh ; une deuxième à $\omega_0 + \omega_i$ et une troisième à $\omega_0 - \omega_i$ qui traduisent toutes deux des phénomènes de diffusion inélastique respectivement appelés diffusion Raman anti-Stokes et diffusion Raman Stokes.

Dans ce travail de thèse, un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser est envoyé à travers les diamants sur l'échantillon sous pression via un microscope à objectifs. La lumière rétrodiffusée est alors filtrée par un filtre coupe-bande supprimant la diffusion Rayleigh avant d'atteindre un spectrographe composé principalement d'un réseau dispersant les différentes longueurs d'onde sur un capteur CCD. On obtient alors un spectre Raman fonction du décalage à la longueur d'onde incidente, exprimé en cm^{-1} .

I. C. 1. *Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier*

Au contraire de la spectroscopie Raman qui utilise une lumière monochromatique, le principe est ici d'utiliser une lumière incidente polychromatique dans le domaine de l'infrarouge et de comparer, à l'intensité initiale, l'intensité collectée après passage à travers l'échantillon. En effet, parmi les différents niveaux d'énergie d'une molécule donnée : rotations, vibrations ou niveaux d'énergie électronique, les fréquences associées aux niveaux de vibration se trouvent dans la gamme de l'infrarouge moyen (de 4000 à 400 cm^{-1}). Ainsi, les photons IR ayant une énergie correspondant aux différentes transitions permises entre niveaux vibrationnels seront absorbés par la molécule. Les fréquences correspondantes sont alors caractéristiques des groupements vibrationnels (C-H, B-H, $[\text{BH}_4]^-$...) présents dans l'échantillon étudié et modélisés par des oscillateurs harmoniques. Dans ce modèle, seules certaines transitions peuvent se produire et l'on peut montrer qu'il est nécessaire que le mode de vibration considéré génère un changement dans le moment dipolaire de la molécule. Si l'on prend l'exemple des tétraèdres BH_4^- présents dans les borohydrures étudiés dans ce travail de thèse et que l'on considère une géométrie tétraédrale idéale, l'allongement symétrique (en phase) des quatre liaisons B-H

n'est pas un mode actif en infrarouge. Par contre, l'allongement de deux liaisons B-H concomitamment à un raccourcissement des deux autres liaisons générera une variation du moment dipolaire et sera donc un mode actif en infrarouge.

De manière pratique, la technique de l'absorption infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée. Au lieu de faire varier la longueur d'onde incidente sur toute la plage infrarouge désirée, un faisceau polychromatique infrarouge passe par un interféromètre de type Michelson. Le faisceau incident est alors divisé en deux par une lame séparatrice et une différence de marche variable dans le temps est introduite sur l'un des deux faisceaux grâce à un miroir mobile. Les faisceaux retardé et non retardé se recombinent au niveau de la lame séparatrice 50/50 et forment un interférogramme. Ce faisceau recombiné illumine l'échantillon et l'interférogramme est modifié par les bandes d'absorption spécifiques au matériau étudié. Une simple transformée de Fourier permet alors de retrouver le signal d'absorption en fonction de la longueur d'onde. Pour des tailles de colette inférieures à 70 μm de diamètre, les faibles dimensions des échantillons obligent à utiliser des sources infrarouges de haute brillance en provenance d'un synchrotron pour récupérer suffisamment de photons transmis. Dans cette étude, le faisceau incident IR de la ligne SMIS du synchrotron SOLEIL est focalisé en un spot d'une vingtaine de microns dans la CED grâce à un premier Schwarzschild puis collecté en sortie de cellule par un deuxième Schwarzschild avant de rejoindre le détecteur.

I. C. 2. Application aux échantillons sous pression

La mise en œuvre de ces deux techniques pour sonder un échantillon sous pression dans une cellule à enclume de diamants est relativement aisée ; cependant, les faisceaux mono ou polychromatiques doivent traverser les enclumes en diamant avant d'atteindre l'échantillon micrométrique. Cela se traduit par la présence du signal parasite des enclumes sur le spectre obtenu. Dans le cas du Raman, on cherchera alors à utiliser des objectifs à fort grossissement (x50) pour tenter de compenser une faible ouverture numérique due à la grande distance de travail requise (>20 mm, à cause de l'épaisseur de la cellule) et obtenir ainsi une bonne isolation focale (profondeur de champ $\sim 2\mu\text{m}$). Pour la spectroscopie infrarouge, le signal d'absorption de la cellule vide non chargée peut être pris comme signal de référence pour obtenir l'absorbance $[-\log(I/I_0)]$ et éliminer la majeure partie des bandes d'absorptions dues aux enclumes. Les deux techniques restent très complémentaires pour l'étude des échantillons sous pression mais l'on préférera l'absorption infrarouge pour des études sur des échantillons pouvant présenter une photochimie ou exhibant des modes Raman au niveau du premier et/ou du second ordre du diamant (cas de LiBH_4 et NaBH_4) mais aussi lorsque le niveau de fluorescence des diamants augmente sous contrainte (augmentation des défauts dans la masse du diamant) ou lorsque que l'on souhaite observer une fermeture du gap dans l'infrarouge indiquant une transition isolant-métal.

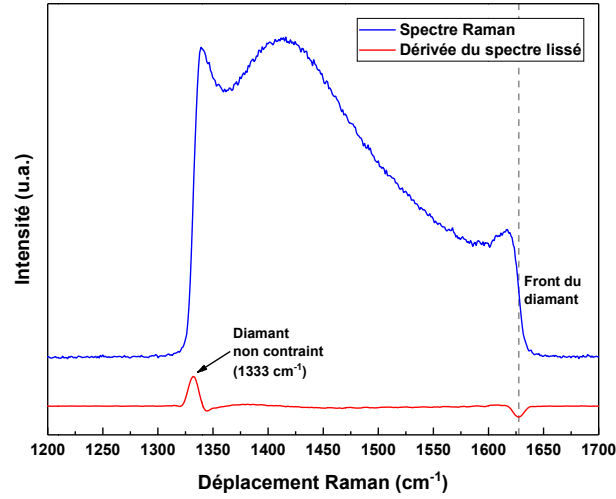


Figure 9 : Spectre Raman et sa dérivée en fonction de la pression d'une enclume maintenant un échantillon à 156 GPa. Le point d'inflexion de plus haute fréquence est utilisé pour connaître la pression de l'échantillon.

I. C. 3. *Jauges de pression Raman*

Deux types de jauges de pression basées sur le déplacement d'un mode Raman ont été utilisés au cours de cette thèse :

- Le vibron de la molécule d'hydrogène : cette échelle a été relativement bien calibrée au sein de notre laboratoire pour des pressions inférieures à 30 GPa et pour des pressions de 70 à 250 GPa [84]. La zone de pression intermédiaire marque le passage d'une évolution croissante à une évolution décroissante du mode Raman en fonction de la pression. Le changement de comportement n'est pas franc et passe par un maximum très étendu en pression, ce qui empêche une calibration précise dans cette zone de pression.
- Le bord haute fréquence du premier ordre du diamant : au centre de la colette, la sollicitation mécanique est appliquée le long de la direction [100] du diamant et un gradient de pression le long de cet axe se développe : la surface est à la pression de la chambre expérimentale et la masse de la pierre est à 1 bar. A cause de ce gradient, la bande du mode Raman T_{2g} du diamant s'élargit vers les hautes fréquences lorsque la pression augmente dans la cavité comme on peut le voir en Figure 9. Akahama et Kawamura ont démontré que l'évolution du point d'inflexion du front haute fréquence de cette bande Raman était un repère fiable pour indiquer la pression et ils ont établi qu'elle suivait la formule [85]:

$$P = A \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \left[1 + \frac{1}{2} (B - 1) \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \right]$$

avec $\omega_0 = 1334 \text{ cm}^{-1}$, $A = 547 \text{ GPa}$ et $B = 3.75$

Cette expression est valable jusqu'à 300 GPa si l'on tolère une incertitude de 3% sur la pression. Akahama et Kawamura ont établi par la suite une expression polynomiale valable pour un domaine de pression allant de 200 GPa jusqu'à 410 GPa [86,87] :

$$P(\text{GPa}) = 3141 - 4.157\omega + 1.429 \times 10^{-3}\omega^2$$

II. TECHNIQUE DE SIMULATION NUMERIQUE

II. A. Théorie générale de la DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT en anglais) a pour but de fournir un cadre théorique permettant de calculer la densité électronique et l'énergie d'une molécule ou d'un solide. Si ce système possède N électrons, obtenir la densité électronique exacte et l'énergie de l'état fondamental revient à résoudre le problème à N -corps quantiques. La solution de ce problème est alors fournie par l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H} \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

où l'Hamiltonien à N -corps $\hat{H}$ est donné par :

$$-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_{k=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_{Z_k}} \nabla_{\vec{R}_k}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}$$

Les deux premiers termes représentent l'énergie cinétique des électrons et des noyaux. Les trois derniers termes représentent respectivement l'énergie potentielle d'interaction coulombienne entre électrons, entre noyaux et finalement entre électrons et noyaux. Cette expression peut être simplifiée par l'approximation de Born-Oppenheimer qui revient à résoudre le problème électronique dans le potentiel généré par les noyaux fixes (ces derniers étant $\sim 10^3$ fois moins lourd que les noyaux), l'Hamiltonien devient alors :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \hat{E}_{II} \\ &= \hat{T} + \hat{E}_{ee} + \hat{V}_{ext} + \hat{E}_{II} \end{aligned}$$

où $\hat{T}$ est l'opérateur énergie cinétique des électrons, $\hat{V}_{ee}$ l'énergie d'interaction électron-électron, $\hat{V}_{ext}$ l'énergie provenant d'un potentiel externe fixe $V_{ext}(\vec{r})$ ressenti par les électrons et créé par les noyaux (et éventuellement volontairement appliqué au système) et $\hat{E}_{II}$ l'énergie d'interaction coulombienne entre noyaux (constante). Malheureusement, cette équation de Schrödinger simplifiée reste tout de même impossible à résoudre pour des systèmes à plus de quelques électrons

interagissant entre eux. Ainsi, le calcul de structures électroniques à l'aide de la DFT repose sur la reformulation du problème quantique à N corps en un problème monoélectronique. Un potentiel effectif V_{eff} bien choisi approxime alors l'interaction entre électrons E_{ee} et permet de se ramener à la résolution d'une équation de type Schrödinger monoélectronique, comme nous allons le voir.

Note : A partir de maintenant, nous nous plaçons dans le système d'unités atomiques dit de Hartree où $m_e = e = \hbar = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$, ce qui nous permettra de parler indifféremment de potentiel pour le potentiel $V(\vec{r})$ et son énergie associée $eV(\vec{r})$.

Commençons par rappeler ici les deux théorèmes fondamentaux établis par Hohenberg et Kohn en 1964 et décrivant la théorie de la fonctionnelle de la densité :

Théorème I : *Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, ce potentiel est totalement déterminé, à une constante additive près, par la densité en particule $n_0(\vec{r})$ de l'état fondamental.*

Théorème II : *Pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donné, la densité de l'état fondamental minimise la fonctionnelle :*

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{ee}[n] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + E_{II}$$

Par application de ces deux théorèmes, on peut affirmer que toutes les propriétés du système peuvent être déduites de la seule connaissance de la densité électronique de l'état fondamental, cette dernière pouvant elle-même être trouvée en minimisant la fonctionnelle $E_{HK}[n]$. Cependant, si l'existence de cette fonctionnelle de la densité est prouvée, il faut faire appel aux développements ultérieurs de Kohn et Sham pour en obtenir une expression analytique exploitable.

Dans la formulation de Kohn-Sham de la DFT, on considère un système S de N électrons indépendants ayant, dans son état fondamental, la même densité électronique $n_{0_s}(\vec{r})$ que celle du système à N électrons interagissant $n_0(\vec{r})$ (dans son état fondamental également). Ce système S subit l'action d'un certain potentiel $V_s(\vec{r})$. Son Hamiltonien sera donc séparable et s'écrira :

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \hat{h}_{s,i} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}_i) \right]$$

où $\hat{h}_s$ est l'Hamiltonien monoélectronique. La densité électronique de ce système fictif peut ainsi s'écrire à partir des fonctions d'ondes (dites « fonctions d'onde de Kohn-Sham ») ψ_i solutions de $\hat{h}_{s,i}\psi_i = \epsilon_i\psi_i$:

$$n_{0_s}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\psi_i(\vec{r})|^2$$

$$= n_0(\vec{r}) \text{ par définition}$$

$$\text{avec } f_i \begin{cases} = 1 & \text{si } \epsilon_i < \epsilon_F \\ = 0 & \text{si } \epsilon_i > \epsilon_F \\ \in [0; 1] & \text{si } \epsilon_i = \epsilon_F \end{cases} \quad \text{où } \epsilon_F \text{ est le niveau de Fermi.}$$

De plus, la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn pour le système S s'écrit :

$$E_{HK_S}[n_s] = T_s[n_s] + \int V_s(\vec{r}) n_s(\vec{r}) d\vec{r} + E_{II}$$

Où $T_s[n_s]$ est la fonctionnelle correspondant à l'énergie cinétique du système S .

Introduisons maintenant dans $E_{HK}[n]$ la fonctionnelle $T_s[n]$, mais également la fonctionnelle $E_{ee}[n]$ correspondant à l'énergie d'interaction coulombienne de la densité électronique avec elle-même, encore appelée énergie de Hartree. Ainsi, on peut réécrire $E_{HK}[n]$ pour le système à N électrons sous la forme :

$$\begin{aligned} E_{HK}[n] &= T_s[n] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{II} + E_{xc}[n] \\ &= T_s[n] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + E_{Hartree}[n] + E_{II} + E_{xc}[n] \end{aligned}$$

où $E_{xc}[n]$ est une fonctionnelle de la densité représentant les interactions

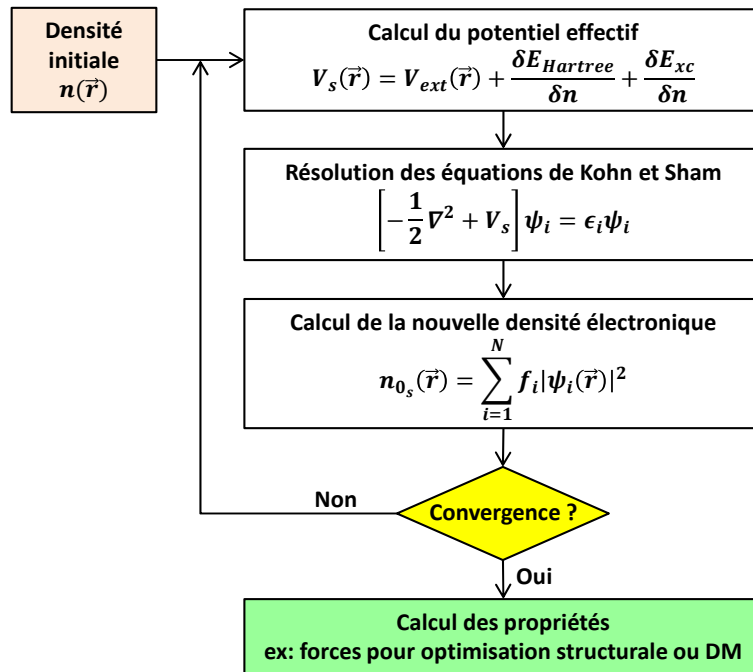


Figure 10 : Illustration du calcul itératif de la densité électronique de l'état fondamental via la résolution des équations de Kohn-Sham (adaptée de [88])

d'échange (règle d'exclusion de Pauli notamment) et de corrélations quantiques entre électrons qui ne sont pas prises en compte dans l'énergie de Hartree et dans l'énergie cinétique d'un système d'électrons indépendants i.e. :

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + E_{ee}[n] - E_{Hartree}[n]$$

Les dérivées fonctionnelles de E_{HK} et E_{HK_s} prises en $n_{0_s}(r) = n_0(r)$ doivent être nulles et donc égales par application du deuxième théorème de Hohenberg-Kohn, ce qui implique que les potentiels vérifient (cf par exemple référence [88] chapitre 7):

$$V_s(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}$$

On aboutit ainsi à un ensemble de N équations de type Schrödinger monoélectroniques connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

Trouver la densité du système réel à N électrons interagissant revient ainsi à résoudre itérativement ces équations de Kohn-Sham du système fictif selon la procédure décrite en Figure 10.

II. B. Fonctionnelles d'échange-corrélation

La théorie développée par Kohn et Sham est à ce stade parfaitement exacte (mis à part l'approximation de Born-Oppenheimer et le traitement non-relativiste). Toutefois, la fonctionnelle d'échange-corrélation reste inconnue et doit être approximée au mieux.

II. B. 0. *Approximation de la densité locale (LDA)*

Dans l'approximation LDA, on écrit l'énergie d'échange-corrélation, $E_{xc}[n]$ sous la forme d'une somme de contributions locales :

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r}$$

où la fonction ϵ_{xc} représente l'énergie d'échange-corrélation par électron. De plus, la contribution locale au point $\vec{r}$ est approchée par l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz d'électrons homogène ayant la même densité au point $\vec{r}$ en question (ϵ_{xc} est une fonction). De plus, ϵ_{xc} peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\epsilon_{xc}(n) = \epsilon_x(n) + \epsilon_c(n)$$

$$= -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int n(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} + \epsilon_c(n)$$

où ϵ_c peut être obtenu par des calculs de type Monte Carlo quantique [89].

II. B. 1. *Approximation du gradient généralisé (GGA)*

Les densités électroniques de systèmes réels peuvent cependant varier fortement dans l'espace si les électrons sont très localisés comme dans certains oxydes. Pour prendre en compte cette variation de la densité réelle, les fonctionnelles de type GGA restent locales mais introduisent le gradient de la densité $\nabla n(\vec{r})$ dans l'expression de la fonction ϵ_{xc} . Il existe plusieurs fonctionnelles GGA. La plus populaire est sans conteste la GGA-PBE [90], qui fournit des résultats très satisfaisants sur de très nombreux systèmes. La LDA et la GGA échouent cependant, notamment, sur les systèmes à électrons « fortement corrélés » (électrons des couches externes occupant des orbitales très localisées, par exemple métaux de transition 3D, terres rares, actinides), pour lesquels d'autres approches sont nécessaires, comme la LDA+U (ou la GGA+U). De nos jours, des progrès notoires sont réalisés grâce aux fonctionnelles hybrides avec échange exact, qui incorporent dans l'énergie d'échange une partie de l'échange Hartree-Fock. Les calculs utilisant ces fonctionnelles sont cependant beaucoup plus demandeurs en temps de calcul que ceux de type LDA ou GGA.

II. C. Bases de l'implémentation dans ABINIT

Au cours de ce travail de thèse, les calculs d'optimisations structurales et de dynamiques moléculaires ont été réalisés à l'aide du code ABINIT [91] qui est spécifiquement développé pour traiter des systèmes périodiques dans les 3 directions de l'espace. Ainsi, la répétition du motif de la maille cristalline, de vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, impose une périodicité du potentiel. Si l'on note $\vec{R}$ la position d'un nœud du réseau cristallographique :

$$\vec{R} = n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c}, \quad (n_a, n_b, n_c) \in \mathbb{Z}^3$$

on a alors $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ et on peut écrire les fonctions d'ondes ψ solutions des équations de Kohn-Sham sous la forme de fonctions de Bloch :

$$\psi_{S_{\vec{k},n}}(\vec{r}) = u_{\vec{k},n}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \text{avec} \quad u_{\vec{k},n}(\vec{r}) = u_{\vec{k},n}(\vec{r} + \vec{R})$$

où $\vec{k}$ est un vecteur de l'espace réciproque pris dans la première zone de Brillouin et n l'indice de bande. Les fonctions de Bloch étant périodiques, elles peuvent être développées en série de Fourier et l'on obtient une forme du type :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}(\vec{k}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

où $\vec{G} = n_1\vec{a}^* + n_2\vec{b}^* + n_3\vec{c}^*$, $(n_1, n_2, n_3) \in \mathbb{Z}^3$ est un nœud du réseau réciproque de vecteurs $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$.

Résoudre les équations de Kohn-Sham revient ainsi à trouver les coefficients $c_{\vec{G}}(\vec{k})$ en choisissant une grille de points $\vec{k}$ suffisamment dense à l'intérieur de la première zone de Brillouin pour que les propriétés physiques (densité électronique notamment) soient convergées. De manière pratique, on ne peut utiliser un nombre infini d'ondes planes et on se limite aux vecteurs $\vec{G}$ dont le module est tel que $\|\vec{k} + \vec{G}\| < G_{cut}$, assurant la convergence désirée. On définit alors une énergie de coupure $E_{cut} = \frac{\hbar^2 G_{cut}^2}{2m_e}$ qui peut être vue comme l'énergie cinétique maximale d'un électron libre de vecteur d'onde G_{cut} .

Par ailleurs, ABINIT est un code qui ne traite pas directement les électrons de cœur. Ceux-ci peuvent être « gelés » dans la mesure où ils ne participent pas à la liaison chimique ni aux autres propriétés du système comme le magnétisme. Ainsi, les équations de Kohn-Sham ne sont résolues que pour les électrons de valence. Ceci nécessite toutefois de modifier l'opérateur de potentiel externe, qui devient un opérateur plus complexe appelé « pseudopotentiel ». Dans ce travail, des pseudopotentiels à norme conservée de type ONCVSP [92] ont été utilisés. De manière alternative, ABINIT autorise également l'emploi de la méthode PAW (« Projector Augmented-Wave ») qui a l'énorme avantage de permettre de remonter aux nœuds de la fonction d'onde (perdus dans les méthodes à pseudopotentiel) et qui ne possède ainsi pas d'autre approximation que celle du gel des électrons de cœur. Cette dernière méthode a également été utilisée dans ce travail. La comparaison des deux procédés sur le système NaBH_4 a donné un accord extrêmement satisfaisant avec des écarts maximums de 2 meV sur des calculs de différence d'enthalpie.

II. D. Utilisation

ABINIT a été utilisé pour réaliser 3 types de calculs :

- Des calculs d'optimisations structurales, généralement sous pression fixée, ayant pour but d'aboutir, pour un système donné, à une structure dans laquelle les forces sur les atomes sont nulles (au critère d'optimisation près) et le tenseur des contraintes égal au tenseur désiré (généralement correspondant à une pression hydrostatique).
- Des calculs de dynamique moléculaire *ab initio* : la dynamique moléculaire est une méthode utilisée en physique statistique pour explorer l'espace des configurations d'un système conformément à la distribution de probabilités

d'un ensemble statistique donné. Elle consiste à intégrer numériquement les équations de Newton pour tous les atomes d'une super-cellule (considérés comme des particules classiques), soumis initialement à une distribution aléatoire de vitesses. Dans la DM ab initio, les forces sont, à chaque pas, déduites d'un calcul DFT d'état fondamental. Les équations du mouvement sont généralement modifiées par des suppléments de forces traduisant par exemple la présence d'un thermostat (destiné à fixer la température) ou d'un barostat (destiné à fixer la pression). Des trajectoires ont été générées dans les ensembles canoniques (NVT) et isobare-isothermes (NPT). Le thermostat utilisé est un thermostat de Langevin.

- Des calculs de DFT en perturbation (DFPT) pour obtenir des structures de bandes de phonons.

CARACTERISATION MAGNETIQUE DE SUPRACONDUCTEURS SOUS PRESSION

I. PRINCIPES

I. A. Comportement magnétique d'un supraconducteur

Mesurer une résistance nulle (ou considérée comme nulle, c'est-à-dire du niveau de la limite instrumentale $\sim 10 \text{ n}\Omega$) dans un échantillon sous pression ne prouve pas que l'échantillon soit bien dans un état supraconducteur. En effet, un supraconducteur se distingue d'un conducteur parfait par son comportement magnétique. Comme l'illustre la Figure 1, si un conducteur parfait est placé à température ambiante dans un champ magnétique H uniforme, le champ magnétique pénétrera à l'intérieur du conducteur et induira une certaine induction magnétique B en son sein. Cette induction magnétique ne disparaîtra pas lors d'une descente en température à champ constant. Si le conducteur parfait est remplacé par un supraconducteur (de type I), l'induction magnétique, présente en son sein à température ambiante, deviendra nulle lorsque la température deviendra inférieure à sa température critique. Autrement dit, un supraconducteur dans son état supra est un diamagnétique parfait car l'aimantation créée par le matériau est parfaitement égale au champ magnétique H appliqué soit $\chi = -1$ (et donc $B = \mu_0 \mu_r H = \mu_0 (1 + \chi) H = 0$ dans le système international d'unités). Cependant, cette propriété magnétique va plus loin qu'un simple diamagnétisme parfait. En effet, un conducteur parfait lorsqu'il est refroidi dans le domaine de température où sa résistance devient nulle, est également un diamagnétique parfait au sens où il s'opposera parfaitement à toute variation du champ magnétique extérieur en accord avec la loi de Lenz. La propriété caractéristique d'expulsion des lignes de champ d'induction magnétique par un supraconducteur lors du passage de sa transition état normal / état supraconducteur à champ constant est appelé « effet Meissner », du nom de son découvreur.

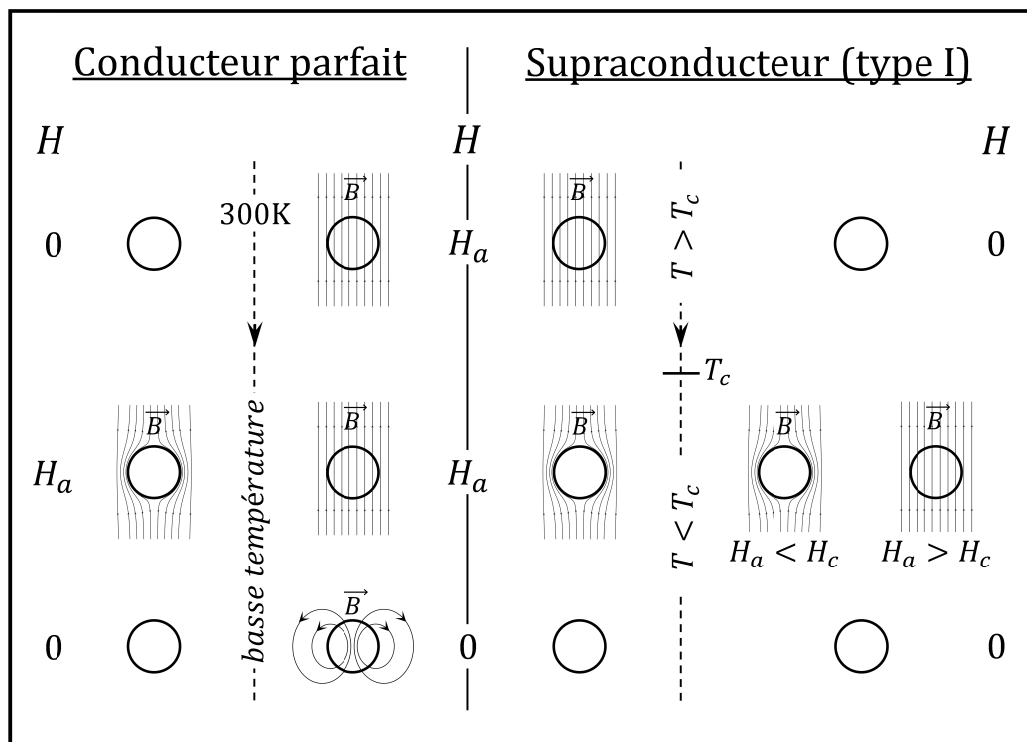


Figure 1 : Comparaison du comportement d'un conducteur parfait avec celui d'un supraconducteur lors d'une descente en froid sous un champ H appliqué nul (extrémités gauche et droite du schéma) ou lors d'une descente en froid sous un champ H appliqué non nul (adapté de [93]).

Une autre caractéristique magnétique d'un supraconducteur réside dans l'existence d'un champ critique H_c définissant, à température nulle, soit un champ maximal applicable au supraconducteur au-delà duquel la supraconductivité disparaît (supraconducteur dit de type I), soit un champ maximal au-delà duquel le supraconducteur est dans un état mixte avec des zones supraconductrices et d'autres dans l'état normal, ce qui forme des vortex au sein du supraconducteur (supraconducteur de type II). La Figure 2 représente le domaine (H, T) de supraconductivité pour les deux types de supraconducteurs ainsi que l'évolution de la magnétisation du matériau 1) en fonction du champ à température fixe et 2) en fonction de la température à champ magnétique fixe.

Les supraconducteurs de type I sont des éléments de la classification périodique, leur température de supraconductivité ne dépasse pas les 10 K à pression ambiante et leur champ critique reste faible (< 1000 Oe). Tous les autres supraconducteurs connus sont de type II et leurs températures de supraconductivité sont nettement plus élevées (MgB_2 : 39 K ; $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: 92 K ; $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$: 134 K (record à pression ambiante)). Ils sont connus également pour leurs propriétés de mémoire des premières lignes de champ magnétique rencontrées (« flux pinning » en anglais) lorsqu'ils se trouvent dans leur état mixte. Cette propriété est utilisée dans les expériences de lévitation mais elle peut également empêcher de détecter l'effet Meissner

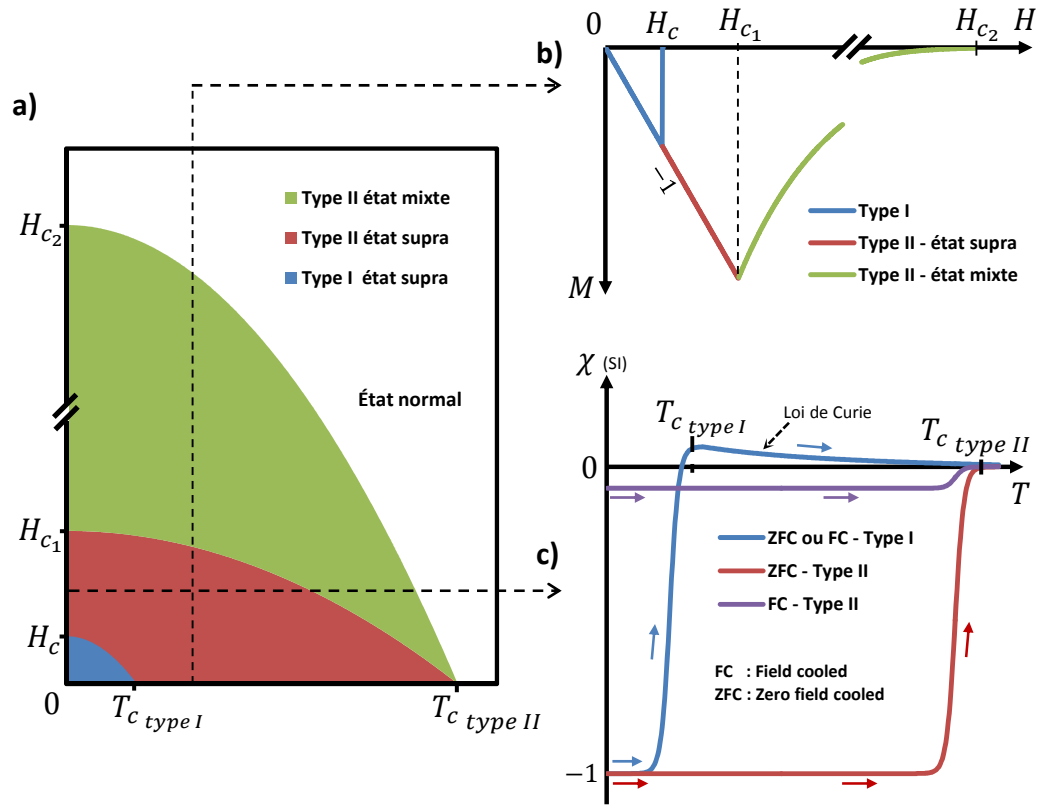


Figure 2 : (a) Domaine (H,T) de supraconductivité pour les supraconducteurs de type I et II. Evolution de la magnétisation des supraconducteurs de type I et II en fonction du champ à température fixe (b) et en fonction de la température à champ magnétique fixe (c).

dans un échantillon. En effet, si un supraconducteur de type II est refroidi en présence d'un champ magnétique, la Figure 2a montre que le passage par l'état mixte est obligatoire. Plus le champ magnétique appliqué sera intense, plus la taille des noyaux à l'état normal dans le matériau sera grande, ce qui aura pour effet de diminuer drastiquement la susceptibilité du matériau et donc sa magnétisation comme l'illustre la Figure 2c. Ainsi, la détection de l'effet Meissner se réalise généralement en refroidissant sans champ magnétique externe appliqué (« Zero-Field Cooled » en anglais). Le champ nécessaire à la détection du moment créé par le supraconducteur est appliqué à la température la plus basse atteignable par le système de détection et la mesure est effectuée sous champ lors de la remontée en température. Un saut net dans la susceptibilité est alors détecté à une température légèrement inférieure à la température de supraconductivité qui est, elle, définie sous champ nul.

I. B. Techniques de détection de l'effet Meissner sous pression

Prouver qu'un échantillon synthétisé sous pression est bien supraconducteur nécessite donc bien deux mesures : la chute de résistivité et la détection de l'effet Meissner. Cette dernière requiert cependant des techniques bien spéciales à cause

des faibles dimensions de l'échantillon supraconducteur étudié en cellule à enclumes de diamant. En effet, les techniques utilisées doivent être suffisamment sensibles pour permettre de mesurer le moment magnétique de l'échantillon étudié. Or, lorsque l'échantillon est dans son état supraconducteur (cas le plus favorable), son moment est donné par (en cgs):

$$m_{ech}(emu) = M_{ech}(emu.cm^{-3}) * V_{ech}(cm^3) = -H(Oe) * V_{ech}(cm^3)/(4\pi)$$

$$\text{Où } -\frac{1}{4\pi} = \chi \text{ en } emu.cm^{-3}.Oe^{-1} \text{ car } B = 0 = H + 4\pi M = (1 + 4\pi\chi_v)H$$

Typiquement, la taille de nos échantillons entourés d'hydrogène, dans une cellule de 100 μm de coillettes capable d'atteindre les 140 GPa, est de 15x15x10 μm , soit un moment généré dans l'état supraconducteur d'environ 2.10⁻⁷ emu pour un champ appliqué de 100 Oe. Une variation de l'ordre de 1.10⁻⁷ emu dans un champ magnétique parasite provenant de la cellule doit donc pouvoir être détecté. Cette précision est atteinte par les magnétomètres à SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) décrits au paragraphe suivant mais ces appareils requièrent d'insérer une cellule à enclume de diamant complète dans le magnétomètre. Une autre technique de mesure au plus près de l'échantillon par détection synchrone du champ créé par le supraconducteur en réponse à un champ alternatif exciteur peut également être utilisée. Le schéma de principe de cette technique « locale » introduite dans le domaine des hautes pressions par Kawamura et Tachikawa [95] et améliorée au cours des années pour finalement être capable de détecter des échantillons de l'ordre de la dizaine de microns [94] peut être trouvé en Figure 3. Le principe repose sur l'utilisation de deux bobines de détection : l'une, montée autour d'un diamant au-dessus du joint, va recueillir le signal de l'échantillon, l'autre, bobinée en inverse à côté des diamants, va permettre de recueillir et soustraire au maximum le bruit magnétique généré par la cellule. Les deux bobines de détection baignent dans la superposition de deux champs magnétiques alternatifs excitateurs: un champ haute fréquence (~10 kHz) de faible amplitude (quelques Oe) et un champ basse fréquence (~20 Hz) d'une amplitude suffisante pour détruire deux fois par période

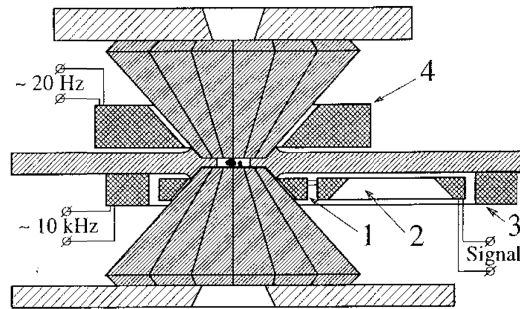


Figure 3 : Schéma de principe de la technique de détection synchrone du champ créé par le supraconducteur en réponse à un champ alternatif exciteur. 1 : Bobine mesurant la réponse de l'échantillon. 2 : Bobine de compensation. 3 : Bobine d'excitation haute fréquence. 4 : Bobine de modulation basse fréquence. Figure issue de [94].

la supraconductivité de l'échantillon aux abords de la température de transition. Le signal haute fréquence recueilli par les bobines de détection est amplifié puis sa composante à deux fois la fréquence basse provenant du changement supra/normal de l'échantillon est extraite et amplifiée à son tour. La cellule ne devant pas être plongée dans une machine dédiée à la mesure magnétique, cette méthode permet de suivre facilement l'évolution de la supraconductivité en fonction de la pression. Cependant, le contrôle du bruit de fond et l'amplification du signal restent des points très délicats à mettre œuvre et qui demandent un temps d'apprentissage assez conséquent. C'est pourquoi, lors de ce travail de thèse, la technique du gradiomètre à SQUID a été utilisée.

I. C. Principe d'un magnétomètre à SQUID

Le magnétomètre à SQUID utilisé dans ces travaux est un magnétomètre commercial de la marque Quantum Design série MPMS 3 [96]. Ce dispositif permet l'étude du magnétisme dans les matériaux jusqu'à une température de 2 K et des champs magnétiques de 7 T. Cette partie s'attache à décrire le fonctionnement de ce magnétomètre ultrasensible qui peut détecter des variations dans le moment magnétique de l'échantillon étudié de l'ordre de $5 \cdot 10^{-8}$ emu sous 7 T de champ.

Comme on peut le voir en Figure 4, la machine est constituée d'un bouclier magnétique et de deux dewars contenant respectivement de l'azote liquide et de l'hélium liquide. Un solénoïde supraconducteur permet de générer un champ magnétique uniforme au sein d'un gradiomètre placé en son centre. Tous les circuits supraconducteurs (SQUID, gradiomètre et solénoïde de génération de champ magnétique) baignent dans l'hélium liquide. La chambre de l'échantillon traverse le gradiomètre et l'échantillon est quant à lui centré au milieu de ce dernier. L'hélium est alors plus ou moins pompé dans la chambre de l'échantillon pour contrôler sa

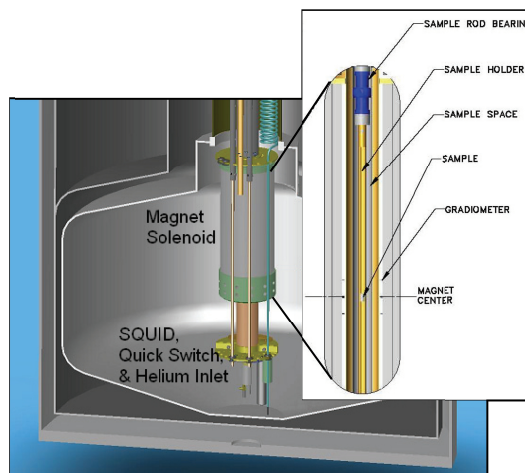


Figure 4 : Vue en coupe des différentes chambres internes du MPMS 3 (adapté de [97]).

température.

La sensibilité exceptionnelle de cet instrument tient à l'utilisation d'une boucle supraconductrice dans laquelle sont insérées, symétriquement, deux jonctions Josephson identiques. Une telle boucle est appelée dc-Superconducting QUantum Interference Device (dc-SQUID). En 1962, Brian Josephson [98] montra que si deux supraconducteurs étaient séparés par une fine couche d'oxyde de quelques nanomètres tout au plus, les paires de Cooper associées au phénomène de la supraconductivité pouvaient tout de même passer à travers cette barrière par effet tunnel mais que le courant supraconducteur traversant la jonction dépendait de la différence de phase des deux fonctions d'onde décrivant la densité des populations des paires de Cooper de chaque côté de la barrière. Un courant critique I_c au-delà duquel les deux jonctions Josephson deviennent résistives peut également être défini. De plus, le flux du champ magnétique passant à travers toute boucle supraconductrice est quantifié par la nécessaire invariance de 2π de la fonction d'onde décrivant les paires de Cooper avec un quantum de flux magnétique égal à :

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.0679 * 10^{-15} \text{ Wb}$$

h étant la constante de Planck et e la charge de l'électron. On peut ainsi montrer que par un phénomène interférentiel, le courant I_c est fonction périodique de période Φ_0 du flux magnétique Φ traversant le SQUID :

$$I_c(\Phi) = I_c(0) \left| \cos\left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right) \right|$$

Si le SQUID dc est opéré à un courant légèrement supérieur à I_c , une tension variant également selon Φ apparaît alors à ses bornes et sa dérivée $dV/d\Phi$ est alors maximale, ce qui permet de détecter des variations de flux aussi faibles que $10^{-5} \Phi_0$ ($\sim 10^{-20} \text{ T.m}^2$). Cette tension constitue le signal brut de sortie du magnétomètre. [99,100]

Le circuit de détection du champ magnétique est constitué de deux jeux de spires supraconductrices en série. Le premier jeu de spires (noté « bobines de détection » sur la Figure 5a) forme un gradiomètre du second ordre dans lequel est placé l'échantillon à étudier. Le second jeu de spire est coaxial au SQUID et permet de coupler inductivement le circuit de détection à la boucle SQUID (noté « transformateur de flux » sur la Figure 5a). Le gradiomètre est constitué de 3 spires supraconductrices de 17 mm de diamètre : deux externes séparées de 16 mm et bobinées dans le même sens et une spire centrale double bobinée en sens inverse des spires externes. Cette géométrie permet de ne pas détecter le champ magnétique constant appliqué à l'échantillon ni son gradient du premier ordre en cas de non-uniformité spatiale de celui-ci. Seul le champ magnétique local créé par l'échantillon est ainsi détecté.

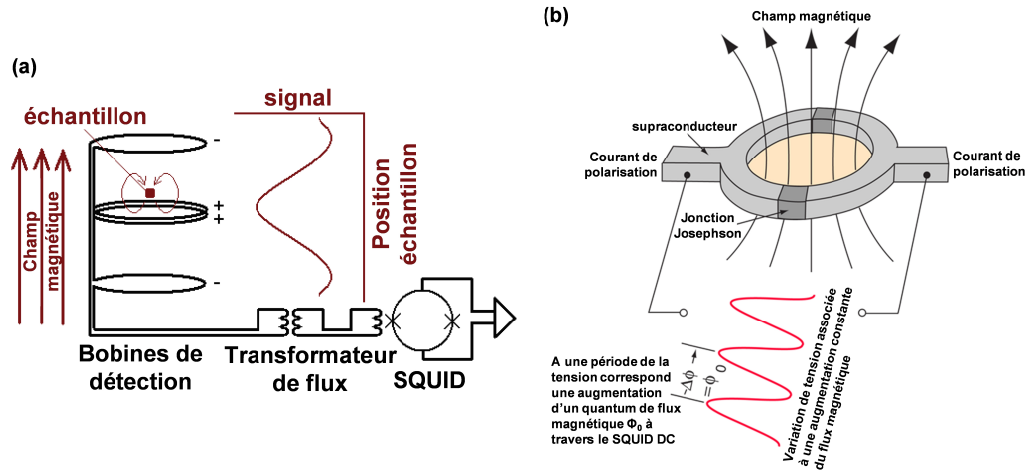


Figure 5 : (a) Schéma de principe de la conversion en tension du flux magnétique traversant les spires de détection du MPMS 3 grâce à l'utilisation d'un SQUID DC (figure traduite de [97]). (b) Schéma de principe du fonctionnement d'un SQUID DC (figure traduite de [101]).

Il est important de remarquer que le flux magnétique coupé par le circuit de détection supraconducteur doit rester constant. En effet, la force électromotrice induite dans le circuit est donnée par la loi de Lenz :

$$-\frac{d\Phi}{dt} = - \iint_S \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \cdot \vec{n} dS$$

qui en l'absence de résistance du circuit se réécrit en :

$$L \frac{dI}{dt} = - \iint_S \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \cdot \vec{n} dS$$

où L est l'inductance propre du circuit. En intégrant temporellement cette équation, l'on obtient :

$$LI + \iint_S \vec{B} \cdot \vec{n} dS = cte$$

où la constante peut être prise égale à zéro si le circuit supraconducteur a été refroidi en l'absence de champ magnétique externe. Ainsi, le champ magnétique de l'échantillon placé dans le gradiomètre donne lieu à l'établissement dans le circuit de détection d'un supercourant directement proportionnel à ce champ. Ce courant crée alors à son tour un flux magnétique opposé, de la même valeur mais cependant partagé entre le gradiomètre et la bobine couplée à la boucle SQUID. Ainsi, le flux du gradiomètre est transféré au SQUID et permet de bénéficier de sa sensibilité exceptionnelle. Cependant, pour ne pas modifier le champ appliqué à l'échantillon, une boucle de rétroaction maintient alors en retour un courant nul dans le circuit de détection.

Pour pouvoir remonter à la valeur du moment magnétique de l'échantillon placé dans le gradiomètre (et donc à sa susceptibilité connaissant le champ appliqué), il est nécessaire soit de déplacer l'échantillon à travers le gradiomètre (mesure DC et VSM), soit de lui appliquer un champ magnétique variable temporellement (mesure AC). Lors d'une mesure DC, l'échantillon passe successivement dans les trois spires du gradiomètre. Le champ magnétique devenant plus intense au fur et à mesure que l'échantillon s'approche d'une spire, la tension de sortie augmente puis elle diminue de manière symétrique lorsque l'échantillon s'en éloigne. Le signal résultant du passage dans le gradiomètre complet est montré en Figure 5a et est la superposition des trois tensions générées par les 3 spires. Il est à noter que la spire centrale étant double, le pic central associé a une amplitude double par rapport aux deux pics associés aux spires externes. Le système est calibré pour un échantillon de palladium de référence et le programme du MPMS peut remonter à la valeur du moment magnétique de l'échantillon en ajustant une courbe théorique à la courbe expérimentale obtenue. Si la géométrie de l'échantillon étudié est trop éloignée de la géométrie de l'échantillon de référence, des corrections doivent être apportées. La sensibilité de la méthode d'extraction DC est donnée pour 8.10^{-8} emu. Cette sensibilité peut être portée à 1.10^{-8} emu en utilisant la technique dite de « vibrating sample magnetometry » (VSM) [102]. L'échantillon vibre alors à 14 Hz de part et d'autre de la spire centrale double. Cela revient à parcourir uniquement le sommet du pic central à une fréquence donnée, le signal ainsi généré est de la forme :

$$\begin{aligned} V(t) &= AB^2 \sin^2(\omega t) \\ &= \frac{AB^2}{2} - \frac{AB^2}{2} \cos(2\omega t) \end{aligned}$$

où A est un facteur relié au moment magnétique et B l'amplitude des vibrations [97]. Grâce à une technique de détection synchrone à 2ω , la partie constante du signal peut être extraite. Le coefficient A est ainsi mesuré avec une très grande précision car la réjection du bruit est améliorée par l'imposition d'une fréquence spécifique au signal d'échantillon. De plus, plus le temps d'acquisition est long, meilleur sera le rapport signal sur bruit (dans les limites imposées par des perturbations externes et du bruit en $1/f$). D'après Quantum Design, une sensibilité de 10^{-9} emu pourrait être atteinte en 100 s de temps d'acquisition et, de manière plus routinière, une sensibilité de 2.10^{-8} emu en une seconde. La dernière technique repose sur l'excitation magnétique de l'échantillon par un champ alternatif (mesure AC). La réponse en tension du SQUID est analysée pour en extraire uniquement le signal de fréquence égale à celle du signal exciteur. Le déphasage introduit par l'échantillon est également mesuré. Cette technique permet d'obtenir directement la susceptibilité du matériau mesuré (à la fois sa partie réelle et imaginaire), car la magnétisation de l'échantillon peut alors s'écrire :

$$M = \chi * C \sin(\omega t)$$

où C est l'amplitude du champ excitateur et χ la susceptibilité complexe du matériau. La résolution pour cette technique est alors de $5 \cdot 10^{-8}$ emu. Plus spécifiquement, appliquée à la supraconductivité, un saut de $-\pi$ dans le déphasage doit être détecté lors d'une transition paramagnétique supraconducteur. Ces trois techniques permettent en théorie de détecter sans ambiguïté l'effet Meissner d'un échantillon de la taille de nos échantillons sous pression ; cependant, le bruit de fond magnétique créé par la cellule de pression autour de l'échantillon rend l'interprétation des tensions de sortie plus compliquée.

II. NOUVELLE CED MINIATURE

II. A. Design

La mesure d'une éventuelle supraconductivité dans un hydrure synthétisé sous pression à l'aide du MPMS 3 a nécessité la conception d'une nouvelle cellule à enclumes de diamant répondant à plusieurs contraintes bien spécifiques :

- Le diamètre de la cellule doit être inférieur à 9 mm de diamètre, taille de l'ouverture d'entrée du MPMS 3.
- Le domaine de pression couvert doit atteindre idéalement le Mbar pour se situer dans le domaine de stabilité de nouveaux hydrures potentiellement supraconducteurs. Cette condition correspond grossièrement à environ 6000 N de force pour des diamants de 150 μm de colette. Les pièces doivent ainsi supporter ~ 1 T de force sans risquer la rupture. Pour atteindre ces pressions, les diamants doivent idéalement pouvoir être alignés l'un par rapport à l'autre pour garantir une meilleure stabilité en pression de la cavité expérimentale.
- Le signal magnétique provenant de la cellule elle-même doit être minimisé au maximum pour pouvoir détecter directement l'effet Meissner dans l'échantillon sans devoir soustraire le signal de cellule.
- La cellule doit être totalement symétrique par rapport au plan de l'échantillon pour se rapprocher du cas dipolaire et ainsi obtenir une tension symétrique traitable automatiquement par le logiciel. Le but ici est non pas d'obtenir une valeur exacte du moment magnétique de l'échantillon mais de pouvoir détecter dans son évolution en température le saut caractéristique de l'effet Meissner.

- La cellule doit pouvoir être compatible avec l'instrumentation spécifique aux cellules à membrane, notamment le dispositif de chargement en gaz comprimé présent au laboratoire.
- Pour s'assurer de la composition et de la structure de l'échantillon mesuré, la cellule doit pouvoir permettre l'utilisation des techniques classiques de synthèse et de caractérisation d'un échantillon sous pression, notamment le chauffage par laser couplé à la diffraction sur synchrotron pour le cas des hydrures. L'ouverture optique de la cellule doit être ajustée en conséquence.

Pour satisfaire à l'ensemble de ce cahier des charges, un concept de type cellule mère / cellule fille a été retenu. La cellule mère est une cellule à membrane conventionnelle dans laquelle vient s'insérer la cellule miniature amagnétique utilisée pour les mesures magnétiques dans le MPMS 3. Le design de la cellule fille s'inspire de différentes configurations de cellules déjà existantes dans la littérature et se trouve être un couplage entre une conception de type ridoir modifiée (ridoir introduit par Tozer et al. [103,104] et repris par Kamenev et al. [105–107]) et un piston poussoir attaché à la cellule mère (design piston/écrou utilisé par la plupart des autres cellules miniatures existantes [31,108–113]). L'augmentation de pression et l'alignement des diamants restent contrôlables depuis la cellule mère moyennant quelques pièces d'adaptation. Une fois que la cellule fille est chargée en hydrogène avec l'échantillon à étudier et que la pression désirée pour la mesure magnétique a été atteinte, la cellule fille est clampée mécaniquement. Elle peut ainsi être totalement indépendante de la cellule mère. Des pièces d'adaptation permettent de rétablir sa symétrie et de l'insérer dans le MPMS 3. Le design et le fonctionnement de cette cellule miniature ainsi que des mesures magnétiques associées sur le plomb (supraconducteur de type I, T_c de 7.2 K) et l'hydrure de palladium sont présentés en détail dans l'article situé à la fin de ce chapitre. La cellule a ainsi été utilisée avec succès pour détecter l'effet Meissner dans un échantillon de plomb de $\varnothing 35 \times 35 \mu\text{m}$ sans avoir recours à une soustraction du signal de cellule.

En complément à l'article, les paragraphes qui suivent apportent des précisions sur le choix des matériaux de cellule, sur l'influence de la présence d'une asymétrie et sur une simulation du champ magnétique créé par la cellule qui permet de retrouver la forme du signal observé. Le lecteur est donc invité à lire au préalable l'article en fin de chapitre avant d'aborder ces compléments.

II. B. Comparaison des métaux amagnétiques

Différents matériaux ont été utilisés au cours des années pour fabriquer des cellules de haute pression de type piston-cylindre compatibles avec les magnétomètres à SQUID de type MPMS. Dans les cellules piston-cylindre, les matériaux sont utilisés en contact direct avec l'échantillon à quelques GPa dans des conditions proches de

leur point de rupture. Le matériau doit ainsi non seulement avoir une limite d'élasticité élevée mais également un domaine de déformation plastique étendu. Ce sont ainsi en général des matériaux ductiles avec une elongation importante avant rupture définitive et une ténacité élevée pour éviter la propagation des fissures et l'explosion de la cellule [114]. Il est également important de noter que ces propriétés doivent se maintenir à très basse température. Or, les données mécaniques à des températures cryogéniques sont assez rares [115]. Il n'existe qu'une poignée de matériaux qui répondent plus ou moins à ces critères tout en ayant une susceptibilité magnétique inférieure à 10^{-5} emu/g. La Table 1 réunit les propriétés mécaniques et magnétiques de ces matériaux. Seules les limites d'élasticité maximale atteignable après traitement ainsi que le module de Young sont rapportés.

En effet, dans le cas d'une cellule à enclumes de diamant miniature, les matériaux de cellule n'étant pas au contact direct de l'échantillon sous pression, les dimensions de la cellule sont choisies par des simulations numériques pour éviter de faire travailler les matériaux dans leur domaine de déformation plastique et ne considérer que le domaine élastique. Le matériau retenu est en général un compromis entre résistance mécanique et faible susceptibilité magnétique. Le métal le plus amagnétique est un alliage de cuivre diamagnétique avec 3%wt de titane paramagnétique. Il fut utilisé pour la première fois en haute pression par Goto et al. en 1997 [125]. Une valeur aussi faible que 5.10^{-8} emu/g à 2 K a été rapportée pour sa susceptibilité paramagnétique totale [126]. Sa limite élastique est quant à elle donnée à 1300 MPa après traitement spécifique [116]. Cet alliage est un ordre de grandeur moins magnétique que le traditionnel Cu-2Be (maintenant pénalisé par l'ajout de Co ou Ni pour le rendre moins toxique) pour une résistance mécanique à peine plus faible.

Table 1 Susceptibilité magnétique, limite d'élasticité maximale après traitement et module de Young des matériaux classiquement utilisés dans les cellules de pression. Valeurs à 293 K si non précisé.

Matériau (dénomination)	χ_g (emu.g ⁻¹)	χ_v (u. Gauss)	Limite d'élasticité (MPa)	Module de Young (GPa)	Références
Cu-3Ti	1.3e-7 2.2e-7 (3K)	1.1e-6	1300	127	Exp, [116] Exp
Cu-2Be+0.6Co/Ni/Fe BERYLCO-25	-3.3e-6 8.8e-6 (3K)	-2.7e-5	1400	130	[107,117] [107,118]
Ti-6Al-4V TA6V ELI	3.4e-6 3.2e-6 (5K)	1.5e-5	790	110	Exp, [119] Exp
Ti-15Mo-5Zr-3Al KS15-5-3	3.3e-6 3.0e-6 (3K)		1760	75	[115,120] [121]
35Co-35Ni-20Cr-10Mo MP35-N	1.1e-5 2.4e-4 (3K)	9.3e-5	2400	235	[115,122] [123]
Ni-40Cr-3.5Al 40HNYU-VI	3.9e-6 3.6e-5 (3K)		2100	680	Exp, [123] Exp
Diamant	-4.9e-7	-1.7e-6	1760	1200	[124]
Rhénium	3.6e-7	7.5e-6	2300	463	[124]

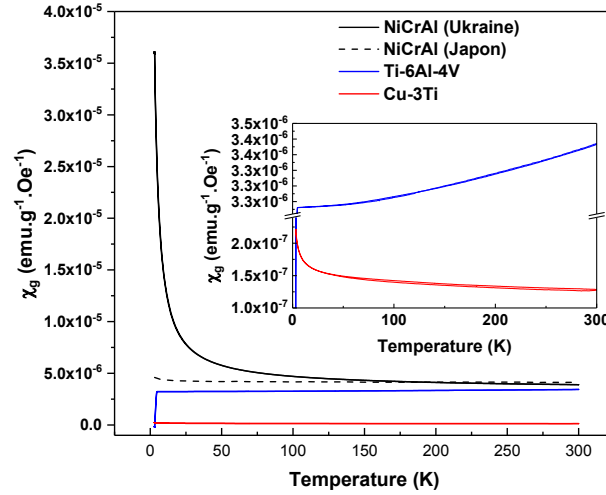


Figure 6 : Susceptibilité magnétique massique de trois matériaux candidats. Le NiCrAl en provenance du Japon n'a pas été mesuré dans cette étude mais est donné à titre de comparaison (cf [123]).

Nous avons pu obtenir commercialement cet alliage de Cu-3Ti ainsi qu'un alliage de Ti-6Al-4V haute pureté et un alliage de type NiCrAl. Ce dernier alliage a la résistance mécanique la plus élevée et était anciennement fabriqué en ex-URSS avant qu'il ne soit resynthétisé au Japon. Notre lot vient cependant d'une compagnie ukrainienne [127] se fournissant probablement en Russie. Nous avons mesuré sa susceptibilité magnétique en fonction de la température ; les résultats sont présentés en Figure 6. A température ambiante, sa susceptibilité est en très bon accord avec celle du NiCrAl japonais [107] mais à 3 K, sa susceptibilité augmente d'un ordre de grandeur au lieu de rester quasiment constante. Il semblerait donc que des impuretés rendent son comportement en température non désirable pour notre application. La mesure sur le TA6V ELI montre une transition supraconductrice vers 5 K qui empêche de réaliser des mesures à très basse température. Le même phénomène est observé à 2.5 K sur du KS15-5-3, un autre alliage de titane aux propriétés mécaniques très intéressantes qui pourrait avantageusement remplacer le Cu-2Be pour une susceptibilité magnétique similaire. On peut également remarquer que le matériau présentant l'un des meilleurs compromis entre résistance mécanique et faible susceptibilité magnétique se trouve être le rhénium recuit mais son coût à l'achat rend cette option caduque pour cette application. De plus, le rhénium devient supraconducteur à 2.4 K [128], ce qui empêche toute utilisation pour des applications à très basse température. On peut cependant noter qu'un alliage de tungstène-rhénium pourrait être un bon compromis et une piste à explorer [124].

La géométrie de la cellule étant fixe, en toute rigueur, les susceptibilités magnétiques volumiques doivent être comparées au lieu des susceptibilités massiques qui sont préférentiellement données dans la littérature. Cependant, la prise en compte de la masse volumique des matériaux ne remet pas en cause le classement de ces métaux amagnétiques, comme on peut le voir en Table 1.

II. C. Influence du matériau et d'une asymétrie sur le signal de cellule

La tension de sortie en mode DC présentée dans l'article est bien symétrique par rapport à l'échantillon et présente un maximum au niveau de l'axe de symétrie. Pour comprendre l'origine de ce pic central, des simulations du champ magnétique de la cellule ont été effectuées avec le logiciel FEMM [129]. Toutes les pièces ont été considérées comme des aimants permanents ayant des caractéristiques B-H linéaires avec une perméabilité relative isotrope de 1 et un champ coercitif fixé arbitrairement à 100 A/m pour le Cu-3Ti. Les champs coercitifs des autres matériaux sont fixés relativement à cette valeur en fonction des différences de susceptibilité magnétique volumique. Le problème est traité de manière axisymétrique avec une condition aux limites asymptotique. La Figure 7a montre la forme du champ magnétique créé par la cellule entièrement fabriquée en Cu-3Ti (appelé CuTi à partir de maintenant). Une fois le champ magnétique connu en tous points de l'espace, le flux à travers une surface représentant une spire du gradiomètre est relevé en fonction de l'élévation. Ce flux pour une spire permet alors de reconstituer le signal en sortie du gradiomètre de manière fidèle, comme on peut le voir en Figure 7b.

Trois cas correspondant à trois matériaux ont été simulés avec et sans échantillon supraconducteur. Chaque cas correspond à une cellule entièrement composée en 1) CuTi, 2) TA6V (susceptibilité volumique 13,64 fois supérieure à celle de CuTi) et

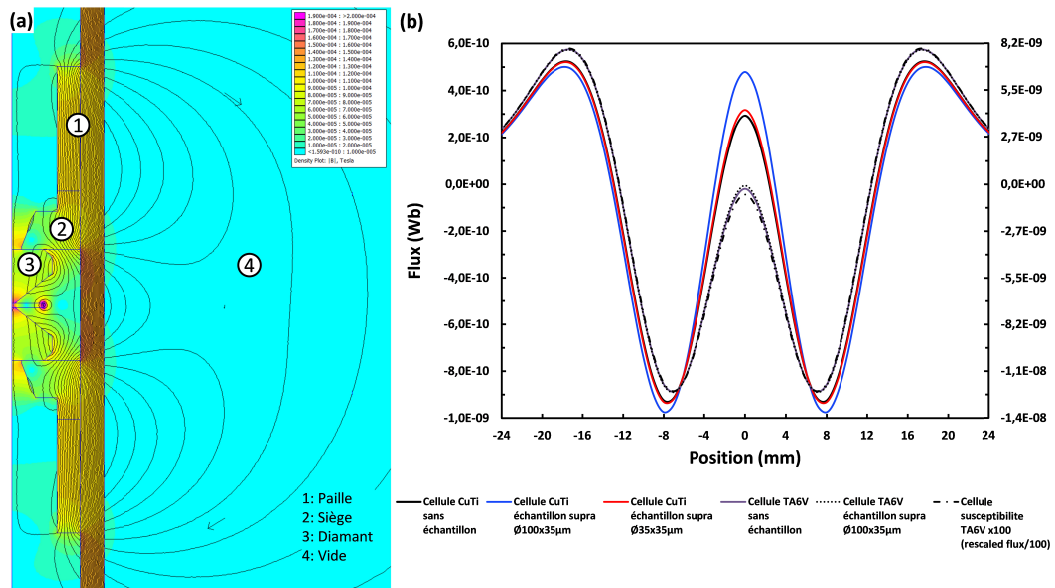


Figure 7 : (a) Distribution des lignes de champ magnétique B créées par une cellule entièrement en CuTi. Chaque composant est modélisé comme un aimant permanent. Leur valeurs respectives de champs rémanent sont fixées relativement à la valeur choisie arbitrairement pour le CuTi en respectant l'écart relatif entre les différentes susceptibilités magnétiques volumiques. (b) Flux magnétique total simulé vu par le gradiomètre en fonction de la position de l'échantillon (référence de position prise au centre de la double spire de détection) pour différents matériaux de cellules, avec et sans échantillon supraconducteur. L'axe des ordonnées de droite correspond à une cellule réalisée en CuTi et celui de gauche à une cellule réalisée en TA6V.

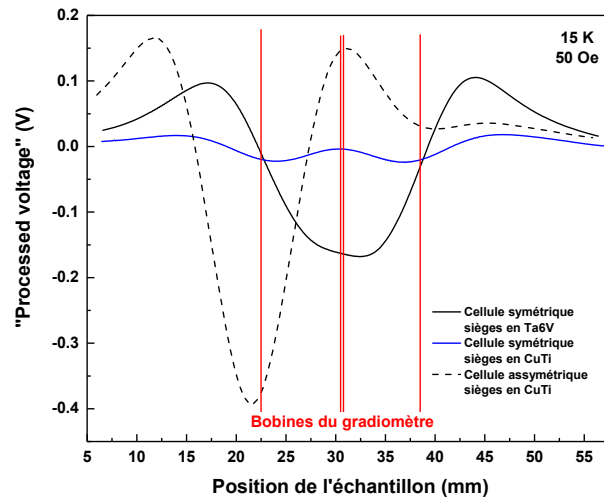


Figure 8 : Comparaison des tensions générées expérimentalement par différentes configurations de cellule. Note : la contribution la plus significative de l'échantillon au signal total se retrouve dans toutes les configurations au niveau de la spire centrale double.

3) dans un matériau imaginaire ayant une susceptibilité volumique 100 fois supérieure à celle du TA6V. On remarque alors que la hauteur (relative aux minima locaux) du pic central est nettement plus importante dans le cas du CuTi et qu'elle est à peine affectée par le changement TA6V/TA6Vx100. Cela traduit le fait que seul le CuTi a une susceptibilité assez faible pour laisser apparaître nettement la contribution diamagnétique des diamants et d'un échantillon supraconducteur de $\varnothing 35 \times 35 \mu\text{m}$. Dans les cas de TA6V et de TA6Vx100, la hauteur relative du pic central est quasiment uniquement imposée par la géométrie de la cellule et provient du fait que lorsque l'échantillon se trouve aux alentours de la double spire, une partie conséquente de la masse de métal se retrouve dans les spires externes et crée alors le pic central. Cela se voit encore plus nettement lorsque seuls des sièges en TA6V sont utilisés avec un corps et des pailles en CuTi : le pic central est alors supprimé, comme on peut le voir en Figure 8. Dans ce cas, lorsque l'échantillon est centré dans la double spire, les sièges en TA6V se retrouvent plus proches de la double spire que d'une spire externe. De plus, la masse de métal traversant les spires externes est en CuTi qui n'a alors pas une susceptibilité suffisante pour annuler le signal des sièges en TA6V dans la double spire.

Dans cette configuration avec des sièges en TA6V créant une cuvette centrale sur la tension, l'ajustement automatique effectué par le logiciel n'est ni fiable ni reproductible, même si la supraconductivité de gros échantillons de $\varnothing 100 \times 100 \mu\text{m}$ peut toujours se remarquer. De même, lorsqu'une masse en CuTi est insérée côté piston pour briser la symétrie de la cellule, le signal de l'échantillon est majoritairement présent dans un maximum secondaire (cf Figure 8) et l'ajustement automatique devient peu fiable. Ainsi, pour des échantillons de petite taille $\varnothing 30 \times 30 \mu\text{m}$, l'utilisation d'une cellule symétrique constituée entièrement de CuTi semble néces-

saire pour détecter une supraconductivité sans devoir soustraire le signal généré par la cellule elle-même.

III. ARTICLE:

A symmetric miniature diamond anvil cell for magnetic measurements on dense hydrides in a SQUID magnetometer.

Cet article présente le fonctionnement de la nouvelle cellule miniature et montre qu'elle répond à la problématique initiale de pouvoir mesurer une température de supraconductivité dans un hydrure synthétisé sous pression dans une cellule à enclume de diamants. Cet article a été publié dans *High Pressure Research*.



A symmetric miniature diamond anvil cell for magnetic measurements on dense hydrides in a SQUID magnetometer

Adrien Marizy ^a, Bastien Guigue^{a,b}, Florent Occelli^a, Brigitte Leridon^b and Paul Loubeyre^a

^aCEA, DAM, DIF, Arpajon, France; ^bLPEM, ESPCI Paris, CNRS, UPMC, PSL Research University, Paris, France

ABSTRACT

A new miniature diamond anvil cell was specifically designed to detect superconductivity using a SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) magnetometer in dense hydrides directly synthesized by the reaction of hydrogen with a chemical element. The cell, made of a CuTi alloy, is fully symmetric with a very low magnetic background allowing the detection of the superconductivity of a sample as small as $3.4 \times 10^4 \mu\text{m}^3$ without background subtraction. DC measurements or AC measurements in a Magnetic Property Measurement System 3 SQUID magnetometer from Quantum Design could be performed at temperatures as low as 3 K. This high pressure cell is inserted in a modified conventional membrane diamond anvil cell to be driven for hydrogen gas loading and for fine pressure increase before magnetic measurements are performed. To synthesize and structurally characterize the superconducting sample, a 21° optical and 8.6° X-ray acceptance angle allows one to perform laser heating and X-ray diffraction at the same time. A first measurement is shown on the PdH system.

ARTICLE HISTORY

Received 5 September 2017
Accepted 19 September 2017

KEYWORDS

Miniature DAC; SQUID MPMS; superconductivity detection; dense hydrides

1. Introduction

Recently, numerical studies have predicted the stability of superhydrides for which the BCS theory gives superconducting transition temperatures, T_c 's, reaching almost room temperature or even above [1,2]. Most of these superhydrides could be obtained by the direct reaction of hydrogen with elements at high pressure. The observation of a record 203-K temperature in compressed hydrogen sulphide at 150 GPa has attracted much interest for this line of research [3]. However, the experimental picture of superconductivity in compressed H_2S remains not entirely clear, since the structure giving the 203-K T_c is not unambiguously determined [4,5]. Testing high T_c predictions in dense hydrides is time consuming and requires very specific tools. Three different experiments have to be performed sequentially on the same sample: the synthesis of the superhydride from the direct reaction of hydrogen with the element at high pressure up to the 100-GPa range under laser heating; the X-ray diffraction characterization of the synthesized hydride to refine its structure and finally the observation of the Meissner effect as the signature of

superconductivity. A Superconducting QUantum Interference Device (SQUID) magnetometer is one of the best instruments to establish the presence of a superconducting transition in a small-volume sample because of its high sensitivity and non-invasive nature. Indeed, the record critical temperature in compressed H_2S has been unambiguously demonstrated thanks to this instrument, as a Meissner effect has been detected in a Magnetic Property Measurement System (MPMS[®]) from Quantum Design [3]. This device relies on a second-order gradiometer composed of four superconducting pickup coils (one clockwise-wound double coil between two counter-clockwise single coils, all in series) coupled to a SQUID. The MPMS 3 is able to resolve magnetic moments as small as 10^{-8} emu using the DC extraction technique and theoretically down to 10^{-9} emu using the special Vibrating Sample Magnetometer technique. This exceptional sensitivity makes it suitable to measure the perfect diamagnetism of superconductors with sample dimensions that are typically in the appropriate range for diamond anvil cell (DAC) experiments at Mbar pressures. Several miniature diamond anvil cells (mDACs) have been already designed to perform such measurements under pressure [3,6–16], and they all had in common (1) a very low magnetic background and (2) very small dimensions to fit the MPMS aperture, that is, only 9 mm in diameter. Nevertheless, none of them is compatible both with a hydrogen gas pressure loading device and with an X-ray diffraction characterization of the *in situ* synthesized compound. We present here a fully symmetric and fully adjustable mDAC, compatible with a MPMS 3, driven by a conventional membrane DAC and allowing one to detect, without background subtraction, a change of around 10^{-7} emu in the magnetic moment of the system. Moreover, this mDAC can be loaded with hydrogen in a high pressure loading system for standard membrane DAC and enables X-ray diffraction to be performed to characterize a superconductive laser-assisted synthesized hydride of interest.

2. mDAC cell design

The present mDAC was designed to satisfy various specifications in terms of: (1) size limitations, with a diameter of less than 9 mm to fit into the MPMS Quantum Design SQUID magnetometer, (2) mechanical stability and low magnetic response, (3) mass distribution symmetrical to the gasket plane to ensure an automatic magnetic moment fitting procedure, (4) pneumatic instruments compatibility and (5) high pressure hydrogen loading capability along with X-ray diffraction capability. To have a reasonable mechanical strength to reach high pressure and simultaneously have the lowest possible and most stable magnetic cell signal over a broad temperature range, the cell was made of a CuTi (3 wt%) alloy. It has the lowest magnetic susceptibility known for a hard metallic alloy: reported to be $\chi_g = 8.10^{-8} \text{ emu.g}^{-1}$ at 1.8 K with a tensile strength around 1000 MPa [17,18]. To keep some of the interesting features of the membrane DAC in terms of alignment and pressure control [19], a concept of daughter/mother DAC was chosen. The daughter DAC is the mDAC and the mother DAC is a conventional membrane DAC, as can be seen in Figure 1. The mDAC is placed between the cylinder and the piston of the mother DAC through two adjustment parts.

The design is inspired both by the turnbuckle mDACs designed by Tozer et al. [10,12] and by Kamenev et al. [11,16,20] and by the piston/locking nut design conceived by Alireza and Lonzarich [9], later reworked on and modified by Eremets et al. [3]. As can

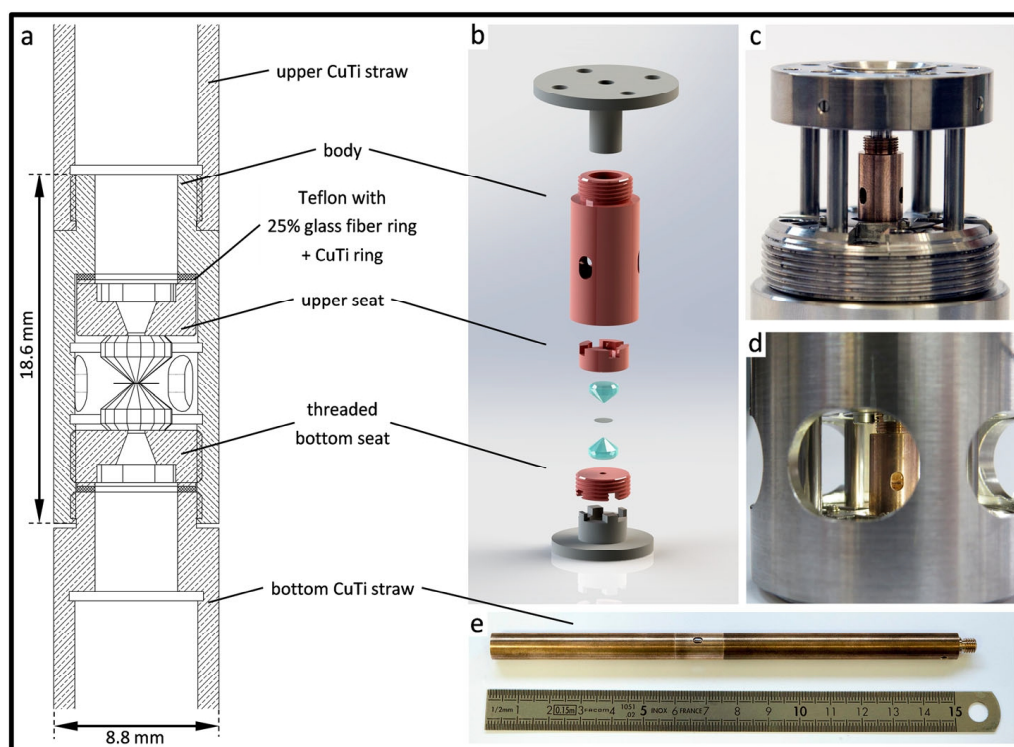


Figure 1. (a) Overall cross-sectional view of the mDAC with straws attached to the body (magnetic measurement configuration). (b) Exploded view of the standalone mDAC (the Teflon and CuTi rings were removed for clarity). The bottom grey part is the claw fastened to the cylinder hemispherical seat of the mother DAC through other adjustment rings not shown here. The upper grey part is a pushing piston screwed in the piston hemispherical seat of the mother DAC. (c) Photograph of the mDAC inserted in the mother cell. (d) Photograph of the mDAC view through the aperture of the mother DAC cover. (e) Photograph of the mDAC assembled with the two metallic straws before insertion in the MPMS SVSM device.

be seen in [Figure 1\(b\)](#), the standalone miniature pressure cell is composed of three parts: a body of 8.8 mm in outer diameter and two diamond seats. One seat is threaded and another is not. The anvils with the standard cut of Almax EasyLab [21] and a girdle diameter of 3.75 mm are glued on top of the seats. A 200- μm -thick rhenium gasket laser-cut to a 3-mm-diameter disk is used. Each CuTi seat of the mDAC is linked to one hemispherical support of the mother DAC thanks to two adjustment parts. The threaded bottom seat is mechanically adjusted to a claw which is itself fastened onto the hemisphere of the cylinder of the mother DAC and can slide over it for the diamonds to be concentrically aligned. In the same fashion, the piston-side seat of the mDAC is mechanically adjusted to a pushing piston which is screwed in the piston-side hemisphere of the mother DAC. The tilt adjustment of the two anvils is first performed by rotating the upper seat to minimize the number of interference fringes between the two diamond tips. Reasonably good parallelism can thus be obtained. Then the parallelism is finely tuned by tilting the hemispherical seat of the mother pneumatic DAC in which the pushing piston is screwed. Hence, when the daughter DAC is dependent on the mother DAC, as can be seen in [Figure 1\(c\)](#), the load and pressure are fully controlled through the membrane DAC, allowing one to use all the standard pneumatic instruments.

When the mDAC has to be removed from the conventional DAC to put it in the MPMS, the mDAC body is screwed on the threaded bottom seat to clamp the cell. To do so, a large aperture in the cover of the mother DAC and small ones in the body of the mDAC have been designed, as can be seen in Figure 1(d). The load applied by the mother DAC can be released step by step, as it is transferred to the body of the mDAC. When the mDAC is fully stabilized, it forms a clamped standalone DAC.

For magnetic measurements in the MPMS, the mDAC is attached to two metallic straws made in the same CuTi alloy, as can be seen in Figure 1(e). The upper straw can be attached onto the Quantum Design rod. They are designed to re-establish the cell symmetry with respect to the sample plane and to form with the body a long straw of 150 mm allowing one to minimize the end effects and to cancel the magnetic signal from the body wall due to translational invariance. The thread on the bottom seat is the only element which does not have its symmetrical counterpart.

Some specific remarks about the design of the cell can also be made. The CuTi body and diamond seats were designed with the help of a CAD simulation tool to sustain up to a 7500-N force. Besides, a 25%-fiber-glass-reinforced Teflon ring is used as an interface between the mDAC body and the upper diamond seat to limit the pressure increase caused by the thermal contraction of the cell body during cooling. Finally, the use of diamonds with a standard cut and not a Boehler-Almax cut is mainly motivated by the fact that they are more straightforward to align and provide more free space around the sample plane. Hence, the paramagnetic metallic masses are pushed away as far as possible from the sample, thus preventing an excessive paramagnetic contribution in the double coil of the gradiometer when the sample is centred in it.

3. Magnetic measurements results on lead samples

All the measurements were performed using diamonds with a 300- μm culet and with a 200- μm -thick rhenium gasket. Two sizes of lead samples differing by one order of magnitude in volume were used: a large one measuring $\varnothing 100 \times 35 \mu\text{m}$ ($2.7 \times 10^5 \mu\text{m}^3$) and a smaller one measuring $\varnothing 35 \times 35 \mu\text{m}$ ($3.4 \times 10^4 \mu\text{m}^3$). No pressure was applied beforehand at ambient temperature. The lead superconductivity temperature was used to estimate the pressure of the lead sample induced by the thermal contraction of the cell body during cooling, as its pressure dependence is already calibrated [22–24].

After zero-field cooling at 3 K (remnant field correction applied) and centring the sample in the middle of the double coils of the gradiometer, DC and AC measurements were recorded during the temperature increase in a DC field of 100 Oe. At each temperature step, three types of measurements were made. The raw voltages of DC scans over 50 mm were first recorded. Then, DC scans over 10 mm were performed in an automatic mode from which a magnetic moment value is extracted from a fit of the voltage. Finally, AC measurements in a 100-Oe DC field with a driving field of 10-Oe and an 11-Hz frequency were performed.

Figure 2 shows the cell processed voltages corresponding to a 50-mm DC scan of the cell through the gradiometer coils with the cell loaded with the large lead sample (raw voltages corrected for SQUID jumps and SQUID drift). For clarity, the relative positions of the pickup coils and the different cell parts when the sample is centred in the double coils are represented. As expected, due to the highly symmetrical cell design, the recorded voltage

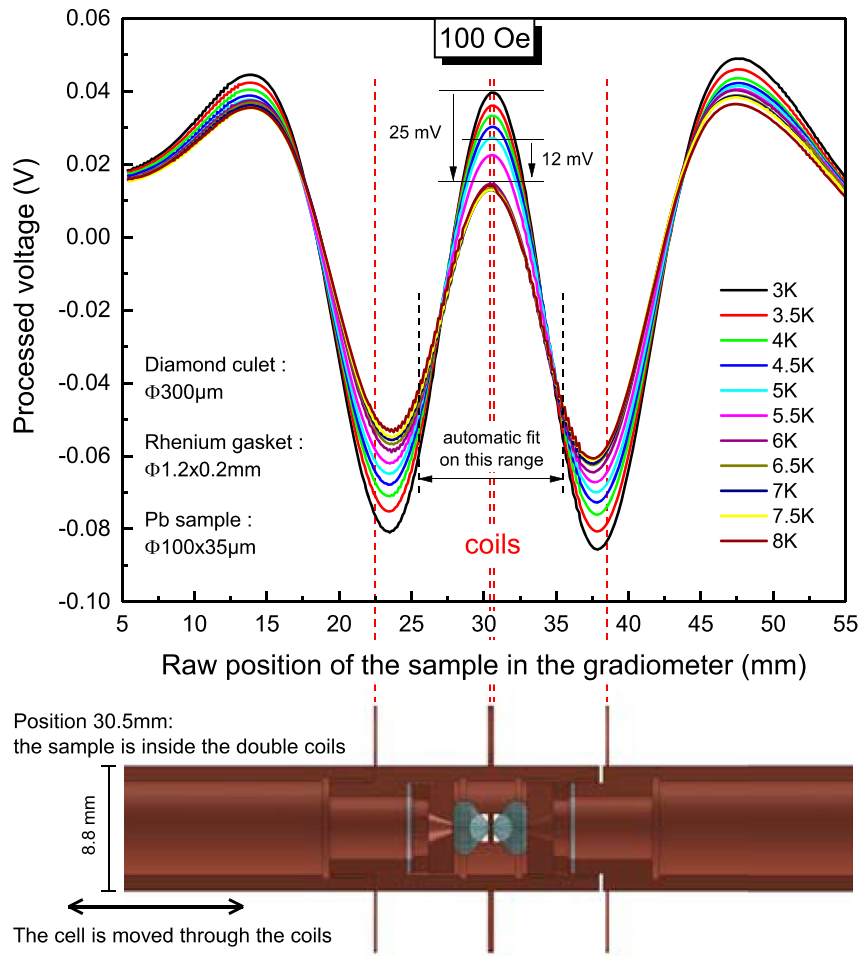


Figure 2. Processed voltage of the mDAC loaded with a $\text{Ø}100 \times 35 \mu\text{m}$ sample along with a cutaway view of the DAC positioned with the sample centred in the double coils (centring position).

is also symmetric. At each position, the raw voltage is the superposition of three signals: one from the pickup double coil and one for each outer pickup single coil. The generated current in each pickup coil is directly proportional to the magnetic flux crossing it, as it is superconductive. The central peak appears due to the presence of the diamagnetic diamonds which decreases the overall paramagnetic flux in the space around the diamonds and the sample but also, when the sample is positioned inside the double coils, due to the presence of paramagnetic mass in the outer pickup coils counterbalancing part of the paramagnetic flux crossing the central double coils.

During the temperature increase process, as can be seen in Figure 2, for the large sample, the maximum of the central peak decreases quickly with a loss of 25 mV between 3 and 6 K and more precisely and abruptly with a loss of 12 mV over 1 K between 5 and 6 K. This behaviour is the signature of the transition from superconducting to paramagnetic. As the central peak contains all the necessary information, an automatic fit of a DC scan with a 10-mm range was sufficient to detect superconductivity without any manual processing of the raw voltage, as can be seen in Figure 3. The superconducting transition is detected that way for the two sample sizes: at 6.2 K for the larger sample and at 6.9 K for the smaller one. At zero-field, lead becomes superconducting at 7.2 K.

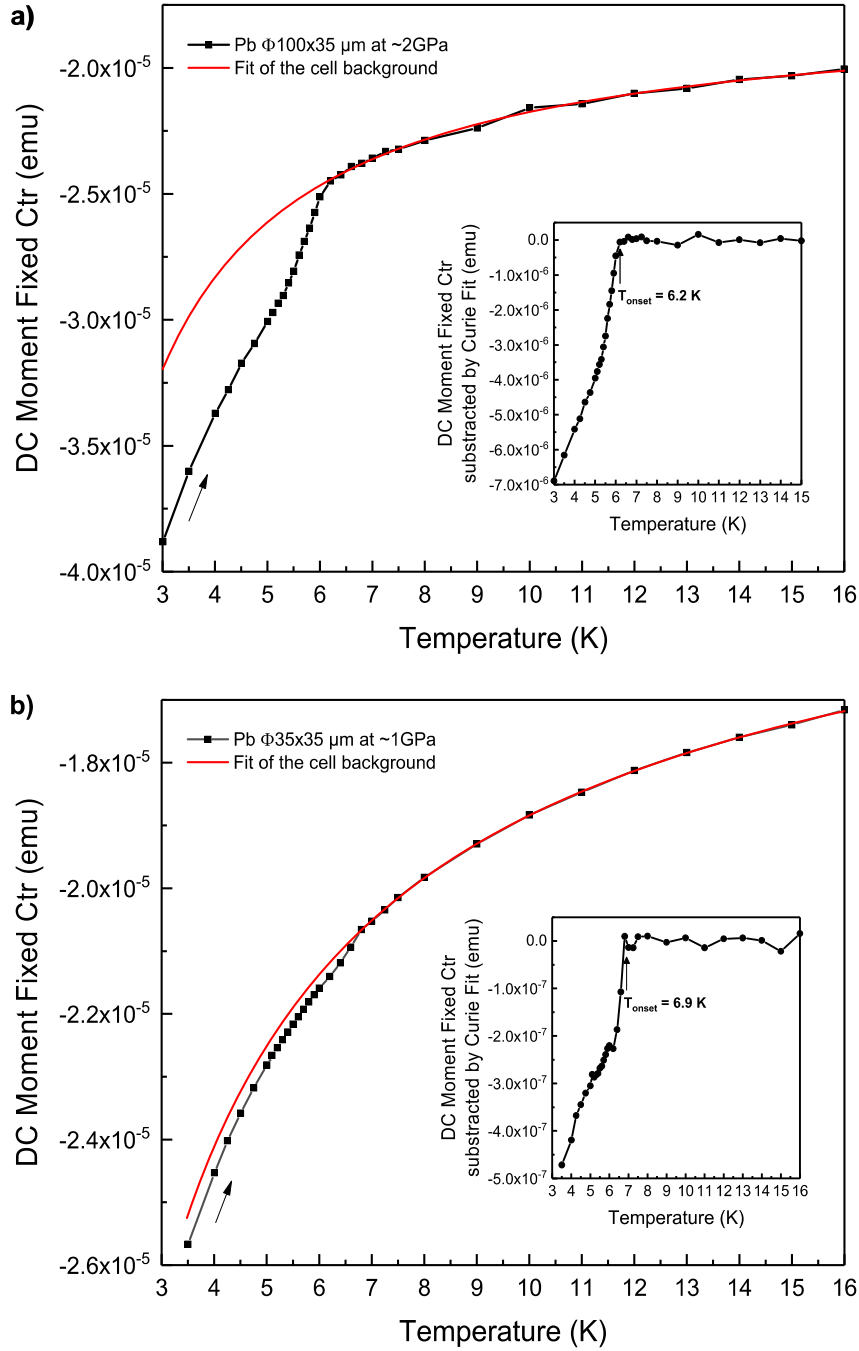


Figure 3. MPMS fitted moment over a 10 mm scan centred on the centring position as a function of the temperature for (a) the $\Phi 100 \times 35 \mu\text{m}$ and (b) the $\Phi 35 \times 35 \mu\text{m}$ lead samples under a 100 Oe field. The insets show the subtraction of the experimental data by a fit of the magnetic background of the cell.

This value is only slightly shifted to 7 K by a 100-Oe field. This difference in T_c is due to the pressure effect, the larger sample being near 2 GPa at 3 K and the smaller one at 1 GPa. The curve part above the superconducting transition temperature is fitted with the following formula: $M(T) = a + (b/T^c)$. This part of the $M(T)$ curve represents the temperature dependence of the cell background signal. The insets in Figure 3 show the subtraction of the experimental data by this fitted curve which highlights the sharp superconducting

transition. Without taking into account any demagnetization factor and supposing there is a complete field expulsion, *i.e.* a perfect Meissner effect, the $3.4 \times 10^4 \mu\text{m}^3$ lead sample is expected to have a magnetic moment of about 2.7×10^{-7} emu in a 100-Oe magnetic field strength [$m(\text{emu}) = M(\text{emu} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot V_{\text{ech}}(\text{cm}^3) = H(\text{Oe}) \cdot V_{\text{ech}}(\text{cm}^3) / (4\pi)$]. This value is of the same order of magnitude as the one calculated by the automatic analysis of the MPMS software which thus gives a good estimate of the achieved detection sensitivity. However, it has to be strongly stressed that the magnetic moment value given by the software is not accurate, since the source geometry is far from the reference geometry and since the total magnetic signal of the cell is the superposition of several contributions coming from different magnetic masses spatially distributed in the gradiometer.

Figure 4 shows a comparison between AC measurements performed at various temperatures on the empty cell and one performed with the large lead sample. The superconducting transition at 6.2 K is clearly revealed by a sharp slope change in the AC phase, which confirms the DC measurement results and proves the possibility of making such measurements despite the presence of the metallic straws which could entail perturbing eddy currents.

4. Case study: superconductivity of PdH under pressure

The cell was successfully loaded with hydrogen gas, clamped and removed from the mother cell several times. To demonstrate the ability of the cell to detect superconductivity in hydrides formed under pressure, a $\varnothing 80 \times 50\text{-}\mu\text{m}$ palladium sample was loaded in hydrogen at 1400 bars using our pneumatic gas loading machine with 500- μm -culet diamonds. The pressure was then increased to 1 GPa putting 50 bars of helium in the mother DAC membrane (*e.g.* a 2500-N force on the piston). In this configuration, as can be seen in Figure 5, all the standard measurements usually performed on samples under high pressure in a DAC can be made, since the claw and the bottom seat leave an optical aperture of 21° (semi-angle) and an X-ray aperture of 17.2° (2θ). This has allowed us to be certain of both the composition and the structure of the superconducting

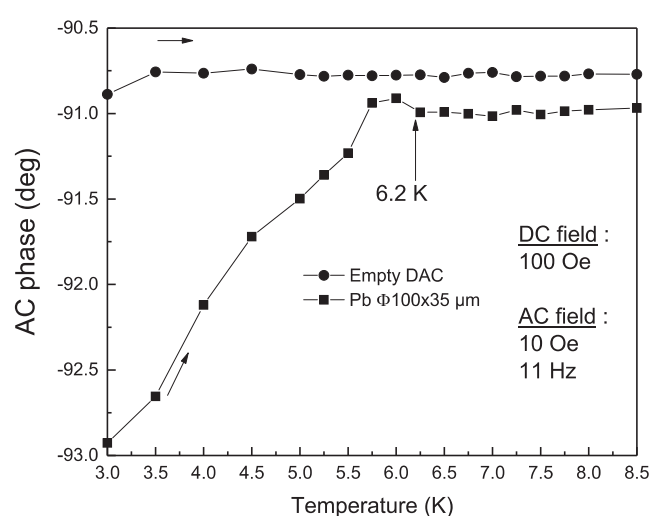


Figure 4. AC phase given by the MPMS software as a function of the temperature during the AC measurements of the empty mDAC and of the mDAC with the $\varnothing 100 \times 35 \mu\text{m}$ lead sample.

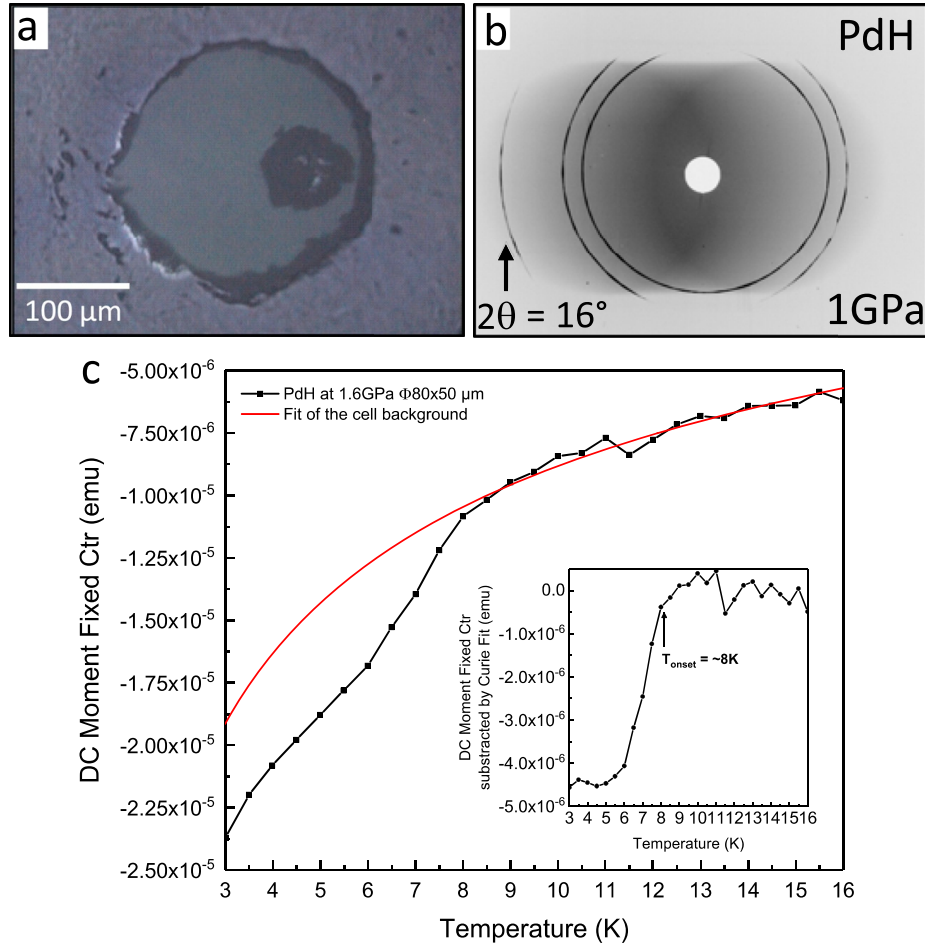


Figure 5. (a) Photograph of a palladium sample of 80 μm in diameter loaded with hydrogen using 500 μm culets. (b) X-ray diffraction plate produced with the same palladium sample at 1 GPa. (c) ZFC automatic DC measurements at 100 Oe as a function of the temperature for a PdH sample of Ø80 × 50 μm at 1.6 GPa (measured at room temperature before and after measurements).

phase measured in the SQUID. X-ray diffraction confirmed that the palladium sample at this pressure was fully loaded with hydrogen to form the well-known PdH hydride. After structural characterization by diffraction, the Pd+H₂ cell was clamped at 2 GPa and the standalone mDAC remained at 1.6 GPa for a few weeks. DC magnetic measurements similar to those made for the lead samples were performed and superconductivity around 8 K was detected, as can be seen in Figure 5(c), which is in good agreement with previous transport measurements reported in the literature [25]. In this case, with 500-μm-culet diamonds, the thermal contraction of the cell no longer seems to be a problem. This could be explained by the necessary higher load per GPa required to increase the pressure with 500-μm culets compared to the one required with 300-μm culets.

5. Conclusion

After years of a continuous evolution in miniature DACs for MPMS systems, this mDAC is the first that is compatible with pneumatic instrumentation such as hydrogen gas loading

machines for membrane DAC. It also combines several advantages over previous designs such as an entirely symmetric design, a very low magnetic background and, for the first time, the ability to perform X-ray diffraction and laser heating at the same time. The superconducting transition of samples as small as $3.4 \times 10^4 \mu\text{m}^3$ can be detected without background subtraction. This volume is typical of the volume size of a sample loaded with gas in a DAC mounted with 300- μm culets which are generally able to withstand pressure up to 70 GPa. This mDAC should now be very helpful to test the numerous predictions made about dense hydrides by determining the structures and the associated superconductivity temperatures on the same sample.

Acknowledgements

The authors would like to thank Gaston Garbarino and Michael Hanfland for the X-ray diffraction pattern recorded on ID15B at the ESRF. The magnetometer measurements were supported by a grant of the Ile-de-France region.

Disclosure Statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

ORCID

Adrien Marizy  <http://orcid.org/0000-0002-6108-1292>

References

- [1] Li Y, Hao J, Liu H, et al. Pressure-stabilized superconductive yttrium hydrides. *Sci Rep.* **2015**;5:9948.
- [2] Liu H, Naumov II, Hoffmann R, et al. Potential high-T_c superconducting lanthanum and yttrium hydrides at high pressure. *Proc Natl Acad Sci USA.* **2017**;114:6990–6995.
- [3] Drozdov AP, Eremets MI, Troyan IA, et al. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature.* **2015**;525:73–76.
- [4] Guigue B, Marizy A, Loubeyre P. Direct synthesis of pure H₃S from S and H elements: no evidence of the cubic superconducting phase up to 160 GPa. *Phys Rev B.* **2017**;95:20104.
- [5] Majumdar A, Tse JS, Yao Y. Modulated structure calculated for superconducting hydrogen sulfide. *Angew Chemie Int Ed.* **2017**.
- [6] Eremets MI. High pressure experimental methods. Oxford: Oxford University Press; **1996**.
- [7] Mito M, Hitaka M, Kawae T, et al. Development of miniature diamond anvil cell for the superconducting quantum interference device magnetometer. *Jpn J Appl Phys.* **2001**;40:6641–6644.
- [8] Kobayashi TC, Hidaka H, Kotegawa H, et al. Nonmagnetic indenter-type high-pressure cell for magnetic measurements. *Rev Sci Instrum.* **2007**;78:23909.
- [9] Alireza PL, Lonzarich GG. Miniature anvil cell for high-pressure measurements in a commercial superconducting quantum interference device magnetometer. *Rev Sci Instrum.* **2009**;80:23906.
- [10] Martin C, Agosta CC, Tozer SW, et al. Critical field and shubnikov-de haas oscillations of κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ under pressure. *J Low Temp Phys.* **2005**;138:1025–1037.
- [11] Girit G, Wang W, Attfield JP, et al. Turnbuckle diamond anvil cell for high-pressure measurements in a superconducting quantum interference device magnetometer. *Rev Sci Instrum.* **2010**;81:73905.

- [12] Graf DE, Stillwell RL, Purcell KM, et al. Nonmetallic gasket and miniature plastic turnbuckle diamond anvil cell for pulsed magnetic field studies at cryogenic temperatures. *High Press Res.* 2011;31:533–543.
- [13] Tateiwa N, Haga Y, Fisk Z, et al. Miniature ceramic-anvil high-pressure cell for magnetic measurements in a commercial superconducting quantum interference device magnetometer. *Rev Sci Instrum.* 2011;82:53906.
- [14] Tateiwa N, Haga Y, Matsuda TD, et al. Magnetic measurements at pressures above 10 GPa in a miniature ceramic anvil cell for a superconducting quantum interference device magnetometer. *Rev Sci Instrum.* 2012;83:53906.
- [15] Tateiwa N, Haga Y, Matsuda TD, et al. Note: improved sensitivity of magnetic measurements under high pressure in miniature ceramic anvil cell for a commercial SQUID magnetometer. *Rev Sci Instrum.* 2013;84:46105.
- [16] Wang X, Kamenev K V. Review of modern instrumentation for magnetic measurements at high pressure and low temperature. *Low Temp Phys.* 2014;40:735–746.
- [17] Koyama K, Hane S, Kamishima K, et al. Instrument for high resolution magnetization measurements at high pressures, high magnetic fields and low temperatures. *Rev Sci Instrum.* 1998;69:3009–3014.
- [18] Kamishima K, Hagiwara M, Yoshida H. Investigation of a strong titanium alloy KS15-5-3 and the application to a high pressure apparatus for magnetization measurements. *Rev Sci Instrum.* 2001;72:1472.
- [19] Letoullec R, Pinceaux JP, Loubeyre P. The membrane diamond anvil cell: a new device for generating continuous pressure and temperature variations. *High Press Res.* 1988;1:77–90.
- [20] Wang X, Misek M, Jacobsen MK, et al. Use of an advanced composite material in construction of a high pressure cell for magnetic ac susceptibility measurements. *High Press Res.* 2014;34:371–384.
- [21] No Title [Internet]. Available from: <http://www.almx-easylab.com/TypelaStandardDesign.aspx>
- [22] Eichler A, Wittig J. Pressure dependence of the superconducting transition temperature of lead (in German). *Zeitschrift für Angew Phys.* 1968;25:319–327.
- [23] Clark MJ, Smith TF. Pressure dependence of T_c for lead. *J Low Temp Phys.* 1978;32:495–503.
- [24] Eiling A, Schilling JS. Pressure and temperature dependence of electrical resistivity of Pb and Sn from 1–300K and 0–10 GPa-use as continuous resistive pressure monitor accurate over wide temperature range; superconductivity under pressure in Pb, Sn and In. *J Phys F Met Phys.* 1981;11:623–639.
- [25] Hemmes H, Driessen A, Griessen R, et al. Isotope effects and pressure dependence of the T_c of superconducting stoichiometric PdH and PdD synthesized and measured in a diamond anvil cell. *Phys Rev B.* 1989;39:4110–4118.

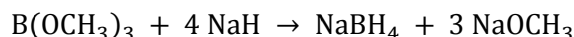
2^{ème} PARTIE

ETUDE
DE SUPER-HYDRURES
SOUS PRESSION

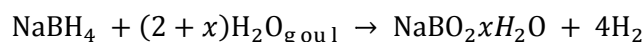
ETUDE SOUS TRES HAUTE PRESSION DES BOROHYDRURES DE LITHIUM ET DE SODIUM

I. INTRODUCTION

NaBH_4 et LiBH_4 sont les deux borohydrures les plus intéressants d'un point de vue du stockage de l'hydrogène. Synthétisés pour la première fois par H.I. Schlesinger et son équipe au début des années 1940, ils ont été immédiatement couramment utilisés en synthèse organique en tant qu'agents réducteurs. La densité gravimétrique et volumique en hydrogène de 18.4wt% et 122 kg H_2/m^3 pour LiBH_4 en font une source d'hydrogène solide très prometteuse. NaBH_4 avec ses seulement 10.6wt% et 113 kg H_2/m^3 est moins avantageux mais est cependant privilégié grâce à sa facilité de synthèse en quantités industrielles (plusieurs milliers de tonnes sont produites chaque année) et à un coût modéré par rapport à celui de LiBH_4 (~300€/kg contre ~9000€/kg chez Sigma-Aldrich au 1^{er} septembre 2017) via la réaction :



effectuée entre 250 et 270°C. Cependant, leurs températures de décomposition, >500°C pour NaBH_4 [130] et 380°C pour LiBH_4 [14], rendent impraticable leur utilisation en tant que source primaire et unique d'hydrogène via une désorption activée par chauffage, comme cela a été mentionné en introduction générale. On peut tout de même relever ici que NaBH_4 est, dans l'état actuel des recherches, considéré comme une potentielle source d'hydrogène à température ambiante uniquement via une réaction d'hydrolyse :



où l'eau nécessaire pourrait être réacheminée directement depuis la sortie de la pile à combustible. Cependant, des problèmes principalement de solubilité et d'efficacité à long terme des catalyseurs utilisés [131] ont probablement conduit le Department of Energy en 2007 à ne pas recommander cette voie de stockage de l'hydrogène en l'état actuel des connaissances [132]. Ainsi, comme nous l'avons vu en introduction, des recherches dans des voies exploratoires nouvelles doivent encore être menées pour libérer le potentiel de ces deux borohydrures comme moyen de stockage solide de l'hydrogène et les nombreux polymorphes trouvés sous pression peuvent y contribuer.

Les diagrammes de phase de NaBH_4 et LiBH_4 sont présentés en Figure 1 et Figure 2. Aux conditions ambiantes, LiBH_4 se distingue des autres borohydrures alcalins par une phase orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$, alors que NaBH_4 , KBH_4 , RbBH_4 et CsBH_4 partagent une structure cubique commune et isomorphe à NaCl qui a la particularité d'être désordonnée à température ambiante. En effet, l'agitation thermique permet un retournement du tétraèdre sur lui-même, retournement qui donne lieu à deux orientations possibles distribuées aléatoirement dans la maille de NaBH_4 comme illustré en Figure 1 [133]. A cause du faible pouvoir de diffraction des rayons X des atomes légers composant ces deux borohydrures, la détermination correcte de ces structures à température ambiante a demandé de nombreuses années.

En effet, les premières caractérisations de la structure cubique de NaBH_4 par Soldate en 1947 [134] proposent deux modèles cubiques : l'un désordonné et l'autre ordonné. Après la découverte d'une transition de phase à 190 K par Johnston et Hallet [135], Stockmayer et Stephenson démontrèrent via des considérations d'entropie et de capacité calorifique que cette transition était du type ordre-désordre [136,137]. Ce résultat fut confirmé plus tard par des études par diffraction de neutron sur NaBD_4 [138,139] qui déterminèrent que la phase à température ambiante cristallise dans le groupe d'espace $Fm-3m$ avec les atomes d'hydrogène répartis de manière équivalente sur deux sites de positions de Wyckoff 32f. La structure basse température est quant à elle le plus justement décrite dans le groupe d'espace $P4_2/nmc$, comme l'ont montré Fischer et Züttel en 2004 [139] puis Babanova et al. en 2010 [140], même si le groupe d'espace $P-42_1c$ de plus basse symétrie est majoritairement cité dans la littérature. Dans tous les cas, les deux structures ne dévient que très légèrement au niveau des positions des atomes d'hydrogène, il est pratiquement impossible de le remarquer par diffraction de rayons X comme l'ont souligné Filinchuk et al. [141]. Une pression de quelques GPa appliquée à ces composés a le même effet qu'une descente en température. En effet, la même transition du premier ordre, de type désordre-ordre, de la structure cubique vers la structure tétragonale a été observée en diffraction de rayons X vers 6 GPa par Kumar et Cornelius en 2005 [142] qui découvrirent également une transition de phase tétragonale vers orthorhombique ($Pnma$) à 9 GPa. Par la suite, Filinchuk et al. démontrèrent que ce nouveau polymorphe cristallise dans une structure de type BaSO_4 [143]. La dernière

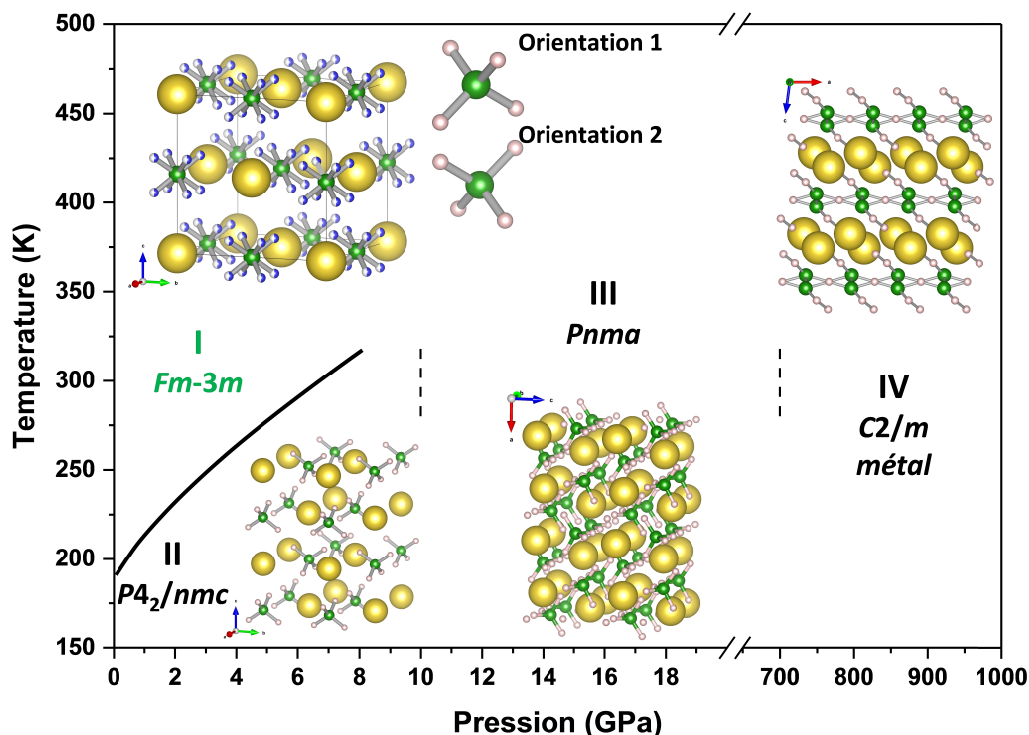


Figure 1 : Diagramme de phase de NaBH₄ en pression et température adapté et complété à partir de la référence [146]. La couleur verte indique une phase désordonnée par retournement des tétraèdres.

étude en date par George et al. [144] propose à partir de l'étude de l'évolution des modes Raman dû au stretching des liaisons B-H une transition aux alentours de 17 GPa vers une phase monoclinique bien qu'une autre étude de diffraction jusqu'à 30 GPa ne signale aucun changement de phase [145].

Le diagramme de phase de LiBH₄ est plus complexe et diffère significativement de celui des autres borohydrures alcalins. A pression et température ambiante, LiBH₄ cristallise dans une structure orthorhombique *Pnma* étudiée par diffraction par Soulié et al. en 2002 [147]. La première étude ayant exploré LiBH₄ en température (jusqu'à 550°C) mais aussi en pression (jusqu'à 4.5 GPa) a été réalisée par C. Pistorius en 1974 principalement par analyse thermique différentielle [148]. Quatre phases de LiBH₄ ont ainsi été dénombrées. La phase à l'ambiante a été dénommée phase II alors que la phase apparaissant à pression atmosphérique au-delà de 108.5°C a été dénommée phase I. Pistorius a également découvert une phase haute pression appelée phase III qui apparaît à partir de 7 kbars à température ambiante. L'étude de la frontière dans le plan PT entre les phases I et III fait conclure à l'auteur qu'une zone étroite entre les deux phases pourrait être interprétée comme une potentielle phase IV. Même si des études de diffraction ont été réalisées au cours du XX^{ème} siècle, aucune n'a pu résoudre les structures des phases I et II à cause du trop faible nombre de photons diffractés par le composé [148,149]. Il a fallu attendre les années 2000 pour que les structures des phases trouvées par Pistorius soient entièrement caractérisées. Soulié et al. résolurent également la phase haute température

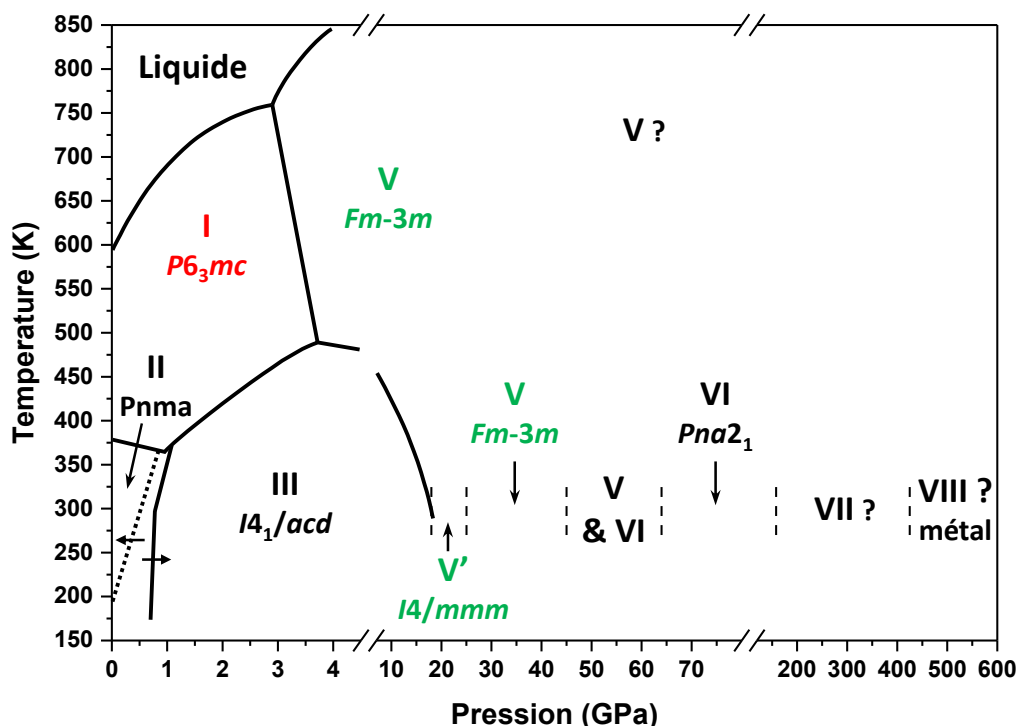


Figure 2 : Diagramme de phase de LiBH_4 en pression et température adapté et complété à partir des références [146,152–156]. La couleur verte indique une phase désordonnée par retournement des tétraèdres. La couleur rouge indique une phase désordonnée par rotation du tétraèdre selon l'un de ses axes [147].

et trouvèrent une symétrie hexagonale avec cristallisation dans le groupe d'espace $P6_3mc$ [147]. Ces résultats furent confirmés par Filinchuk et al. en 2008 [150] et Züttel et al. montrèrent que la transition de phase II/I s'accompagnait d'une légère désorption d'hydrogène (0.3wt%) [14]. La phase III, haute pression, fut quant à elle résolue par Filinchuk et al. en 2008 dans le groupe d'espace $Ama2$ [18]. Comme nous l'avons vu en introduction générale, les tétraèdres $[\text{BH}_4]^-$ sont très déformés dans cette phase (un angle à 102° au lieu de 109.5°) ce qui fit espérer un nouveau polymorphe prometteur pour le stockage de l'hydrogène. L'étude des frontières entre chaque phase dans le plan PT a été également reprise par analyse thermodifférentielle et par mesure de conductivité thermique par Sundqvist et al. qui montrèrent que cette phase III était métastable à température ambiante en-dessous de 190 K [19,151,152]. Ce résultat est prometteur pour sa possible stabilisation chimique à température ambiante. Cependant, la région dénotée IV par Pistorius apparaît, par diffraction, comme un mélange de phases et non pas comme une phase intermédiaire [153]. Lorsque la pression est augmentée au-delà de 17 GPa, une phase V identique à la phase désordonnée à pression ambiante des autres borohydrides alcalins commence à apparaître [18,153].

La dernière étude en date réalisée par diffraction est due à Nakano et al. qui démontrèrent expérimentalement et par DFT que la phase III était mieux décrite dans le groupe d'espace $I4_1/acd$ en prenant en compte une supercellule et en orientant différemment les tétraèdres. Selon cette étude, la transition vers la phase V se réalise

par l'intermédiaire d'une phase V' ($I4/mmm$) tétragonale, également désordonnée, et est complète à 30 GPa [154]. Cette phase V, $Fm-3m$, est en réalité une phase haute température stabilisée à plus basse température lorsque la pression augmente. Les pentes négatives des transitions I/V et III/V tendent à montrer que l'entropie de la phase V est plus importante que celle des phases I et III à cause de la rotation des tétraèdres. La phase V a de plus la particularité d'être, à pression fixée, plus dense que la phase III à 300 K, ce qui est indiqué par une discontinuité nette au changement de phase III/V en température qui n'est pas compensée par la dilatation thermique [155]. Enfin, Nakano et al. précisent qu'un affaiblissement du signal de diffraction à 50 GPa laisse présager l'émergence d'une phase VI inconnue [154].

Si nous nous intéressons maintenant à la capacité des calculs par DFT à décrire correctement la réalité expérimentale de ce type de borohydrures, nous pouvons relever que les premières prédictions théoriques n'ont pas été confirmées. On peut citer le cas de la prédiction de la stabilité en pression d'une phase monoclinique de type $LiAlH_4$ - $P2_1/c$ pour $NaBH_4$ ou encore d'une phase monoclinique Cc pour la phase II de $LiBH_4$ [157]. Ces prédictions furent cependant effectuées pour la plupart sur des considérations de symétrie ou d'analogie avec d'autres structures existantes dans des familles de composés proches (alanates notamment). D'autres techniques comme l'exploration de la surface d'énergie potentielle de $NaBH_4$ par une méthode de recuit simulé [158] ou l'utilisation de dynamiques moléculaires [159] ont déjà sensiblement amélioré la reproductibilité des prédictions par étude DFT, notamment concernant la description de la phase I haute température de $LiBH_4$ dans un premier temps calculé comme étant instable en température [160,161]. On peut également noter que le comportement en pression calculé (équation d'état et pressions de transition) se révèle reproduire de façon satisfaisante la réalité expérimentale à quelques GPa près [162,163]. Les dernières prédictions numériques dans un domaine de pression encore non exploré ont été réalisées par Klug et al. sur $LiBH_4$ en 2012. Cette étude propose deux phases monocliniques (groupe d'espace C_2/c ou C_2/m) candidates pour la phase VI au-delà de 60 GPa. Elle confirme également la plus grande stabilité de la phase $I4_1/acd$ de Nakano et al. par rapport à la phase $Ama2$ de Filinchuk. La métallisation sous pression de ces composés est également abordée et semble se réaliser via une transition de phase où chaque atome de bore est relié à deux autres atomes de bore par un atome d'hydrogène partagé en commun. Ces chaînes alternent alors avec des couches de Li^+ . Cette phase est métallique et, selon les calculs, serait stable à partir de 425 GPa.

Ainsi, il apparaît que $NaBH_4$ et $LiBH_4$ n'ont été étudiés que sur une plage de pression relativement basse par rapport à ce qui peut être réalisé dans des cellules à enclume de diamants. Leur étude à plus haute pression pourrait non seulement permettre de découvrir de nouveaux polymorphes aux propriétés surprenantes mais également une éventuelle dissociation de ces composés, dissociation jamais étudiée théoriquement sous pression. En effet, de manière intuitive, on pourrait imaginer qu'en raccourcissant les distances inter-anioniques, les tétraèdres adopte-

raient une géométrie de plus en plus éloignée de leur géométrie idéale et finiraient par être tellement déformés qu'il serait énergétiquement favorable de former des composés non ternaires riches en hydrogène comme les composés $\text{LiH}_{x>1}$ et $\text{NaH}_{x>1}$ prédits sous pression [164–166] (et peut-être récemment trouvés expérimentalement pour NaH_3 / NaH_7 [8] et LiH_2 / LiH_6 [7]). Ces composés pourraient alors avoir des propriétés de supraconductivité étonnantes du fait de leur forte teneur en hydrogène [167]. Il était donc intéressant de porter sous de très fortes pressions ces deux borohydrures en ayant pour objectif d'essayer de répondre aux questions suivantes qui résument la démarche :

- *Peut-on trouver de nouveaux polymorphes intéressants du point de vue du stockage de l'hydrogène, i.e. avec une température de décomposition réduite due à une forte déformation des tétraèdres ?*
- *Peut-on métalliser ces composés dans le domaine 0-300 GPa ?*
- *Vont-ils se décomposer pour former de potentiels hydrures supraconducteurs riches en hydrogène ?*
- *Les calculs DFT sont-ils fiables pour décrire le comportement sous pression de ces deux borohydrures ?*
- *Est-il possible d'insérer de l'hydrogène supplémentaire dans ces différentes structures grâce à la pression ?*

Plusieurs essais expérimentaux furent nécessaires pour tenter de répondre à ces questions. Des tailles de tête de diamant allant de 300 à 40 μm furent utilisées avec et sans milieu transmetteur. Trois techniques de caractérisation donnant chacune des résultats partiels furent couplées pour pouvoir bâtir une interprétation : absorption infrarouge sur synchrotron, spectroscopie Raman, diffraction de rayons X. La plus grande difficulté expérimentale réside dans l'absolue nécessité de ne pas contaminer en eau les échantillons étudiés. En effet, si un chargement sans milieu transmetteur peut se réaliser aisément en boîte à gant très pure ($< 1\text{ppm}$ d'eau), les chargements en gaz ont nécessité l'établissement d'un protocole minutieux: chargement en boîte à gants ultra pure, échantillon scellé dans la cavité expérimentale par une couche d'or sur le joint, décontamination minutieuse de la chargeuse à gaz et utilisation de gaz de très haute pureté de la gamme BIP de l'entreprise AirProducts ($\text{H}_2\text{O} < 20\text{ ppb}$). Cette phase de mise au point fut particulièrement longue et délicate, tout spécialement pour LiBH_4 qui a un caractère hygroscopique plus fort que NaBH_4 . En effet, toute trace d'eau supérieure au ppm lors du chargement mène invariablement à la formation d'une goutte de LiBH_4 dans la cellule, comme on peut le voir en Figure 3 qui présente un échantillon de LiBH_4 à côté d'un échantillon de NaBH_4 dans du néon pur à 2 ppm d'eau.



Figure 3 : Photographie d'un échantillon de LiBH_4 hydraté au côté d'un échantillon de NaBH_4 après chargement en néon de pureté en eau inférieure à 2 ppm.

Néanmoins, une fois ces difficultés expérimentales résolues, l'équation d'état de LiBH_4 a pu être établie dans l'hélium jusqu'à 130 GPa par diffraction de rayons X. Celle de NaBH_4 a été établie jusqu'à 90 GPa dans le néon et l'hydrogène. Aucune transition de phase n'a été relevée dans NaBH_4 que ce soit en Raman ou par diffraction. Aucune insertion spontanée d'hydrogène n'a été relevée dans le système $\text{NaBH}_4 + \text{H}_2$ dans cette gamme de pression. Par contre, LiBH_4 se révèle bien avoir une transition de phase débutant à 50 GPa pour être complète à partir de 60 GPa (dépendant des conditions d'hydrostaticité, l'utilisation d'hélium ayant tendance à prolonger la stabilité de la phase V désordonnée). Ce nouveau polymorphe a été indexé par une maille orthorhombique avec un potentiel groupe d'espace $Pna21$. Cependant, malgré l'utilisation d'un détecteur très sensible de type mar555 sur ID15B couplé à un échantillon sans milieu transmetteur d'épaisseur la plus élevée possible, la qualité des clichés de diffraction n'a pas permis d'obtenir la structure de cette nouvelle phase VI. Toutefois, les structures monocliniques calculées par Klug et al. ne peuvent rendre compte du diagramme de diffraction obtenu expérimentalement. Il est à noter que la signature de la transition phase V vers phase VI est très nette par spectroscopie Raman. Les modes de réseau basse fréquence disparaissent presque complètement en phase désordonnée et réapparaissent lors du passage en phase VI, ce qui semble indiquer une phase ordonnée pour la phase VI. Une étude par absorption infrarouge sur la ligne SMIS du synchrotron SOLEIL a permis d'étendre l'exploration du diagramme de phase en pression jusqu'à 200 GPa pour NaBH_4 et 300 GPa pour LiBH_4 . En nous fondant sur ces résultats, présentés dans l'article qui suit, nous pouvons a priori conclure que la phase orthorhombique $Pnma$ de NaBH_4 est très stable en pression. A contrario, pour LiBH_4 , une autre transition de phase pourrait avoir lieu vers 160 GPa mais aucune décomposition en hydrures élémentaires n'a été détectée, les bandes d'absorption correspondant au stretching des liaisons B-H pouvant être suivies jusqu'aux pressions finales des essais. Aucun début de fermeture de gap n'a été détecté.

Un point important doit être précisé : les expériences infrarouge ont permis de mettre en évidence la présence d'une bande d'absorption caractéristique d'une molécule d'hydrogène piégée dans une maille cristalline, sa fréquence étant nettement plus élevée que celle de l'hydrogène pur (4700 cm^{-1} au lieu de 4200 cm^{-1} à 6 GPa). Ce vibron est présent en phase II à pression ambiante mais est très faible (probablement quelques ppms d' H_2). L'intensité de cette bande d'absorption devient cependant très forte lors du passage en phase III. Deux hypothèses peuvent être invoquées : soit une faible décomposition de LiBH_4 se produit au passage de la phase II à la phase III (ce qui serait à rapprocher de la désorption existante (0.3wt%) à la transition de la phase II vers la phase I lors d'une augmentation de température) soit les molécules d' H_2 piégées initialement deviennent très polarisées en phase III. On notera que ce vibron subit des discontinuités ou des changements de pente dans son évolution en fonction de la pression à chaque changement de phase de LiBH_4 qui modifie alors l'environnement électronique de la molécule d'hydrogène piégée. Cette bande d'absorption devient également très peu définie (grande largeur à mi-hauteur) lors du passage en phase V, ce qui paraît être cohérent avec la rotation des tétraèdres et le désordre ainsi engendré dans cette phase.

Des calculs par DFT dans l'approximation GGA-PBE ont également été réalisés dans ce travail de thèse afin de déterminer l'évolution de l'enthalpie de différentes phases de NaBH_4 avec la pression. Ces calculs reproduisent l'équation d'état mesurée expérimentalement avec une précision inférieure à 2% sur les volumes. Le volume de LiBH_4 en phase cubique a été obtenu numériquement par dynamiques moléculaires nPT à plusieurs pressions et à 300 K pour tenir compte du désordre dans la phase V de LiBH_4 . Les volumes moyens obtenus sont également en excellent accord avec l'expérience. Cependant, aucune dynamique moléculaire n'est a priori tombée dans une autre phase que la phase V à des pressions où la phase VI devrait apparaître. Il est à noter que chauffer le système en DM pour créer de l'agitation thermique et passer d'éventuelles barrières de potentiel n'est pas forcément profitable dans ce cas précis, la phase V étant stable a priori jusqu'à la fusion à ces pressions et températures ($>60\text{ GPa}$ et $>600\text{ K}$) si on extrapole à partir des données existantes. Enfin, comme pour LiBH_4 , NaBH_4 pourrait métalliser dans la même phase polymérique vers les 700 GPa mais ces prédictions peuvent être invalidées par l'existence de phases isolantes plus stables encore non découvertes. Il serait donc très profitable de réaliser des calculs utilisant des méthodes de recherche aléatoire de structure sur ces borohydrures pour compléter leur comportement sous très haute pression ; de nouvelles structures candidates aideraient grandement à une meilleure interprétation des résultats expérimentaux. Cependant, il est à noter que la stabilité relative d'une nouvelle phase VI par rapport à la phase V est fortement dépendante du modèle non désordonné choisi pour la phase V pour calculer l'enthalpie de son état fondamental [168]. L'entropie de cette phase V apparaissant comme élevée par rapport aux phases III et I [155], la stabilité en température est d'autant plus difficile à prédire [168].

Finalement, si l'étude sous pression n'a pas permis de découvrir de nouveaux polymorphes intéressants pour le stockage de l'hydrogène, nous avons tout de même essayé de tester l'insertion d'hydrogène dans NaBH_4 par le calcul et par l'expérience dans l'optique d'augmenter la stœchiométrie en hydrogène de ces composés. Comme décrit dans l'article qui suit, une potentielle nouvelle structure monoclinique de formule brute $\text{NaBH}_4(\text{H}_2)_{0.5}$ est trouvée plus stable que $\text{NaBH}_4 + 0.5 \text{H}_2$ à partir de 150 GPa selon les calculs en GGA. Il faut toutefois noter que la pression de transition est incertaine, les deux courbes d'enthalpie étant quasiment parallèles et les effets quantiques de point zéro n'étant pas pris en compte. Si l'on estime l'imprécision des calculs à environ 2 meV /atome sur les différences d'enthalpie (précision observée en changeant de pseudo-potentiels par exemple), la pression de transition pourrait être en réalité 50 GPa plus élevée. Des expériences conduites sur le système $\text{NaBH}_4 + \text{H}_2$ jusqu'à 88 GPa n'ont donné aucun signe d'insertion d'hydrogène par diffraction ou spectroscopie Raman.

En complément, nous voulons présenter des résultats expérimentaux préliminaires non publiés dans l'article ci-après mais qui tendraient à démontrer la possibilité d'insérer de l'hydrogène dans la phase *Pnma* de NaBH_4 à l'aide de la pression mais également de la température. A l'instar des techniques de chauffage laser utilisées pour synthétiser des polyhydrures métalliques à partir de la réaction directe de l'hydrogène avec l'élément métallique, plusieurs tentatives de chauffage d'un grain de NaBH_4 en excès d'hydrogène à 50 GPa ont été réalisées dans l'espoir de synthétiser de nouveaux hydrures à partir d'hydrures ternaires de type borohydrures. Comme l'on peut le voir en Figure 4, un grain de NaBH_4 isolé thermiquement des diamants par des grains de cBN et chargé en hydrogène a été chauffé à l'aide d'un laser CO_2 et des mesures Raman permettant de vérifier une possible évolution de l'échantillon étaient collectées à intervalle régulier pendant le chauffage. Après

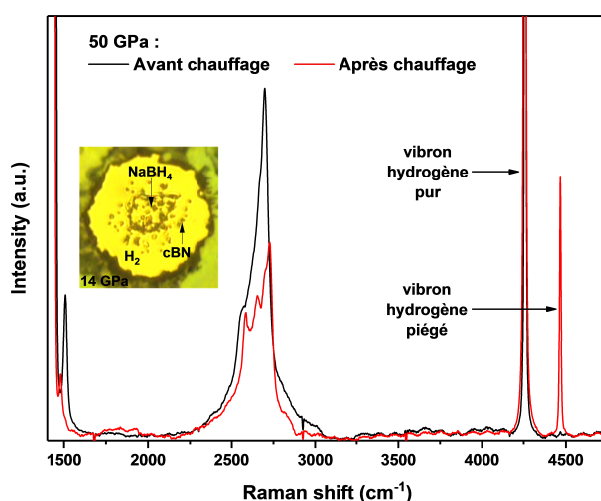


Figure 4 : Spectre Raman avant et après chauffage par laser CO_2 d'un échantillon de NaBH_4 dans de l'hydrogène à 50 GPa.

quelques secondes de chauffage, un nouveau vibron de l'hydrogène est apparu vers les 4460 cm^{-1} dans 3 expériences sur 6 indiquant des molécules d'hydrogène piégées à l'intérieur d'un composé. Cette nouvelle phase obtenue à 50 GPa a pu être redescendue jusqu'à 12 GPa. A partir de 12 GPa, le second vibron de l'hydrogène disparaît. Malheureusement, aucune diffraction n'a pu être réalisée sur le composé, les cellules ayant diffusé ou n'ayant pas réagi. En effet, les conditions d'obtention du second vibron de l'hydrogène n'ont pas pu être bien cernées. Il semblerait qu'une petite quantité d'eau (quelques ppms) soit une condition nécessaire, les expériences concluantes ayant été faites lors d'une moins bonne maîtrise du protocole de décontamination en eau de la chargeuse à gaz. De plus, aucune transformation complète de l'échantillon n'a pu être obtenue, le deuxième vibron de l'hydrogène étant détecté dans des zones bien localisées. Ainsi, l'hypothèse d'une décomposition locale partielle de NaBH_4 sous l'effet de la température est à considérer à côté de celle de l'insertion d'hydrogène dans le réseau cristallin de la phase haute pression $Pnma$ de NaBH_4 . Des expériences complémentaires sont par conséquent nécessaires pour pouvoir conclure sur ce sujet.

II. ARTICLE :

Very high pressure study of sodium and lithium borohydrides: looking for new interesting phases for hydrogen storage.

Cet article présente les études par spectroscopie Raman, absorption infrarouge et diffraction de rayons X des deux borohydrures LiBH_4 et NaBH_4 . Cet article sera très prochainement soumis à *Journal of Materials Chemistry A*.

PAPER

Very high pressure study of sodium and lithium borohydrides: looking for new interesting phases for hydrogen storage.

Cite this: DOI: 10.1039/x0xx00000x

Received ooth,
Accepted ooth

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

Adrien Marizy,^a Grégory Geneste,^a Gaston Garbarino,^b Paul Dumas^c and Paul Loubeyre^a

NaBH₄ and LiBH₄, two functional hydrogen storage media, are studied under pressure up to 300 GPa by coupling Raman spectroscopy, infrared absorption spectroscopy, synchrotron x-ray diffraction and Density Functional Theory calculations. NaBH₄ does not transform experimentally into another pressure phase than the already known *Pnma* phase up to 200 GPa and calculations predict a metallic polymeric C2/m phase stabilizing only from 706 GPa. On the contrary, LiBH₄ exhibits a very rich form of high pressure polymorphism, as a new *Pna2₁* orthorhombic phase VI was found above 60 GPa and as infrared absorption measurements show hints of a possible phase VII above 160 GPa. No major decomposition giving rise to potentially very hydrogen-rich NaH_x or LiH_x compounds was observed but calculations show that insertion of hydrogen inside *Pnma* NaBH₄ is possible and that a new compound NaBH₄(H₂)_{0.5} may be stabilized above 150 GPa on.

Introduction

The unique potential of borohydrides for hydrogen storage has already been widely discussed in the literature especially for NaBH₄ and LiBH₄ which could theoretically meet the 2025 DOE target for onboard hydrogen storage in terms of gravimetric and volumetric hydrogen densities (respectively 18.4 wt% and 122.5 kg H₂/m³ for LiBH₄ and 10.6 wt% and 113.1 kg H₂/m³ for NaBH₄). However, technical applications such as new hydrogen-powered vehicles still use hydrogen-compressed gas instead of a chemical storage compound. Indeed, the strong covalent bond in the BH₄[−] units of borohydrides imply a high decomposition temperature (>500°C for NaBH₄¹ and 380°C for LiBH₄²) which is a major obstacle to their use in practical applications. A lot of work in chemical engineering through catalyst addition or nanotailoring has already been done to try to lower their decomposition temperature with some success^{3–9} but near-room-temperature hydrogen desorption and absorption has not been achieved yet. Therefore, it is of tremendous importance to understand the possible mechanisms of destabilization of the boron-hydrogen

bonds. One favourable mechanism could be the distortion of the BH₄ anion provoked by a reduction of the anion charge^{10,11}. This could be achieved by chemical substitution but also by applying pressure which helps to find new polymorphs with distorted [BH₄] tetrahedra, as demonstrated by Filinchuk et al. in 2008 for phase III of LiBH₄¹². Indeed, high pressure study is one of the easiest way to find new phases of LiBH₄ and NaBH₄ with a shortened interatomic distance and hence a shortened H-H distance favourable to molecular hydrogen formation, which means a lower decomposition temperature. Moreover, studying important hydrogen storage materials under pressure could also allow one to find a new potential metastable phase with higher volumetric density but also with higher gravimetric hydrogen density thanks to the pressure-induced insertion of molecular or atomic hydrogen inside the lattice of the studied compound. Thus, pressure appears to be a simple way to explore and find new potentially interesting borohydride structures with enhanced hydrogen storage properties, as already pointed out by Song who wrote a review on this transdisciplinary theme¹³. Even if the new dense polymorphs found under pressure are not metastable, chemical substitution could be attempted to stabilize them at ambient pressure.

Moreover, Density Functional Theory (DFT) calculations are widely used to predict the properties of materials and especially to predict their chemical properties to find new material candidates for hydrogen storage. It is therefore relevant to check their reliability on the high pressure phase diagram of the

^aCEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France.

E-mail: adrien.marizy@cea.fr

^bESRF, 6 rue Jules Horowitz BP220, F-38043 Grenoble Cedex, France^cSynchrotron SOLEIL, F-91192 Gif-sur-Yvette, France

borohydrides family. Indeed, in the past, several theoretical studies have failed to accurately predict the new high pressure phases of sodium and lithium borohydride. Nevertheless, numerical techniques have evolved and new predictions were made for lithium borohydrides without any experimental confirmation.

Previous works have already explored the PT phase diagram of NaBH_4 and LiBH_4 in the 0 GPa to 50 GPa pressure range. At ambient pressure and temperature, NaBH_4 has a cubic phase (space group $Fm-3m$) in which the tetrahedral units $[\text{BH}_4]^-$ are disordered due to thermal agitation^{14–18}. This structure was found to transform via a disorder-order transition into a tetragonal $P-42_1c$ structure at 190 K at atmospheric pressure^{15,19,20}. At 6 GPa and ambient temperature, the same structure appears when pressure increases and this is followed by a tetragonal to orthorhombic transition (space group $Pnma$) at 9 GPa^{21–27}. This experimental sequence of transitions does not follow the ones initially predicted by DFT²¹ but subsequent numerical studies accurately described the known structural behaviour of NaBH_4 under pressure^{28–31}. It should be noted that two nearly identical structures have been proposed experimentally for the tetragonal phase^{20,32} and that calculations show that the most stable tetragonal structure is described in the higher symmetry $P4_2/nmc$ space group and not in the $P-42_1c$ space group³³. The last experimental work published on NaBH_4 suggests a monoclinic transition near 20 GPa due to anomalies in the evolution in function of the pressure of the B-H Raman vibrons²⁶. Nevertheless, previous X-ray studies up to 30 GPa have not reported any monoclinic phase apparition^{22,24,25}.

At room temperature and atmospheric pressure, the disordered cubic $Fm-3m$ structure is shared by all other univalent borohydrides but LiBH_4 ³⁴. Indeed although the phase diagram of KBH_4 is nearly identical to the one of NaBH_4 , the polymorphism under pressure and temperature of the lightest borohydride, LiBH_4 , is richer and radically different, as shown as early as 1974 by Pistorius³⁵ and slightly revised and refined 30 years later^{12,27,36–40}. Its phase at ambient conditions (phase II) is a $Pnma$ orthorhombic phase without disorder⁴¹ and with undistorted $[\text{BH}_4]^-$ tetrahedra^{38,42}. This phase transforms with slight hydrogen desorption (0.3%wt⁴³) into a hexagonal one at 381 K (Phase I, space group $P6_3mc$)^{38,41}. Under pressure at ambient temperature, at 1 GPa, a new phase first described in the $Ama2$ space group by Filinchuk et al.¹² and lately better described in the $I4_1/acd$ space group^{39,44} appears (Phase III). This phase was proved to be metastable down to zero pressure below 200 K^{36,45}. This phase III starts to transform into the well-known disordered cubic phase (Phase V, $Fm-3m$) from 17 GPa at 300 K and earlier if temperature is raised³⁷. Nakano et al. identified that this transition was achieved through an intermediate tetragonal but also disordered phase V', between 17 GPa and 30 GPa at room temperature³⁹. The authors also pointed out that a significant weakening of the recorded xrd signal near 50 GPa probably portended a new phase transition. After this study, Klug et al. used DFT to predict two possible monoclinic candidate phases for phase VI with a $C2/m$ and a $C2/c$ (distorted NiAs) space group. LiBH_4 was also predicted to

be metallic in a new polymeric monoclinic phase VII at 425 GPa⁴⁴. Although the calculations accurately predicted that the tetrahedron would have an ideal geometry in Phase II⁴⁶, they also predict other structures for phases I and II which are clearly at variance with the experimental data^{47–50}. It has to be pointed out that historically a PT domain between phase I and III was assigned to a new phase IV by Pistorius et al.³⁵ No new phase was found by synchrotron radiation diffraction but a mixture of the two phases at the transition³⁷. Hence, phase IV does not exist but the numeration has continued without taking these results into account. Therefore, in this study, the usual numeration will be kept.

This work aims to extend the known phase diagram of NaBH_4 and LiBH_4 and to numerically explore the possibility of including more hydrogen inside NaBH_4 . NaBH_4 is studied at room temperature up to 90 GPa by x-ray diffraction and Raman spectroscopy with neon or hydrogen as a pressure medium and up to 200 GPa by infrared absorption spectroscopy without any pressure medium. LiBH_4 is studied at room temperature up to 130 GPa by X-ray diffraction in a helium pressure medium, up to 70 GPa and 300 GPa respectively by Raman spectroscopy and IR absorption without any pressure medium. As expected, LiBH_4 continues to exhibit rich polymorphism under higher pressure unlike NaBH_4 . Ab-initio calculations are conducted to test the validity of the calculated equations of state under pressure. A special computational effort through the use of molecular dynamics proved to be successful in the search for new compounds $\text{NaBH}_4(\text{H}_2)_x$ with high hydrogen content.

Experimental

Sample preparation

NaBH_4 and LiBH_4 samples were obtained from commercial Sigma-Aldrich powder with a purity of respectively 99% and 95%. Manipulations of the two borohydrides were made inside a high-purity argon glove box ($\text{H}_2\text{O} < 1$ ppm). After the loading of the samples inside the Diamond Anvil Cell (DAC), the DAC is manually closed tightly to avoid any water contamination outside the glovebox. Diamond culets of 300 μm , 150 μm , 100 μm and 40 μm were used along with a rhenium gasket. The gasket was covered with a 1000-Å thick layer of gold to ensure good waterproofness and airtightness prior to any loading with a gas medium. When no pressure medium was used (IR absorption measurements and Raman spectroscopy on LiBH_4), no gold was used on the gasket. When the DACs were loaded with gas, neon and hydrogen were used with a moisture content inferior to 2 ppm (Air Products Premier line) for NaBH_4 and with helium with a moisture content inferior to 20 ppb (Air Products BIP technology) for LiBH_4 . Special care has been taken before the opening of the DAC inside the gas-loading device due to the highly hygroscopic nature of the borohydride compounds especially for LiBH_4 : several purges/pumping cycles have been done to dry all the gas loading device.

Sample characterisations

Infrared absorption spectroscopy was performed at room temperature at the SMIS beamline of the French SOLEIL Synchrotron. The IR experimental configuration already described by Loubeyre et al.⁵¹ includes a horizontal infrared microscope made up of two Schwarzschild objectives (47 mm working distance, numerical aperture 0.5) producing a 22- μm (FWHM) IR spot. Spectra were taken with a 4 cm^{-1} resolution and a collection of 512 scans. The high-frequency edge of the T_{2g} Raman band of the diamond anvil was used to estimate the pressure according to Akahama's calibration⁵².

X-ray diffraction on LiBH_4 and NaBH_4 was performed at the ID27 beamline of the European Synchrotron Radiation Facility with a wavelength of 0.3738 Å, an x-ray beam of around 5 μm and a MAR-CCD detector. A MAR555 detector was used for LiBH_4 at 68 GPa on ID15b (0.4111 Å) for its improved sensitivity. The pressure was determined using the equation of state of gold balls placed next to the sample for LiBH_4 and with the hydrostatic ruby pressure scale for NaBH_4 using Takemura et al.'s calibration⁵³. Further post-processing of the X-ray diffraction patterns was performed using DIOPTAS⁵⁴ and the FULLPROF software⁵⁵.

Confocal Raman spectroscopy was performed using an Alpha300M+ (Witec) with a continuous Ar-Kr laser emitting at 488.0 nm. The Stokes Raman signal was collected in back-scattering geometry by a CCD coupled to a 600 g/mm grating.

Ab-initio calculations

We have performed DFT calculations using the Generalized Gradient Approximation in the form proposed by Perdew, Burke and Ernzerhof (GGA-PBE)⁵⁶. We have used the ABINIT code⁵⁷. Three kinds of calculations have been performed: first, structural optimizations under fixed pressure, second, phonon calculations in the framework of the Density-Functional Perturbative Theory (DFPT)^{58,59}, third Molecular Dynamics (MD) runs in the isothermal-isobaric (NPT) ensemble. The structural optimizations have been done in the Projector Augmented Wave framework, with a plane-wave (PW) cut-off of 30 Hartrees, and a 6x6x6 k-point mesh to sample the first Brillouin Zone of the $Pnma$ primitive cell of NaBH_4 . DFPT calculations have been performed, at selected pressures, using both the PAW framework (PW cut-off 40 Ha) and ONCVSP norm-conserving pseudopotentials (PW cut-off 50 Ha)⁶⁰. In the latter case, the structures were re-optimized using ONCVSP pseudopotentials prior to the DFPT calculation. The MD runs have been performed on a cell of NaBH_4 with additional hydrogen molecules, to inspect the possibility of hydrogen insertion in the borohydride, and the structure that may be formed in such conditions. MD runs in the (NPT) ensemble have been performed using a 192 atoms supercell of the cubic phase V of LiBH_4 over more than 5000 steps in order to obtain the equation of state at 300 K. For checking purpose, (NVT) MD runs have been performed using the averaged volume

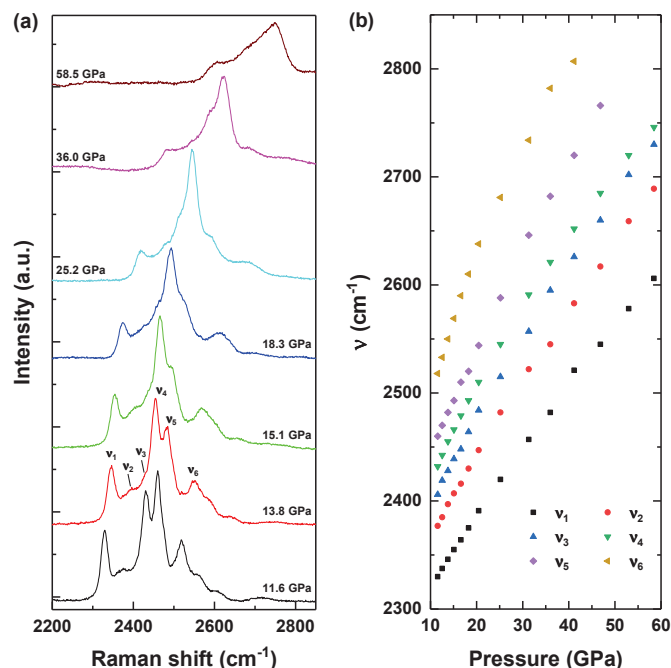


Fig. 1 (a) Raman spectra of high pressure $Pnma$ NaBH_4 as a function of pressure. (b) Corresponding pressure evolution of the six Raman peaks related to B-H stretching vibrations.

obtained in (NPT) MD runs, providing the right pressure with a precision of 0.3 GPa.

Results and Discussion

NaBH_4

A previous Raman study of NaBH_4 under pressure up to 30 GPa suggested that a new phase transition to a possible monoclinic α - LiAlH_4 ($P2_1/c$)-type phase occurred at 14 GPa²⁶. To test the validity of this hypothesis, the Raman stretching modes of the B-H bonds were studied up to 60 GPa and the corresponding background-corrected spectra are represented in figure 1 along with the evolution of the vibrons of the $Pnma$ phase as a function of pressure. Six peaks can be clearly followed up to 30 GPa but the signal becomes broader as the pressure increased, making the determination of the peak position less accurate even with the subtraction of the second-order contribution of the diamond. Nevertheless, the six peaks, sometimes in the forms of shoulders, have been followed up to 60 GPa. Their evolution as a function of pressure deviates from the linear behaviour starting from 30 GPa on but no new peak seems to emerge, as suggested by George et al.²⁶. It has to be noted that the broadening of the Raman lines is probably due to non-hydrostaticity, as the Raman spectra in George et al.'s study are broader than ours from 12 GPa on, at which point they start to observe a non-hydrostatic behaviour. Hence, from the Raman measurements, it is not possible to affirm that there is any phase transition above 20 GPa.

Diffraction on the *Pnma* phase was already performed with silicone fluid as a pressure medium up to 30 GPa by Kumar et al.²² and also by Filinchuk et al.²⁴ who decompressed it down to 7 GPa. We continued the X-ray diffraction study of NaBH₄ up to 70 GPa in Neon. Our measurements are in very good agreement both with the already published data and with the calculated equation of state of the *Pnma* phase, as can be seen in figure 2b). A Vinet adjustment of a combination of our data and the already published data gives a bulk modulus of 19.6 GPa with a prime derivative at 5.2 and a volume at atmospheric pressure of 56.5 Å³. Figure 2a) presents a Le Bail refinement of the NaBH₄ in the *Pnma* phase under hydrogen at 63 GPa. The phase is still stable in hydrogen with a volume which does not significantly deviate from the equation of state at 88 GPa, indicating that no phase transition has occurred and that no

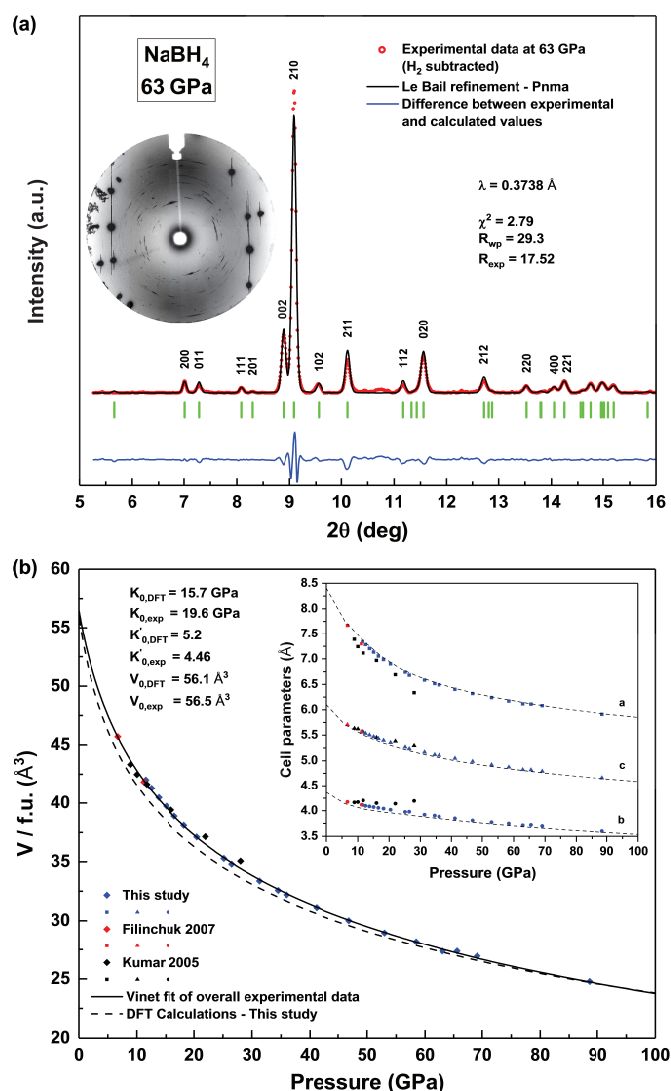


Fig. 2 (a) Le Bail refinement of the recorded diffraction pattern at 63 GPa in hydrogen ($a=6.11$ Å, $b=3.71$ Å, $c=4.82$ Å). (b) Experimental and calculated equations of state of *Pnma* NaBH₄ along with the evolution of the corresponding cell parameters under pressure (inset). The calculated equation of state of NaBH₄(H₂)_{0.5} is given for information as the structure is not stable in this pressure range.

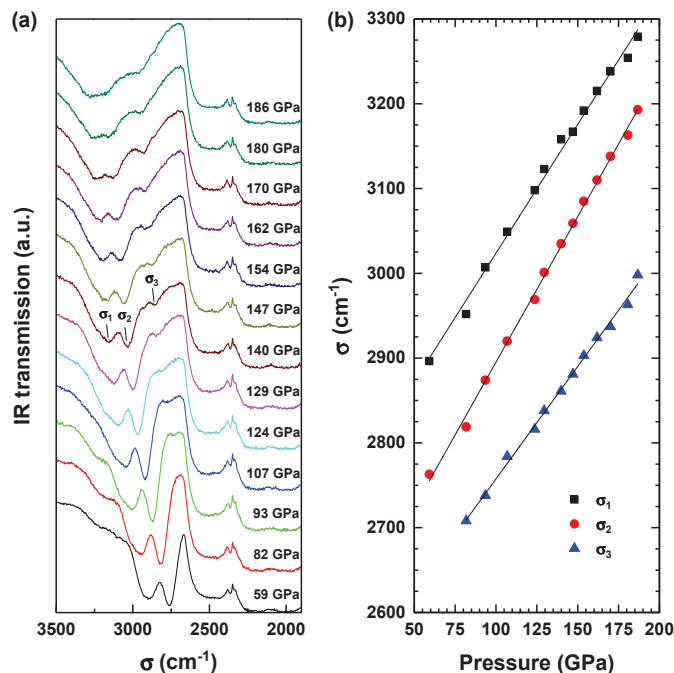


Fig. 3 (a) IR transmission spectra at selected pressures and 300-K zoomed on regions of interest. (b) Evolution of the corresponding pressure s of the three absorption bands related to B-H stretching vibrations.

reaction with hydrogen has taken place spontaneously.

Infrared absorption spectroscopy was carried out from 60 GPa on and three IR bands centred around 3000 cm⁻¹ and corresponding to the B-H stretching modes have been followed up to 190 GPa. As can be seen in Figure 3, their evolution is linear when the pressure increases, which tends to show that no new phase transition or decomposition occurs under very high pressure. The phonon dispersion curves of the *Pnma* structure calculated at 147 GPa are given in supplementary materials. The gathering and the frequency ranges of the calculated B-H stretching modes are in good agreement with the experimental ones, which indicates a good description of this borohydride by the calculations. As metallisation is predicted through a phase change in LiBH₄ at 425 GPa by Klug et al.⁴⁴, the same polymeric *C2/m* structure has been structurally optimized for NaBH₄ up to 800 GPa. It becomes thermodynamically favourable from 706 GPa on and the metallic character is confirmed (see electron density of states in supplementary materials). In this structure, there is no more tetrahedra and the B atoms are linked together by two very special types of H bridges: a single H (H₁ or H₂) shared between two B atoms or a H₄-H₃-H₄ bridge in which H₃ is not directly linked to any B atom.

LiBH₄

As the last X-ray experiments published show that a possible new phase transition starts to happen from 50 GPa on³⁹, Raman measurements were carried out on LiBH₄ up to 70 GPa to confirm this statement. Typical Raman spectra of each phase are presented in figure 4. A striking quasi disappearance of the low frequency modes is recorded from 20 GPa on, when LiBH₄

transforms from an ordered tetragonal $I4_1/acd$ phase III to two disordered phases: a tetragonal and then a cubic phase (phases V' and V as Nakano et al.³⁹ have called them). As the pressure increases, new low frequency vibrons start to appear at 45 GPa and are well defined near 55 GPa. Nevertheless, at this pressure, the Raman stretching modes in the 2500 cm^{-1} region indicate that a fraction of the cubic phase remains, as three peaks are distinguishable whereas from 64 GPa on, only two peaks are distinguishable. Hence Raman spectra clearly indicate a reordering of the $[\text{BH}_4]^-$ tetrahedron leading to a new high pressure phase VI of LiBH_4 .

X-ray diffraction was performed on LiBH_4 in helium as a hydrostatic pressure medium. As can be seen in figure 5, the transition pressures and measured volumes are in good agreement with Nakano et al.'s previous study³⁹. Even the intermediate phase V' appears, while it was hypothesised that it would appear only in non-hydrostatic conditions. The volume of the disordered cubic phase V was also calculated by averaging the volume over the equilibrated isothermal-isobaric MD trajectories at 300 K and several pressures. This calculated volume agrees well with the experimental data within the experimental error. Starting from 45 GPa, the recorded x-ray signal of the cubic phase V slowly decreases in intensity and new peaks start to emerge. A first run with 300- μm culets leads to a mixture of phase V and VI up to 72 GPa, the highest pressure achieved in this run. The mixture was confirmed by Raman spectroscopy. The six new peaks detected at this pressure were not sufficient to determine a plausible cell for the new phase VI and x-ray diffraction was performed with a more

sensitive detector (mar555) on the cell that was used for the Raman study. At 68 GPa, the LiBH_4 sample without pressure medium was found totally transformed into phase VI and an orthorhombic $\text{Pna}2_1$ cell containing four LiBH_4 unit formula can be inferred from the first eleven reflections seen in the image plate (up to $2\theta = 16^\circ$). The highest angle peaks are broad and weak but could be described by this orthorhombic cell. Nevertheless, the sample was not in a perfect powder state and all the attempts to find an atomic structure have failed. Klug et al.'s predicted candidates, monoclinic $\text{C}2/m$ or $\text{C}2/c$ phase, also

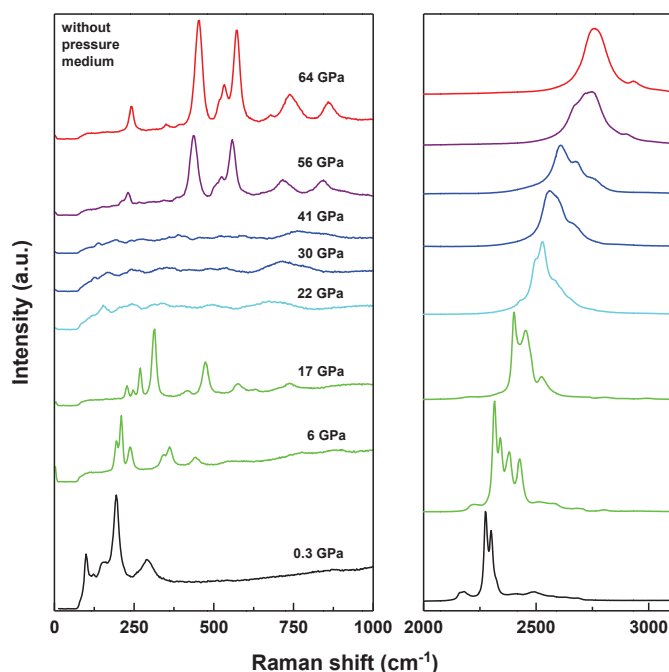


Fig. 4 Raman spectra of LiBH_4 at selected pressures and 300 K. Each different colour corresponds to a LiBH_4 phase. Black: Pnma - Phase II; Green: $I4_1/acd$ - Phase III; Light-blue: disordered tetragonal $I4/mmm$ - Phase V'; Blue: disordered cubic $Fm-3m$ - Phase V; Brown: mixture between phase V and VI; Red: orthorhombic $\text{Pna}2_1$ - Phase VI.

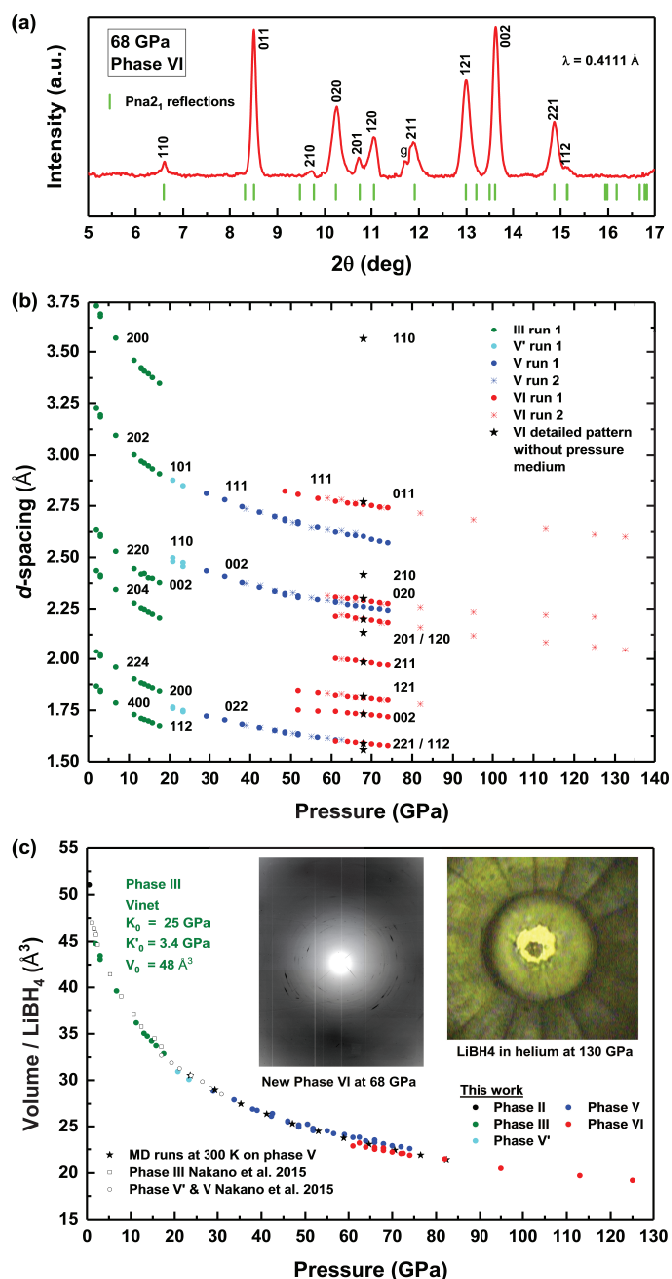


Fig. 5 (a) Diffraction pattern of the new phase VI recorded at 68 GPa without pressure medium with corresponding $\text{Pna}2_1$ reflections ($a=5.67\text{ \AA}$, $b=4.60\text{ \AA}$, $c=3.46\text{ \AA}$). (b) d-spacing evolution in pressure for each phase of LiBH_4 . (c) Equation of state of LiBH_4 up to 130 GPa with recorded image plate at 68 GPa on ID15b with a mar555 detector.

failed to reproduce our data. In a second run in helium with a much smaller sample and a 100- μm culet, three peaks have been followed up to 130 GPa and have allowed us to extend the PV equation of state of LiBH_4 at room temperature. At 74 GPa, the volume drops between phase V and the new phase VI is around 3%.

The infrared absorption study presented in figure 6 confirms this new phase as well and has allowed us to study LiBH_4 under higher pressure. As can be seen, the transition between phase III and phase V'/V is clearly indicated by the disappearance of the denoted σ_3 absorption band and a clear slope change in the evolution of the denoted σ_2 (corresponding to a bending mode⁶¹) starting from 17 GPa. Other slope changes for σ_2 occur: 1) near 25 GPa, indicating the complete transformation of the disordered tetragonal phase V' into the disordered phase V, 2) near 45 GPa, corresponding to the coexistence zone between phase V and VI and 3) above 60 GPa, interpreted as the corresponding starting pressure at which only phase VI is present.

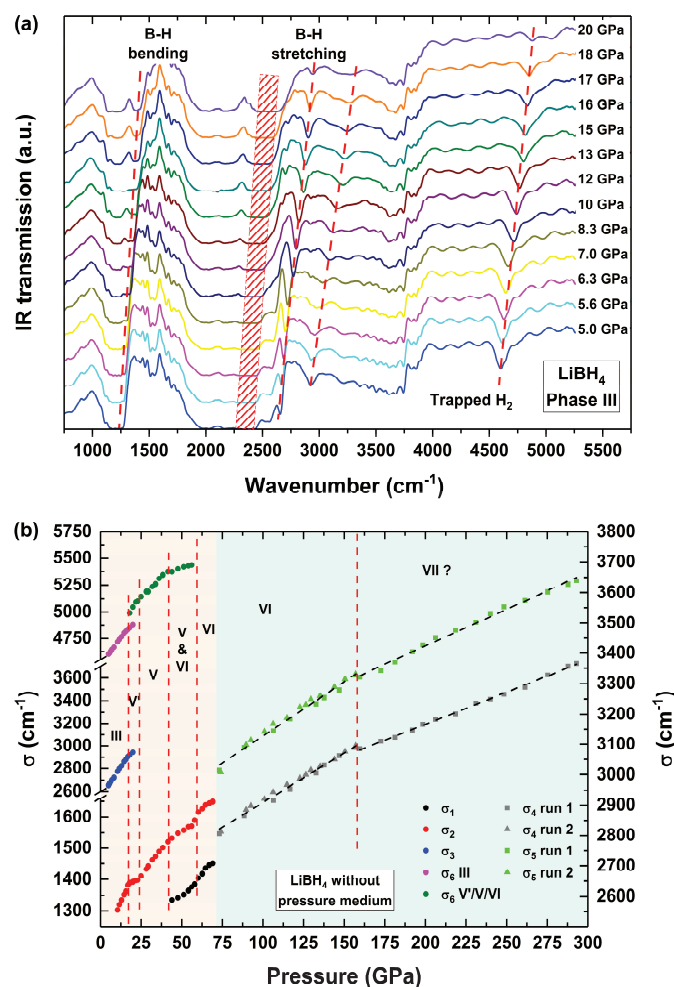


Fig. 6 (a) IR transmission spectra of LiBH_4 in phase III at selected pressures and 300 K. Followed absorption bands are indicated by red lines. Red rectangles indicate the saturated main stretching bands of LiBH_4 . (b) Pressure evolution of the followed absorption bands. The Y axis of the data in red background is on the left (single run with 300- μm culets) and the Y axis of the data in green background is on the right (two runs with 40- μm culets).

It can be also pointed out that an absorption band (denoted σ_6 in figure 6) corresponding to the stretching vibration of a H_2 molecule can be followed during pressure increase. Its frequency is greater than the frequency of pure H_2 , which indicates that a molecule is trapped inside a chemical lattice. Its jump near 20 GPa is correlated with the phase III to phase V'/V transformation, and its slope changes higher in pressure are correlated to the phase V and VI existence zones defined above. This is not surprising, as the frequency of a H_2 molecule is highly dependent on its chemical environment. Hence, this small amount of H_2 in the LiBH_4 lattice is a good probe of its structural evolution under pressure. We also checked that this H_2 absorption band was present in phase II of LiBH_4 and its intensity increases during the transition from phase II to III (see supplementary materials). It is a well-known fact that partial decomposition (0.3 %wt) occurs during transition from phase II to the high-temperature phase I at ambient pressure, it is therefore not very surprising that some slight decomposition could also occurs during the phase change under pressure. We were not able to detect this trapped H_2 by Raman spectroscopy. Incidentally, it should be noted that the LiBH_4 commercial batch was new and the glove box free of $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ at a level inferior to 1 ppm and no water contamination was detected by IR absorption, which rules out a hypothetical hydrolysis reaction. During the phase V to VI transition, the H_2 signal broadens and tends to vanish, indicating a probable diffusion of the hydrogen into the gasket. Higher pressure IR absorption study up to 290 GPa was also conducted with a 40- μm DAC by following the two main stretching bands which were saturated in the experiment with the 300- μm culet. A slight slope jump and a slope change are detected at 160 GPa which could be a first indicator of a new phase transition to a potential phase VII.

Molecular hydrogen storage inside NaBH_4 : prediction of the stability of $\text{NaBH}_4(\text{H}_2)_{0.5}$

As we have seen, NaBH_4 stays in its orthorhombic $Pnma$ phase under high pressure which is not very interesting from a hydrogen storage perspective. Nevertheless, recent works have shown that molecular hydrogen can be inserted under pressure inside NH_3BH_3 , another good candidate for hydrogen storage, to form up to a $\text{NH}_3\text{BH}_3(\text{H}_2)_{1.5}$ complex^{62,63}. With this in mind, several NPT MD runs have been performed to try to find new stable $\text{NaBH}_4(\text{H}_2)_x$ hydride types. The additional hydrogen was initially inserted inside the void in the NaBH_4 $Pnma$ structure at 50 GPa. Several stoichiometries have been tested with $x = 1/2, 1, 3/2, 2$. The total number of atoms in the cell was 28. On the four stoichiometries tested, only the one with $x=1/2$ lead to a structure compatible with a possible insertion. The resulting structure, shown in figure 7, was then structurally optimized and could be described in the $P2_1/c$ space group (see supplementary materials for the Wyckoff positions). The lattice of the orthorhombic $Pnma$ structure was distorted into a monoclinic one due to hydrogen insertion without any major reorganisation of the atoms. In this structure, H forms a bridge linking between the edges of two distinct tetrahedral. By comparing the enthalpies of pure $\text{NaBH}_4 + 0.5\text{H}_2$ and

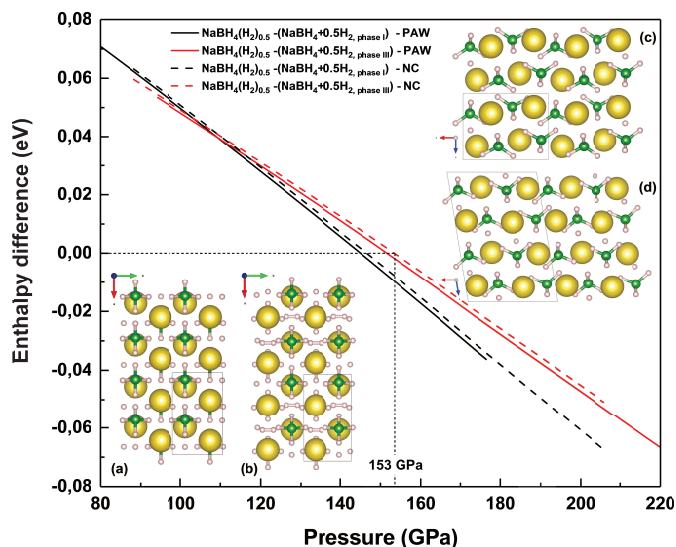


Fig. 7 Enthalpy difference between $\text{NaBH}_4 + 0.5\text{H}_2$ and $\text{NaBH}_4(\text{H}_2)_{0.5}$ as a function of pressure. NC: Norm-Conserving method. PAW: Projector Augmented Wave method. View along the c axis of (a) the NaBH_4 *Pnma* structure and (b) the $\text{NaBH}_4(\text{H}_2)_{0.5}$ *P21/c* structure. View along the b axis of (a) the NaBH_4 *Pnma* structure and (b) the $\text{NaBH}_4(\text{H}_2)_{0.5}$ *P21/c* structure.

$\text{NaBH}_4(\text{H}_2)_{0.5}$ as a function of pressure, we found that this overstoichiometric hydride becomes stable above 153 GPa. Note that for the reference phase of H_2 , we have used the C2/c-32 phase⁶⁴ for phase I and the C2/c-24 phase which is the accepted candidate phase for the phase III of dense hydrogen⁶⁵. Phonon band structures of NaBH_4 and $\text{NaBH}_4(\text{H}_2)_{0.5}$ at 147 GPa and 205 GPa can be found in supplementary materials. Note that a slight dynamical instability is observed in the case of $\text{NaBH}_4(\text{H}_2)_{0.5}$, close to the gamma point, proving that a slightly more stable structure may exist (however, its direct simulation would require the building of a supercell 10 times larger, which is currently beyond our numerical possibilities). The new compound remains an insulator and the stretching vibration frequency of the inserted H_2 molecules is higher than that of pure hydrogen by 650 cm^{-1} at 200 GPa (H_2 at 3750 cm^{-1} at 75K and 200GPa⁶⁶). Experimentally, this higher vibration frequency should easily be detected thanks to Raman spectroscopy. The volume is also slightly increased by 8% at 200 GPa (+1.57 Å) compared to *Pnma* NaBH_4 . We have performed preliminary experiments on NaBH_4 loaded with H_2 in a DAC, and no such hints of H_2 insertion have been detected up to 88 GPa during the room temperature pressure increase, which is in agreement with the calculations.

Conclusion

Both experimental and simulation data show that the polymorphism of NaBH_4 above 10 GPa is poor with only the orthorhombic *Pnma* phase remaining stable probably up to 200 GPa. Nevertheless, DFT calculations suggest formation of metallic NaBH_4 similar to the one already predicted for LiBH_4 with very special H-H-H bridges, which becomes thermodynamically favorable from 706 GPa. On the contrary,

LiBH_4 still exhibits richer polymorphism under pressure with the confirmation of a new orthorhombic *Pna21* phase VI from 60 GPa and possibly another phase transformation into a phase VII above 160 GPa, which would be stable up to 300 GPa. Calculations seem to reproduce very well the equation of state of these two borohydrides but the prediction of a new polymorph has yet proved mainly inaccurate. With the prediction of the stability of a new $\text{NaBH}_4(\text{H}_2)_{0.5}$ hydride under pressure, the question of the possibility of putting more hydrogen inside alkaline borohydrides which do not have a very open metal-organic framework is raised. Moreover, the detection of trapped H_2 inside the polymorphs of LiBH_4 under pressure calls for new numerical and experimental searches for $\text{LiBH}_4(\text{H}_2)_x$ complexes with high hydrogen content, which could turn out to be a new way of improving the hydrogen-storing properties of the borohydride family.

Acknowledgements

We would like to very warmly thank Mrs Stéphanie Blanchandin and Mrs Karine Chaouchi for their precious help with the glovebox at the Soleil Synchrotron.

Notes and references

- 1 P. Martelli, R. Caputo, A. Remhof, P. Maunon, A. Borgschulte and A. Züttel, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 7173–7177.
- 2 A. Züttel, S. Rentsch, P. Fischer, P. Wenger, P. Sudan, P. Maunon and C. Emmenegger, *J. Alloys Compd.*, 2003, **356–357**, 515–520.
- 3 A. Züttel, A. Borgschulte and S. I. Orimo, *Scr. Mater.*, 2007, **56**, 823–828.
- 4 J. Manna, M. Vashistha and P. Sharma, *Int. J. Energy a Clean Environ.*, 2010, **11**, 65–97.
- 5 I. Saldan, *Open Chem.*, 2011, **9**.
- 6 L. H. Rude, T. K. Nielsen, D. B. Ravnsbaek, U. Bösenberg, M. B. Ley, B. Richter, L. M. Arnbjerg, M. Dornheim, Y. Filinchuk, F. Besenbacher and T. R. Jensen, *Phys. status solidi*, 2011, **208**, 1754–1773.
- 7 M. L. Christian and K.-F. Aguey-Zinsou, *ACS Nano*, 2012, **6**, 7739–7751.
- 8 M. B. Ley, L. H. Jepsen, Y. Lee, Y. W. Cho, J. M. Bellosta von Colbe, M. Dornheim, M. Rokni, J. O. Jensen, M. Sloth, Y. Filinchuk, J. E. Jørgensen, F. Besenbacher and T. R. Jensen, *Mater. Today*, 2014, **17**, 122–128.
- 9 J. Mao and D. Gregory, *Energies*, 2015, **8**, 430–453.
- 10 W. Grochala and P. P. Edwards, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 1283–1315.
- 11 A. J. Du, S. C. Smith and G. Q. Lu, *Phys. Rev. B*, 2006, **74**, 193405.
- 12 Y. Filinchuk, D. Chernyshov, A. Nevidomskyy and V. Dmitriev, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2008, **47**, 529–532.
- 13 Y. Song, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 14524–47.
- 14 A. M. Soldate, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 987.
- 15 W. H. Stockmayer and C. C. Stephenson, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1311–1312.

- 16 S. C. Abrahams and J. Kalnajs, *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 434–436.
- 17 R. L. Davis and C. H. L. Kennard, *J. Solid State Chem.*, 1985, **59**, 393–396.
- 18 A. Remhof, Z. Łodziana, P. Martelli, O. Friedrichs, A. Züttel, A. Skripov, J. Embs and T. Strässle, *Phys. Rev. B*, 2010, **81**, 1–9.
- 19 D. G. Allis and B. S. Hudson, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **385**, 166–172.
- 20 P. Fischer and A. Züttel, *Mater. Sci. Forum*, 2004, **443–444**, 287–290.
- 21 C. M. Araújo, R. Ahuja, a. V. Talyzin and B. Sundqvist, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2005, **72**, 1–5.
- 22 R. S. Kumar and A. L. Cornelius, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 261916.
- 23 B. Sundqvist and O. Andersson, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006, **73**, 2005–2007.
- 24 Y. Filinchuk, A. V. Talyzin, D. Chernyshov and V. Dmitriev, *Phys. Rev. B*, 2007, **76**, 7–10.
- 25 E. Kim, R. Kumar, P. F. Weck, A. L. Cornelius, M. Nicol, S. C. Vogel, J. Zhang, M. Hartl, A. C. Stowe, L. Daemen and S. Carolina, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 13873–13876.
- 26 L. George, V. Drozd, H. Couvy, J. Chen and S. K. Saxena, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 1–7.
- 27 B. Sundqvist and O. Andersson, *Int. J. Thermophys.*, 2009, **30**, 1118–1129.
- 28 G. Lee, J.-Y. Lee and J. S. Kim, *Solid State Commun.*, 2006, **139**, 516–521.
- 29 F. Yu, J.-X. Sun, R.-G. Tian, G.-F. Ji and W.-J. Zhu, *Chem. Phys.*, 2009, **362**, 135–139.
- 30 R. Caputo, A. Tekin, W. Sikora and A. Züttel, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **480**, 203–209.
- 31 C. Y. Zhu, Y. H. Liu, F. B. Tian and T. Cui, *Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys.*, 2011, **248**, 1139–1142.
- 32 Y. Filinchuk, D. Chernyshov and V. Dmitriev, *Zeitschrift für Krist.*, 2008, **223**, 649–659.
- 33 R. Caputo and A. Tekin, *J. Solid State Chem.*, 2012, **190**, 310.
- 34 B. Sundqvist, *Solid State Phenom.*, 2009, **150**, 175–195.
- 35 C. W. F. T. Pistorius, *Zeitschrift für Phys. Chemie Neue Folge*, 1974, **88**.
- 36 A. V. Talyzin, O. Andersson, B. Sundqvist, A. Kurnosov and L. Dubrovinsky, *J. Solid State Chem.*, 2007, **180**, 510–517.
- 37 V. Dmitriev, Y. Filinchuk, D. Chernyshov, A. V. Talyzin, A. Dzwilevski, O. Andersson, B. Sundqvist and A. Kurnosov, *Phys. Rev. B*, 2008, **77**, 1–11.
- 38 Y. Filinchuk, D. Chernyshov and R. Cerny, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 10579–10584.
- 39 S. Nakano, H. Fujihisa, H. Yamawaki and T. Kikegawa, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 3911–3917.
- 40 H. Yamawaki, H. Fujihisa, Y. Gotoh and S. Nakano, *J. Phys. Chem. Solids*, 2015, **76**, 40–44.
- 41 J.-P. Soulié, G. Renaudin, R. Černý and K. Yvon, *J. Alloys Compd.*, 2002, **346**, 200–205.
- 42 M. R. Hartman, J. J. Rush, T. J. Udovic, R. C. Bowman and S. J. Hwang, *J. Solid State Chem.*, 2007, **180**, 1298–1305.
- 43 A. Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, P. Mauron and C. Emmenegger, *J. Power Sources*, 2003, **118**, 1–7.
- 44 Y. Yao and D. D. Klug, *Phys. Rev. B*, 2012, **86**, 64107.
- 45 B. Sundqvist, A. V. Talyzin and O. Andersson, *MRS Proc.*, 2007, **971**.
- 46 K. Miwa, N. Ohba, S. Towata, Y. Nakamori and S. Orimo, *Phys. Rev. B*, 2004, **69**.
- 47 Z. Łodziana and T. Vegge, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 145501.
- 48 T. J. Frankcombe, G.-J. Kroes and A. Züttel, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **405**, 73–78.
- 49 P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus and H. Fjellvåg, *J. Alloys Compd.*, 2005, **387**, 97–104.
- 50 A. Tekin, R. Caputo and A. Züttel, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **104**, 215501.
- 51 P. Loubeyre, F. Occelli and P. Dumas, *Phys. Rev. B*, 2013, **87**, 134101.
- 52 Y. Akahama and H. Kawamura, *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**.
- 53 K. Takemura and A. Dewaele, *Phys. Rev. B*, 2008, **78**, 104119.
- 54 C. Prescher and V. B. Prakapenka, *High Press. Res.*, 2015, **35**, 223–230.
- 55 J. Rodríguez-Carvajal, *Phys. B Condens. Matter*, 1993, **192**, 55–69.
- 56 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 57 X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, P. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D. R. Hamann and D. C. Allan, *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.*, 2005, **220**, 558–562.
- 58 X. Gonze, *Phys. Rev. B*, 1997, **55**, 10337–10354.
- 59 X. Gonze and C. Lee, *Phys. Rev. B*, 1997, **55**, 10355–10367.
- 60 D. R. Hamann, *Phys. Rev. B*, 2013, **88**, 85117.
- 61 V. D'Anna, A. Spyratou, M. Sharma and H. Hagemann, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2014, **128**, 902–906.
- 62 R. S. Chellappa, M. Somayazulu, V. V. Struzhkin, T. Autrey and R. J. Hemley, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**.
- 63 Y. Lin, E. Welchman, T. Thonhauser and W. L. Mao, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 7111–7117.
- 64 C. M. Pépin, G. Geneste, A. Dewaele, M. Mezouar and P. Loubeyre, *Science*, 2017, **357**, 382–385.
- 65 C. J. Pickard and R. J. Needs, *Nat. Phys.*, 2007, **3**, 473–476.
- 66 P. Loubeyre, F. Occelli and R. LeToullec, *Nature*, 2002, **416**, 613–617.

Supplementary materials

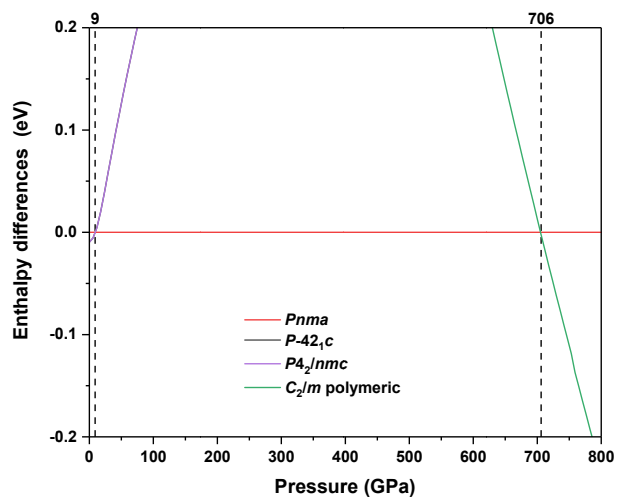


Figure S1 : Enthalpy difference as a function of pressure for various NaBH_4 polymorphs. The $Pnma$ NaBH_4 structure is taken as a reference.

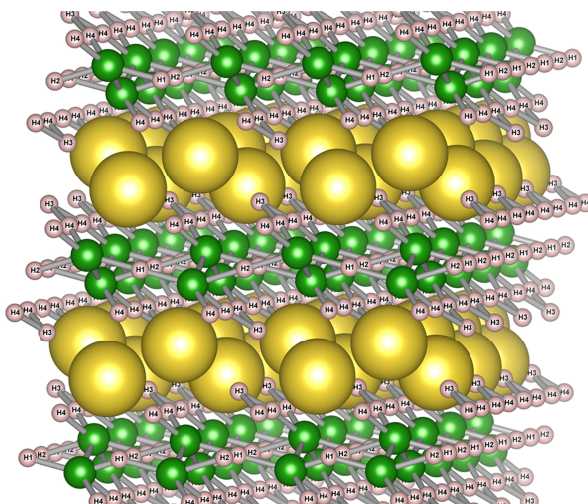


Figure S2 : The extended view of the polymeric C_2/m structure showing the $\text{B-H}_4\text{-H}_3\text{-H}_4\text{-B}$ bridge.

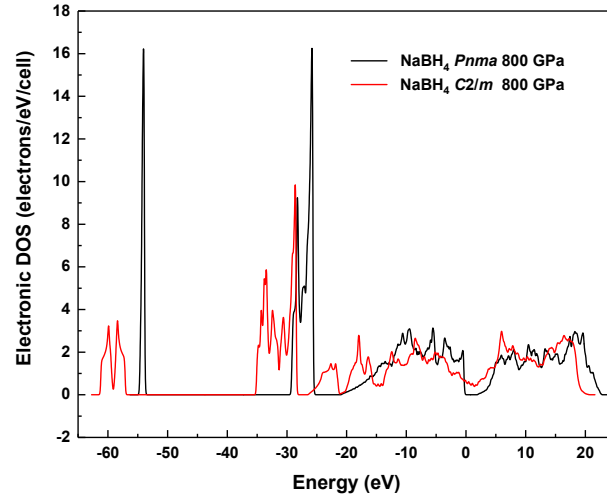


Figure S3 : Electronic density of states of insulator *Pnma* NaBH₄ and metallic *C2/m* NaBH₄ at 800 GPa. The Fermi level is set à 0 eV.

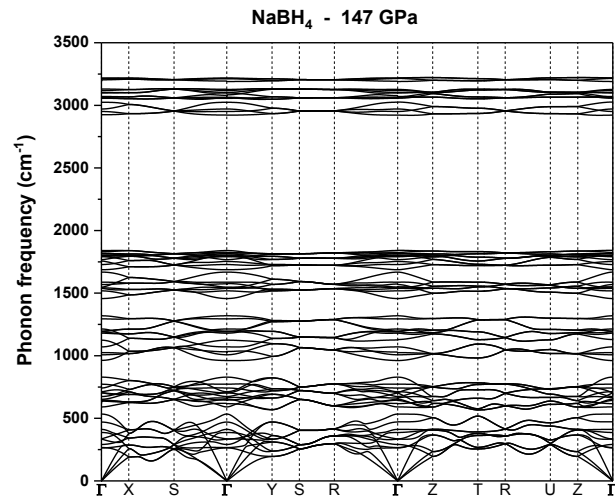


Figure S4 : Phonon band structure of *Pnma* NaBH₄ at 147 GPa.

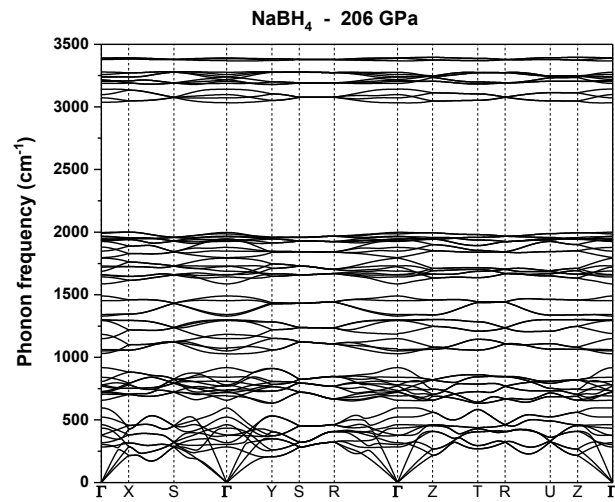


Figure S5 : Phonon band structure of *Pnma* NaBH₄ at 206 GPa.

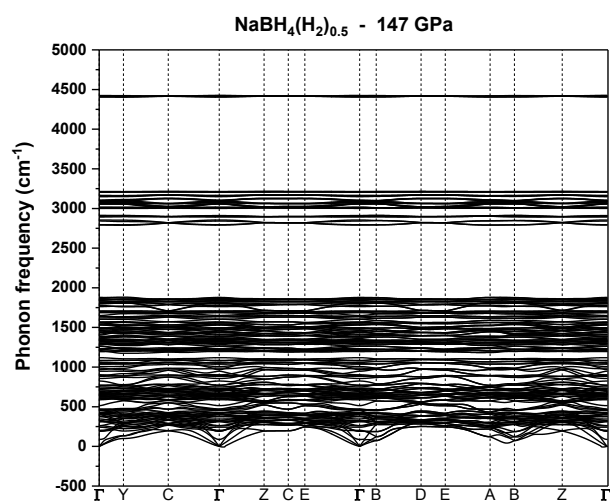


Figure S6 : Phonon band structure of the predicted NaBH₄(H₂)_{0.5} at 147 GPa.

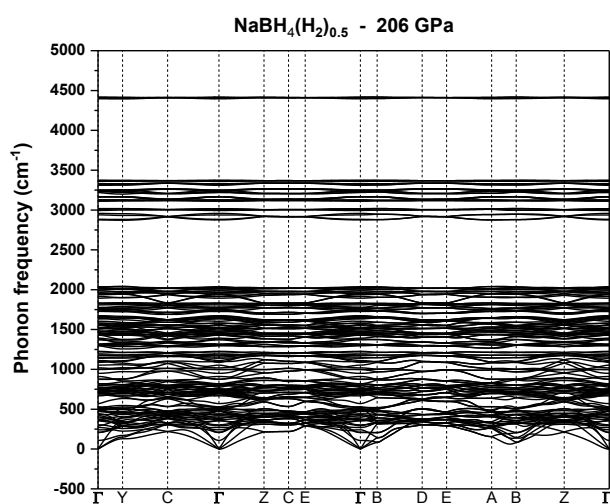


Figure S7 : Phonon band structure of the predicted NaBH₄(H₂)_{0.5} at 206 GPa.

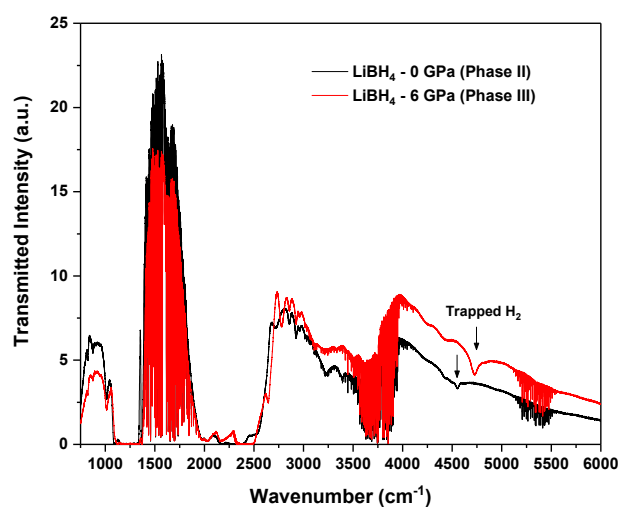


Figure S8 : IR transmission spectra of LiBH₄ before and after the phase transition II/III.

CIF file of *Pnma* NaBH₄ at 206 GPa (FINDSYM [169])

CIF file created by FINDSYM, version 5.1.0

data_findsym-output

_audit_creation_method FINDSYM

_cell_length_a 5.40605

_cell_length_b 3.27954

_cell_length_c 4.23353

_cell_angle_alpha 90.0000

_cell_angle_beta 90.0000

_cell_angle_gamma 90.0000

_symmetry_space_group_name_H-M "P 21/n 21/m 21/a"

_symmetry_Int_Tables_number 62

_space_group.reference_setting '062:-P 2ac 2n'

_space_group.transform_Pp_abc a,b,c;0,0,0

loop_

_space_group_symop_id

_space_group_symop_operation_xyz

1 x,y,z

2 x+1/2,-y+1/2,-z+1/2

3 -x,y+1/2,-z

4 -x+1/2,-y,z+1/2

5 -x,-y,-z

6 -x+1/2,y+1/2,z+1/2

7 x,-y+1/2,z

8 x+1/2,y,-z+1/2

loop_

_atom_site_label

_atom_site_type_symbol

_atom_site_symmetry_multiplicity

_atom_site_Wyckoff_label

_atom_site_fract_x

_atom_site_fract_y

_atom_site_fract_z

_atom_site_occupancy

Na1 Na 4 c 0.83379 0.25000 0.79722 1.00000

B1 B 4 c 0.41871 0.25000 0.19985 1.00000

H1	H	4 c	0.58850	0.25000	0.05307	1.00000
H2	H	4 c	0.23820	0.25000	0.07472	1.00000
H3	H	8 d	0.40806	0.51046	0.36350	1.00000

CIF file of metallic $C2/m$ NaBH₄ at 800 GPa (FINDSYM unique axis b [169])

CIF file created by FINDSYM, version 5.1.0

data_findsym-output

_audit_creation_method FINDSYM

_cell_length_a 4.26288

_cell_length_b 2.73968

_cell_length_c 3.79038

_cell_angle_alpha 90.0000

_cell_angle_beta 97.4605

_cell_angle_gamma 90.0000

_symmetry_space_group_name_H-M "C 1 2/m 1"

_symmetry_Int_Tables_number 12

_space_group.reference_setting '012:-C 2y'

_space_group.transform_Pp_abc a,b,c;0,0,0

loop_

_space_group_symop_id

_space_group_symop_operation_xyz

1 x,y,z

2 -x,y,-z

3 -x,-y,-z

4 x,-y,z

5 x+1/2,y+1/2,z

6 -x+1/2,y+1/2,-z

7 -x+1/2,-y+1/2,-z

8 x+1/2,-y+1/2,z

loop_

_atom_site_label

_atom_site_type_symbol

_atom_site_symmetry_multiplicity

_atom_site_Wyckoff_label

_atom_site_fract_x

_atom_site_fract_y

_atom_site_fract_z

```

_atom_site_occupancy
Na1 Na 4 i 0.66247 0.00000 0.41304 1.00000
B1 B 4 l 0.25787 0.00000 0.07995 1.00000
H1 H 2 a 0.00000 0.00000 0.00000 1.00000
H2 H 2 b 0.00000 0.50000 0.00000 1.00000
H3 H 4 i 0.02838 0.00000 0.33765 1.00000
H4 H 8 j 0.39296 0.27257 0.22842 1.00000

```

CIF file of $P2_1/c$ NaBH₄(H₂)_{0.5} at 206 GPa (FINDSYM unique axis b [169])

CIF file created by FINDSYM, version 5.1.0

```

data_findsym-output
_audit_creation_method FINDSYM

```

```

_cell_length_a      5.93287
_cell_length_b      3.18380
_cell_length_c      8.72013
_cell_angle_alpha   90.0000
_cell_angle_beta    99.3611
_cell_angle_gamma   90.0000

```

```

_symmetry_space_group_name_H-M "P 1 21/c 1"
_symmetry_Int_Tables_number 14
_space_group.reference_setting '014:-P 2ybc'
_space_group.transform_Pp_abc a,b,c;0,0,0

```

```

loop_
_space_group_symop_id
_space_group_symop_operation_xyz
1 x,y,z
2 -x,y+1/2,-z+1/2
3 -x,-y,-z
4 x,-y+1/2,z+1/2

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z

```

_atom_site_occupancy

Na1	Na	4 e	0.87115	0.74995	0.87377	1.00000
Na2	Na	4 e	0.35775	0.74993	0.88396	1.00000
B1	B	4 e	0.36748	0.75008	0.14151	1.00000
B2	B	4 e	-0.09160	0.75003	0.13689	1.00000
H1	H	4 e	0.62153	0.53508	0.78458	1.00000
H2	H	4 e	0.37846	0.46476	0.71542	1.00000
H3	H	4 e	0.74777	0.75008	0.18624	1.00000
H4	H	4 e	0.10841	-0.01877	-0.05640	1.00000
H5	H	4 e	0.89157	0.01874	0.55641	1.00000
H6	H	4 e	0.52234	0.75011	0.08778	1.00000
H7	H	4 e	0.20532	0.75006	0.05601	1.00000
H8	H	4 e	0.07049	0.74996	0.72626	1.00000
H9	H	4 e	0.35122	0.13628	0.02985	1.00000
H10	H	4 e	0.64873	0.86395	0.47003	1.00000

NOUVEAUX HYDRURES DE CHROME

SOUS PRESSION

I. INTRODUCTION

Le chrome n'est pas un métal considéré comme précieux, et pourtant il est l'un des éléments clés d'une famille de métaux les plus utilisés dans nos sociétés industrialisées : les aciers inoxydables. Ce nom est trompeur et même à l'opposé de la réalité du processus physique de protection de ces aciers contre la corrosion. En effet, ce sont les quelques 10% de chrome présents dans ces alliages qui s'oxydent et permettent la formation d'une couche passive de protection à la surface des produits inoxydables. Ses propriétés de protection contre la corrosion étaient déjà utilisées par les forgerons chinois au III^{ème} siècle avant Jésus-Christ pour protéger de l'usure du temps les armes des statues de l'armée impériale du mausolée de l'empereur Qin Shi Huang [170]. Cependant, son domaine d'application est bien plus vaste et l'on peut citer par exemple l'utilisation du chrome lors de la fabrication du verre pour lui donner une teinte verte et, plus spécifiquement, dans le milieu des hautes pressions, le dopage au chrome du corindon qui est crucial pour la fluorescence du rubis utilisé comme calibrant de pression. Le chrome est alors dans son état d'oxydation +3 qui est l'état le plus commun mais il existe un chrome hexavalent (Cr^{6+}) qui est très toxique pour les organismes vivants à cause de son fort pouvoir oxydant. Cet état d'oxydation +6 couplé à l'électronégativité plus élevée de l'hydrogène par rapport au chrome (2.1 pour l'hydrogène contre 1.6 pour le chrome) laisse imaginer que le chrome est un bon candidat pour se lier à l'hydrogène et former des hydrures riches en hydrogène qui pourraient a priori atteindre des rapports H:Cr de 6:1.

Le système chrome-hydrogène a déjà été bien étudié à pression ambiante. Dès 1926, une étude rapporte que cet élément formerait un hydrure de chrome de formule CrH_3 [171]. Même si cette affirmation n'a jamais été confirmée par la suite, le

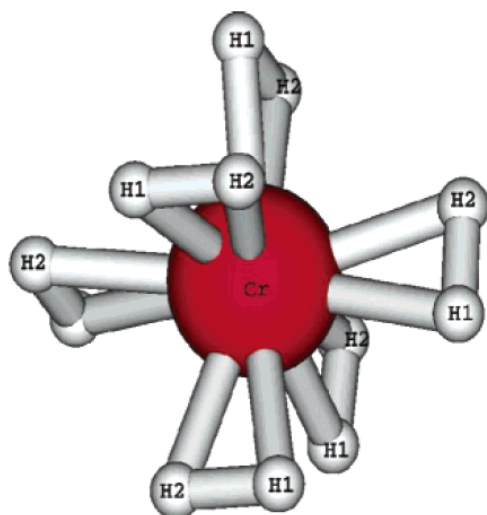


Figure 1 : Représentation d'une potentielle molécule de CrH_{12} (d'après [179])

chrome peut être chargé en hydrogène par électrodeposition cathodique pour former un hydrure de structure hexagonale compacte contenant un atome d'hydrogène pour un atome de chrome [172–175]. Il a par ailleurs été démontré qu'une sous-stœchiométrie $\text{CrH}_{1.7}$ était réalisable par ce procédé [172,176]. De plus, en faisant varier la température du bain d'électrodeposition, une forme allotropique cubique faces centrées de CrH peut être synthétisée [172,173]. Cependant, aucune étude en matière condensée n'a rapporté la synthèse de stœchiométries plus élevées. Seules des expériences de condensation de vapeur de chrome et d'hydrogène dans différentes matrices de gaz à basse température (~ 5 K) ont pu détecter des molécules ou des complexes riches en hydrogène comme par exemple $(\text{H}_2)\text{CrH}_2$ [177,178]. Une étude théorique de DFT laisse même envisager l'existence de molécules de CrH_{12} où le chrome est lié à six molécules d' H_2 [179]. Si le chrome solide ne forme pas de telles stœchiométries avec l'hydrogène à la pression atmosphérique, augmenter la pression sur ce système semble être prometteur au vu des résultats expérimentaux présentés en introduction générale, qui tendent à montrer une plus grande dissolution de l'hydrogène dans les métaux sous pression.

Si l'hydrure de chrome CrH obtenu par voie électrochimique est connu depuis plus d'un siècle, il faut attendre 1972 pour que sa première synthèse sous pression à partir de chrome solide et d'hydrogène à 1 GPa soit réalisée [180–182]. La structure du CrH obtenue sous pression est identique à celle obtenue à pression ambiante et cette phase peut donc être ramenée à la pression atmosphérique. Il faudra attendre 30 ans pour qu'une synthèse similaire et une étude en température plus détaillée retrouve l'allotrope *fcc* de CrH qui apparaît par un chauffage sous pression au-delà de 800°C [183]. Le diagramme basse pression du système chrome-hydrogène établi par cette étude de Fukai et al. en 2002 est reproduit en Figure 2. Ce diagramme est largement incomplet en pression et l'étude présentée dans ce chapitre a pour but de le compléter.

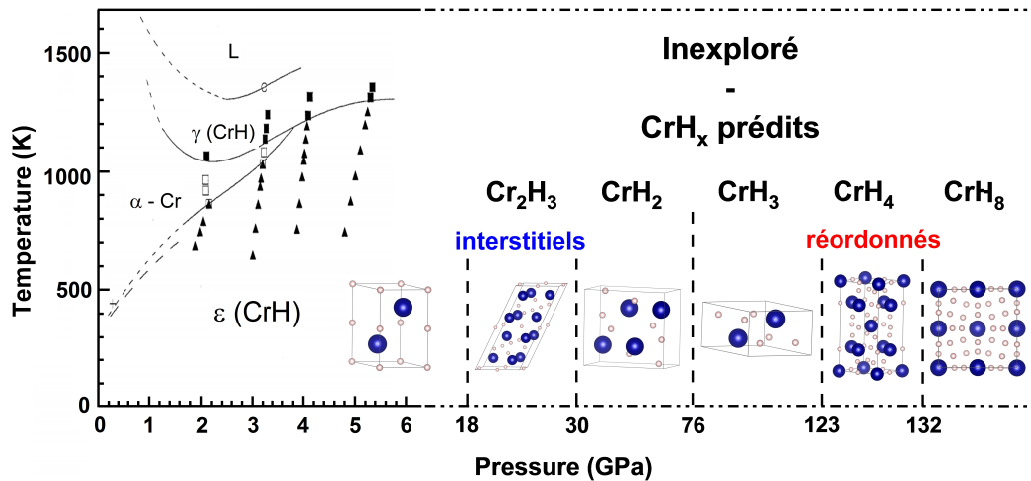


Figure 2 : Diagramme PT du système Cr-H établi à basse pression par Fukai et al. [183] et complété par les structures prédites en DFT par Yu et al. [33].

Suite à la découverte d'une supraconductivité à 200 K dans le système soufre/hydrogène [31], de nombreuses études numériques par DFT ont eu pour but de rechercher de nouveaux hydrures supraconducteurs stabilisés par la pression. C'est dans cette optique qu'une étude théorique de Yu et al. a remis le système chrome/hydrogène au premier plan. En effet, grâce à leur programme de recherche aléatoire de structures, les auteurs affirment que plus de cinq nouveaux hydrures de chrome devraient apparaître lorsque l'on porte le système chrome/hydrogène jusqu'à des pressions de 1.5 Mbars. Ces nouveaux hydrures prédits sont représentés en Figure 2 avec leurs domaines de stabilité respectifs. Comme attendu, la stœchiométrie en hydrogène de ces hydrures augmente avec la pression pour atteindre un rapport H:Cr de 1:8 au-delà de 132 GPa [33]. Cependant, deux mécanismes différents sont à l'œuvre. A des pressions inférieures à 18 GPa, c'est bien la structure à pression atmosphérique, ϵ -CrH, qui est prédite stable. Les atomes de chrome s'arrangent alors dans une structure *hcp* idéale et les atomes d'hydrogène remplissent entièrement les sites octaédriques de cette structure. A des pressions plus élevées, l'hydrogène commence à remplir les sites tétraédriques vacants pour former Cr_2H_3 puis CrH_2 à respectivement 18 et 30 GPa selon ces calculs. Cette augmentation de l'hydrogène dissous dans la cellule entraîne un léger déplacement des atomes de leur position idéale, ce qui brise à proprement parler la symétrie hexagonale mais, à ces déplacements près, le réseau métallique reste globalement très proche d'une structure *hcp*. Nous sommes donc en présence de ce que l'on appelle des hydrures interstitiels. Cependant, à partir de 76 GPa, un hydrure de formule brute CrH_3 devrait se former non pas en remplissant entièrement les sites tétraédriques restant mais par une réorganisation complète du réseau métallique et des atomes d'hydrogène déjà présents à l'intérieur de la maille de chrome. Il en est de même, plus haut en pression, pour passer de CrH_3 à CrH_4 et de CrH_4 à CrH_8 qui sont ainsi des hydrures que nous appellerons « réordonnés » ou encore « réorganisationnels ».

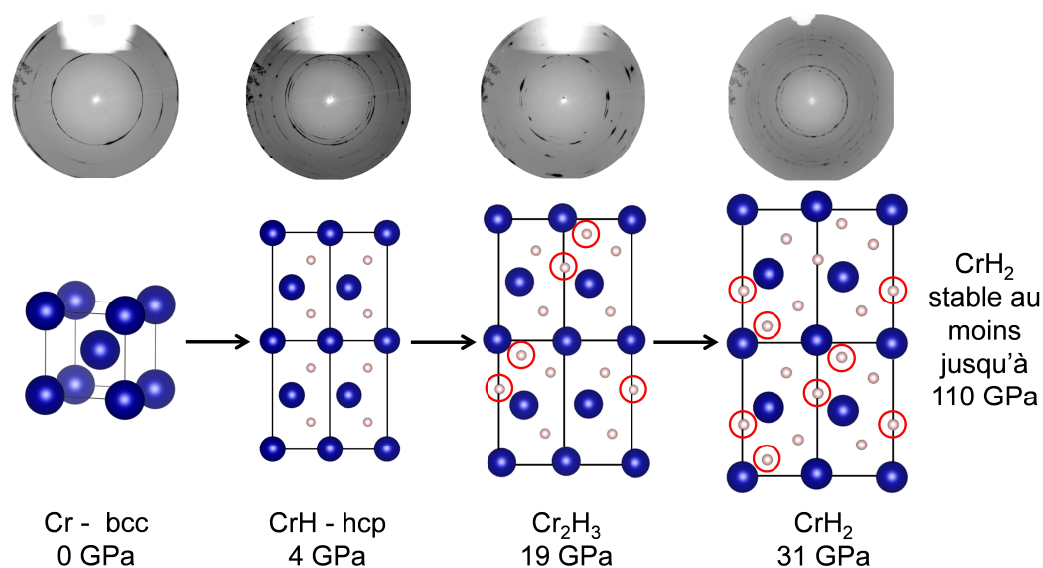


Figure 3 : Représentation des mailles cristallines des différents hydrures interstitiels synthétisés sous pression. Les quatre pseudo-cellules d'une maille hexagonale sont regardées selon leur axe b et l'hydrogène supplémentaire inséré à chaque hydruration est indiqué par des cercles rouges. Les plaques images correspondantes sont également présentées en tant qu'aperçus de la qualité de la poudre obtenue après chauffage.

Expérimentalement, notre étude a montré que seuls les hydrures interstitiels CrH , Cr_2H_3 et CrH_2 se forment sous pression. La structure de ces composés de chrome correspond à celle prédite par Yu et al. pour ces deux hydrures. La Figure 3 met en évidence, pour les hydrures CrH , Cr_2H_3 et CrH_2 , la localisation des nouveaux atomes d'hydrogène insérés dans la maille hexagonale. Il est à noter que dans le cas des hydrures interstitiels de chrome à température ambiante, les barrières cinétiques sont prépondérantes et il est nécessaire de chauffer légèrement l'échantillon ($T < 800^\circ\text{C}$) pour obtenir des hydrures interstitiels purs sans mélange avec les phases de stœchiométrie plus faible. Cependant, malgré l'utilisation de laser YAG, pour chauffer l'échantillon à plus de 1500°C et passer d'éventuelles barrières cinétiques et/ou de potentiel, l'hydrure CrH_2 reste le plus stable et ce jusqu'à 120 GPa. Pour tenter d'expliquer pourquoi les hydrures interstitiels ont été correctement prédits mais pas l'hydrure réordonné CrH_3 , plusieurs hypothèses peuvent être soulevées tant du point de vue expérimental que du point de vue des simulations.

Tout d'abord, la formation des hydrures interstitiels se réalise en 2 étapes principales : les molécules d'hydrogène se dissocient en surface puis les atomes d'hydrogène diffusent à l'intérieur de la maille cristalline ce qui engendre un léger déplacement des atomes de chrome. On peut raisonnablement penser que ces étapes ne requièrent que peu d'énergie comparées à la formation d'un hydrure réorganisationnel où la position des atomes de chrome est complètement modifiée et où la stœchiométrie en hydrogène est bien supérieure à sa limite de dissolution. De là provient une première hypothèse : les barrières de potentiel sont importantes

pour la formation de CrH_3 et le chauffage réalisé expérimentalement n'a pas été suffisant pour faire transiter l'échantillon. Une deuxième cause expérimentale peut être invoquée. Le chauffage et les hautes pressions ($P > 50$ GPa) ayant tendance à favoriser grandement la diffusion de l'hydrogène dans le joint, il se pourrait que l'hydrogène n'ait pas été présent en quantité suffisante dans la cavité expérimentale. En effet, l'échantillon de chrome ayant tendance à s'étaler dans la cavité lors du chauffage, il est devenu rapidement très difficile de vérifier par une visualisation optique en transmission la quantité d'hydrogène restant à disposition pour une réaction avec le chrome. Or, en se référant à l'enveloppe convexe du système $\text{Cr}+\text{H}_2$ calculé par Yu et al. (une version sans énergie de point zéro recalculée lors de ce travail de thèse est présenté en Figure 4(b)), si le ratio $\text{H}/(\text{Cr}+\text{H})$ dans la cavité expérimentale est inférieur à 0.75 à 80 GPa, l'hydrure CrH_2 sera synthétisé à la place de CrH_3 qui aurait dû apparaître dans des conditions d'excès d'hydrogène.

D'un point de vue plus numérique, nous avons calculé les équations d'état de ces hydrures. Ces calculs, réalisés en GGA-PBE dans le formalisme PAW et également en utilisant des pseudopotentiels à norme conservée (ONCVSP [92]), ne reproduisent pas correctement les équations d'état expérimentales. Les volumes sont sous-évalués avec une erreur qui peut aller jusqu'à 5% sur le volume à pression ambiante (cas de CrH). Ce résultat est d'autant plus étonnant qu'il est plutôt commun que la fonctionnelle GGA-PBE surestime les volumes des structures métalliques [58]. De plus, pour les hydrures de chrome, la compressibilité à l'ambiante et son comportement en pression sont mal décrits par les simulations. Rien que pour le chrome pur non-hydruré le module d'élasticité isostatique à pression ambiante est surévalué ($K_{0,\text{exp}} = 200$ GPa contre $K_{0,\text{calc}} = 260$ GPa) mais cependant son évolution en pression est correctement calculée ($K'_{0,\text{exp}} = K'_{0,\text{calc}} = 4.3$). Dans le cas des hydrures à maille hexagonale de type *hcp* (CrH , Cr_2H_3 et CrH_2), à la fois le module d'élasticité isostatique et sa dérivée première sont mal reproduits par les calculs. Ces hydrures sont en réalité plus compressibles à pression ambiante et beaucoup moins compressibles lorsque la pression augmente ($K'_{0,\text{exp}}=5.2$, $K'_{0,\text{calc}}=4.5$ pour CrH_2). Augmenter la stœchiométrie en hydrogène ne modifie que légèrement la compressibilité de ces matériaux en fonction de la pression d'après les calculs ($K'_{0,\text{calc}}$ passe de 4.4 à 4.5 entre CrH et CrH_2), or ce n'est pas ce qui ressort des expériences ($K'_{0,\text{exp}}$ passe de 4.7 à 5.2 entre CrH et CrH_2). Cette mauvaise description de la compressibilité de ces hydrures peut-elle cependant expliquer l'absence expérimentale de la phase CrH_3 ? Si l'on raisonne uniquement sur le terme PV de l'enthalpie (hypothèse discutable mais qui simplifie les choses), le volume de CrH_2 étant calculé plus faible que celui trouvé expérimentalement ($V_{\text{exp}}=1.017 \cdot V_{\text{calc}}$ à 100 GPa), CrH_2 est dans la réalité encore plus déstabilisé par rapport à CrH_3 , sauf si la sous-estimation du volume de CrH_3 par les calculs est encore plus importante que pour CrH_2 , ce qui est possible mais tout de même moyennement probable. L'hypothèse la plus vraisemblable reste celle d'une différence d'entropie entre CrH_3 et $\text{CrH}_2+0.5\text{H}_2$ défavorable, à 300K, à la formation de CrH_3 . En effet, les calculs étant réalisés à 0 K, les pressions de transition sont dé-

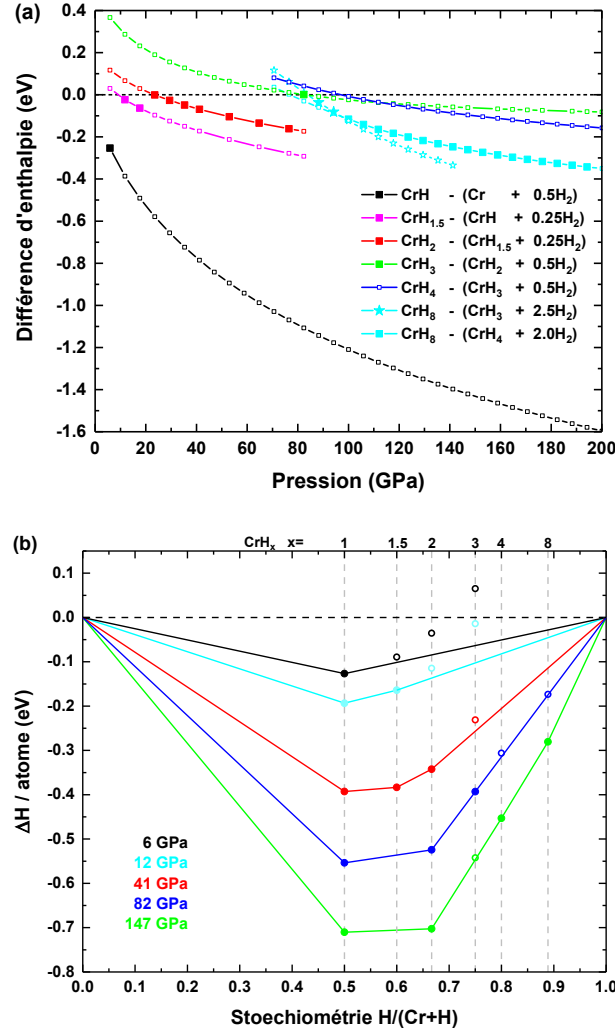


Figure 4 : (a) Stabilité de chaque nouvel hydru de chrome vis-à-vis de sa décomposition en l'hydru de plus faible teneur en hydrogène le plus stable sur le domaine de pression considéré. Les symboles pleins représentent le domaine de stabilité de chaque nouvelle stœchiométrie. Les enthalpies sont données par atome de chrome. (b) Enveloppes convexes calculées du système Cr + H₂ à différentes pressions. Les symboles pleins indiquent les structures faisant partie de l'enveloppe convexe. Aucune énergie de point zéro n'est prise en compte dans ces deux figures.

terminées à partir d'une comparaison d'enthalpie, alors que, les expériences se déroulant à température ambiante, la comparaison doit être réalisée sur les enthalpies libres. Pour que CrH₃ soit déstabilisé par rapport à CrH₂, on doit avoir à la pression considérée:

$$\Delta G = G_{CrH_3} - G_{CrH_2} - \frac{1}{2} G_{H_2} > 0$$

$$\Leftrightarrow H_{CrH_3} - H_{CrH_2} - \frac{1}{2} H_{H_2} > TS_{CrH_3} - TS_{CrH_2} - \frac{1}{2} TS_{H_2}$$

$$\Leftrightarrow \Delta H > T\Delta S$$

A 100 GPa, $\Delta H = -24$ meV par atomes de chrome d'après nos calculs, ainsi, à 300 K, il suffirait que l'entropie de CrH_3 soit inférieure de $0.08 \text{ meV.K}^{-1}/\text{Cr}$ à celle du système $\text{CrH}_2 + 0.5 \text{ H}_2$ pour que CrH_3 soit déstabilisé. Par conséquent, comme déjà indiqué par Zaleski-Ejgierd et al. pour les hydrures de tungstène sous pression [184], la formation d'un hydrure à forte stœchiométrie en hydrogène a de fortes chances d'être favorisée à basse température d'un point de vue purement entropique. Cependant, le chauffage apparaît également nécessaire pour passer les barrières de potentiel, ce qui peut rendre la recherche des bonnes conditions PT pour la synthèse d'un hydrure donné très délicate.

La question qui reste en suspens est celle de savoir si les hydrures de plus hautes stœchiométries CrH_4 et CrH_8 apparaîtront expérimentalement à une pression plus élevée que 120 GPa. Comme on peut le voir en Figure 4(a), la différence d'enthalpie de CrH_4 , par rapport à $\text{CrH}_3 + 0.5\text{H}_2$, reste inférieure à 200 meV/Cr sur toute la plage de pression calculées ce qui n'est pas de bon augure. Seule la différence d'enthalpie de CrH_8 par rapport à $\text{CrH}_4 + 2\text{H}_2$ dépasse les 200 meV/Cr au-delà de 120 GPa. Cependant, comme l'ont montré Yu et al. [33], la prise en compte des énergies de point zéro déstabilise cette structure de plus de 50 GPa, ce qui obligera probablement à monter expérimentalement dans des domaines de pression difficiles d'accès lors d'une expérience du type chauffage laser d'un échantillon dans de l'hydrogène ($P > 160$ GPa).

II. ARTICLE :

Synthesis of novel bulk chromium hydrides under pressure up to 120 GPa.

Cet article présente la synthèse, la caractérisation structurale et la simulation par DFT des hydrures CrH , Cr_2H_3 et CrH_3 . L'absence expérimentale de CrH_3 est également discutée. Cet article a été soumis à *Physical Review B*.

Synthesis of novel bulk chromium hydrides under pressure up to 120 GPa

Adrien Marizy, Bastien Guigue, Grégory Geneste, and Paul Loubeyre*
CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

Gaston Garbarino
ESRF, 6 Rue Jules Horowitz BP220, F-38043 Grenoble Cedex, France
(Dated: January 19, 2018)

Stable compounds in the Cr-H system have been investigated by a direct reaction of chromium and hydrogen up to 120 GPa in a laser-heated diamond anvil cell using synchrotron X-ray diffraction. The sequence of hydrides CrH, Cr₂H₃ and CrH₂ has been observed by increasing pressure, confirming the rule of thumb that hydrogen solubility in metals should drastically increase under pressure. The known ϵ -hcp-CrH hydride is formed above 3 GPa. A Cr₂H₃ hydride with a $C2/m$ structure appears spontaneously above 19 GPa, as a result of the filling of the tetrahedral sites of ϵ -CrH. YAG laser heating helps dissolve more hydrogen inside the hcp chromium structure to synthesize a CrH₂ compound with a $Pnma$ structure from 30 GPa on. The formation pressures and structures of these chromium interstitial hydrides are in very good agreement with DFT calculations. However, despite multiple heating attempts up to 100 GPa, no evidence of the stability of the predicted CrH₃ compound could be found. A possible explanation is proposed.

INTRODUCTION

Over the past decade, many calculations have revealed unique chemical combinations of hydrogen with metals at high pressure. Indeed, most elements have been predicted to form unconventionally high stoichiometries with hydrogen under pressure in the 100 GPa range [1–3]. These novel forms of polyhydrides hold great promise as a class of potential room-temperature superconductors [3, 4]. Up to now, however, few experiments have been performed to test the large corpus of predictions available in the literature. Yet, some remarkable results have already been found such as superconductivity in compressed hydrogen sulfide at a T_C of 203 K at 150 GPa, usually explained by the formation of H₃S [5] or an unprecedented hydrogen content increase in iron with new FeH, FeH₂, FeH₃ and FeH₅ hydrides whose structures are built with atomic hydrogen [6, 7]. However, the experimental picture disclosed is not entirely clear and some points still need to be elucidated. Indeed, the interpretation of the superconductive phase in compressed H₂S has recently been challenged [8, 9] and the variety of the high hydrogen stoichiometries predicted for tungsten hydrides has not been found, as tungsten only forms the WH monohydride with hydrogen under pressure [10]. Besides, an unpredicted disproportionation reaction has been observed in BeH₂ under pressure [11]. In this context, it is important to acquire more experimental data to assess the reliability of *ab initio* predictions. This is a necessary step to find an ideal room-temperature superconductive hydride by a material design approach.

This study investigates the formation of polyhydrides in the dense chromium-hydrogen system under pressure. Among transition d-metals, chromium seems to be a good candidate to observe hydrides with various stoichiometries under pressure. Indeed, many hydrogen atoms can

be bound to a chromium atom, as molecular complexes up to (H₂)CrH₂ have already been detected through the condensation of chromium vapours in solid gas matrices at a few K [12, 13] and a DFT study even predicts the existence of molecules with stoichiometries up to CrH₁₂ [14]. Thus, we can hope that high hydrogen stoichiometries are reachable in the solid state with the help of very high pressure. As early as 1926, chromium has been reported to form hydrides with up to three hydrogen atoms for one chromium atom [15]. This claim has not been confirmed in later experiments but solid bulk layers of CrH (and possibly also of CrH_{1.7}) have been synthesized electrochemically [16–19]. Their structure is either hcp or fcc , depending on the condition of cathodic electrodeposition [17, 20]. In 1998, a study put these two types of electrodeposited chromium hydrides in a high pressure apparatus and measured their equation of state up to 40 GPa [21]. The first synthesis of the hcp ϵ -CrH (perfect anti-NiAs-type) hydride from bulk chromium and hydrogen and its study up to 1.6 GPa was performed by Baranowski in 1972 [22, 23], followed by Ponyatovsky in 1976 [24]. Then, one had to wait until 2002 for this type of synthesis to be tried again. The stability of hcp CrH was studied versus temperature ($T > 500$ K) and pressure up to 6 GPa [25]. A phase transition toward the fcc γ -phase was found when the temperature was increased. Like most monohydrides of transition metals, CrH is an interstitial hydride with H atoms occupying the octahedral sites of the hcp chromium lattice. Nevertheless, the P-T phase diagram of the chromium-hydrogen system remains unexplored at higher pressure. A recent theoretical paper by Yu *et al.* has predicted that new CrH_{*x*} hydrides would form under pressure and give rise not only to interstitial hydrides but also to new compounds in which hydrogen acts as a bridging atom between chromium atoms [26]. More than five new sta-

ble stoichiometries have been predicted, the highest stoichiometry calculated being CrH_8 from 130 GPa. Moreover, CrH and CrH_3 have been calculated to be superconductive at around 10 K and 40 K respectively at 0 GPa and 80 GPa.

We report below the formation of two novel bulk chromium hydrides, Cr_2H_3 and CrH_2 , by direct reaction of Cr and H in a diamond anvil cell. These are two interstitial hydrides. However, the formation of the predicted CrH_3 compound was not observed in its supposed stability pressure range. Some *ab initio* calculation results will also be presented to account for this puzzling experimental observation.

METHODS

The chromium samples were loaded in a diamond anvil cell with culets of 400 μm (run 1), 300 μm (run 2) and 150 μm (run 3) under a hydrogen pressure of 1400 bars. The rhenium gasket was covered by 100 nm of gold to limit hydrogen diffusion. A gold marble was loaded next to the sample and the pressure was measured with the equation of state of gold as defined in [27]. The diffraction patterns were collected thanks to a MARCCD detector at the ID27 beamline at the ESRF with a wavelength of 0.3738 Å. The sample was heated by a YAG laser at different pressures reported in Figure 1. Three types of laser heating sessions have been applied: a low-temperature one ($T < 800$ K), a mid-temperature one ($800 \text{ K} < T < 1200$ K) and a high-temperature one ($1200 \text{ K} < T < 1500$ K). The temperatures are just a rough visual estimation made from the colour of the thermionic emission observed. Indeed, we did not measure it due to the difficulty of heating just enough but not too long in order to obtain a powder that is not too texturized, which would have prevented us from performing Rietveld refinements later on. The pressure was decreased down to ambient pressure in the second run. The DIOPTAS software [28] and the FULLPROF package [29] were used to analyse the recorded data. Ground state DFT calculations have been performed with the ABINIT code [30] using Optimized Norm-Conserving Vanderbilt Pseudopotentials (ONCVPSP) [31]. The generalized gradient approximation in the Perdew-Burke-Ernzerhof form (GGA-PBE) [32] was employed. The lattice parameters and the atomic positions of Cr, CrH , Cr_2H_3 , CrH_2 , CrH_3 , CrH_4 and CrH_8 were optimized as a function of hydrostatic pressure. A k-point grid of 40x40x40 for Cr; 40x40x25 for CrH ; 15x40x25 for Cr_2H_3 ; 25x40x25 for CrH_2 ; 30x30x40 for CrH_3 ; 30x30x15 for CrH_4 and 25x25x30 for CrH_8 was used along with a plane-wave cut-off of 50 Ha (convergence tests with a plane-wave cut-off of 60 Ha were performed in selected cases, providing identical formations enthalpies with differences much smaller than 1 meV/atom). No magnetism was taken into account as

Yu *et al.* demonstrated that it had no influence [26].

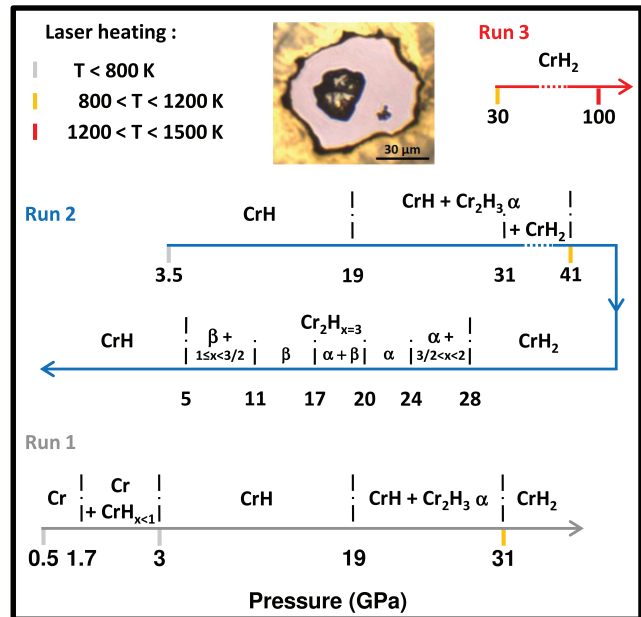


FIG. 1. Schematic representation of the different experimental runs and of the pressure stability range of each chromium hydride.

RESULTS

Several new chromium hydrides have been found during the three experiments. Figure 1 shows the different pressure ranges in which the new hydrided phases were seen.

Compression

First of all, chromium loaded with hydrogen did not spontaneously form the well-known hexagonal close-packed ϵ -CrH, even after a few days (one week at the most) spent in the hydrogen medium at pressures inferior to 1 GPa. No volume difference greater than the experimental errors has been noticed between *bcc* chromium in a helium medium and chromium in a hydrogen pressure-transmitter medium which is in agreement with the calculated solubility of hydrogen in chromium: $x \sim 2.10^{-5}$ at 500 K and 1 GPa [33]. As can be seen in Figure 1, from 1.7 GPa on, small *hcp* peaks appear along with the main peaks of *bcc* chromium. To overcome the kinetic barrier, the sample was laser-heated at 3 GPa, with a laser power of about 10 W, until it was completely transformed.

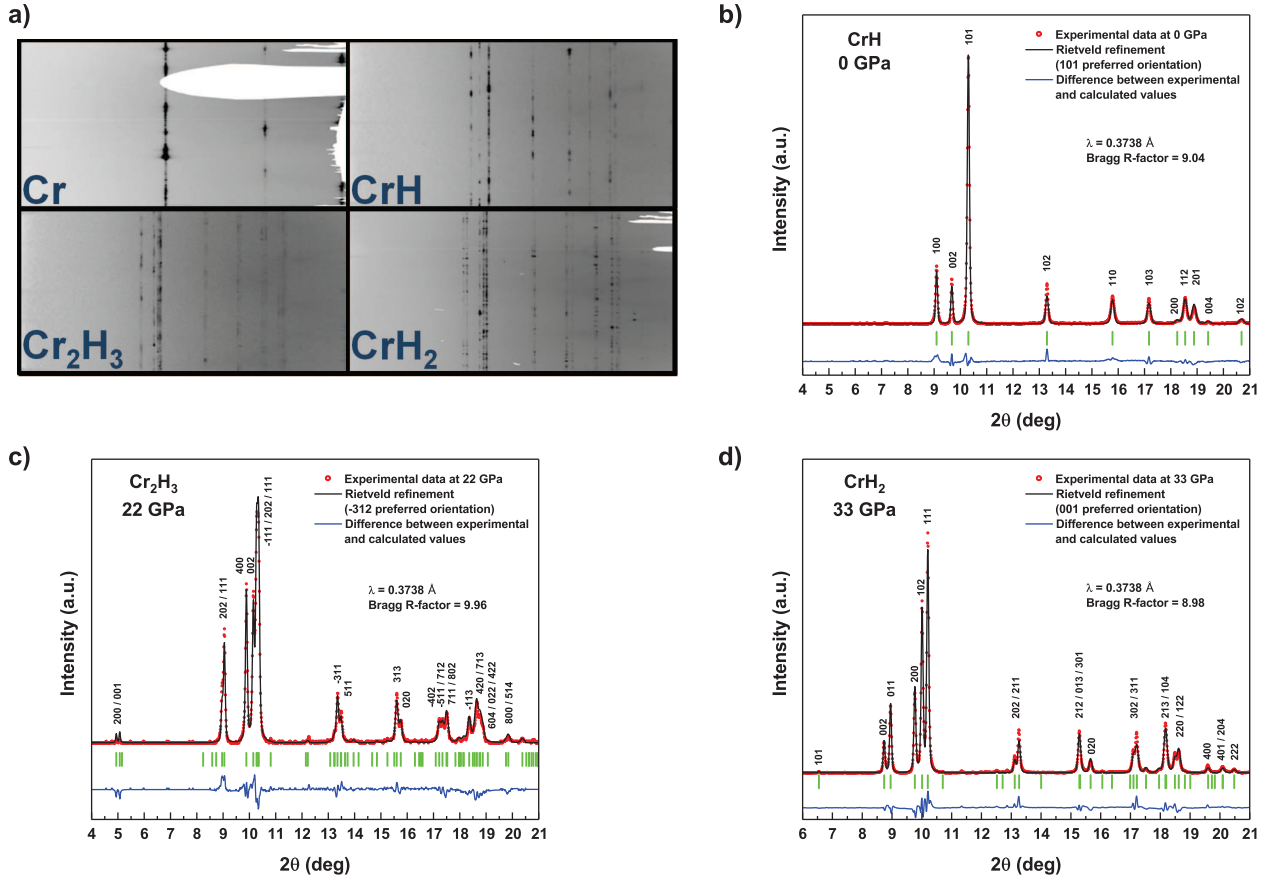


FIG. 2. (a) Unrolled recorded XRD image for each hydrogen stoichiometry. (b) Rietveld refinement of CrH after complete pressure release ($P6_3/mmc$, $a=b=2.722$ Å, $c=4.433$ Å with Cr atoms in position 2c, (101) as preferred orientation). (c) Rietveld refinement of Cr₂H₃ at 22 GPa on pressure release ($C2/m$, $a=9.828$ Å, $b=2.727$ Å, $c=4.787$ Å, $\beta=61.99^\circ$ with Cr atoms in position 4i ((0.883, 0, 0.266) and (0.379, 0, 0.795)), (-312) as preferred orientation). (d) Rietveld refinement of CrH₂ at 33 GPa ($Pnma$, $a=4.391$ Å, $b=2.744$ Å, $c=4.909$ Å with Cr atoms in position 4c (0.259, 0.75, 0.590), (110) as preferred orientation).

If the sample was heated at 0.5 GPa, the CrH phase did not appear but a single crystal of chromium. Indeed, ϵ -CrH is not stable at a temperature superior to 500 K at this pressure according to the already published data on the Cr-H sytem [25]. The heating process was limited to a temperature inferior to 800 K to stay in the stability domain of the ϵ -CrH phase and not to decompose or form the fcc α -CrH phase, as the first predicted hydrides are produced by the filling of the interstitial sites of the ϵ -CrH structure. The quenched CrH phase after laser heating has a volume that is slightly higher than the CrH phase formed by the sole pressure increase before heating, which leads us to think that this CrH was not stoichiometric. As the pressure increased, a new phase appeared at 19 GPa. The diffraction pattern can be interpreted in terms of a mixture of CrH and of the predicted Cr₂H₃. At around 30 GPa, if moderate (800 K < T < 1200 K) heating was applied to the sample, hydrogen dissolved even more inside the metal lattice and the ratio H:Cr=2:1 was reached. If no laser heating is

applied, a kinetic barrier prevents the sample from being uniformly hydrided and from 31 GPa on, the diffraction pattern is interpreted as a mixture between three phases: CrH, Cr₂H₃ and CrH₂. Another pressure increase during a third run up to 120 GPa did not show any sign of the spontaneous apparition of a new phase. At 100 GPa, we tried to laser-heat the sample at low, mid and then high temperature. The CrH₂ phase seems to be the most stable at room temperature and above.

Figure 2a shows four selected image plates for each new phase. As can be seen, it is difficult to obtain a non-texturized powder after laser heating. An excessively long heating process would generate a highly-oriented powder and an excessively short one is not sufficient to hydride all the sample uniformly. There is a competitive process between the laser heating and the hydration process which tends to powderize the sample. Nevertheless, in the second run, before decreasing the pressure, a CrH₂ powder with a quality sufficient to perform a Rietveld refinement was obtained. The Rietveld re-

finement curves are presented for CrH, Cr₂H₃ and CrH₂ phases in Figure 2b, Figure 2c and Figure 2d respectively. The structures of the two newly discovered chromium hydrides correspond to the ones predicted by Yu *et al.* [26] based on the chromium lattice. The hydrogen atoms positions are not reachable by X-ray diffraction, and one has to consider that the calculations are right if the positions of the metal atoms correspond to the ones calculated.

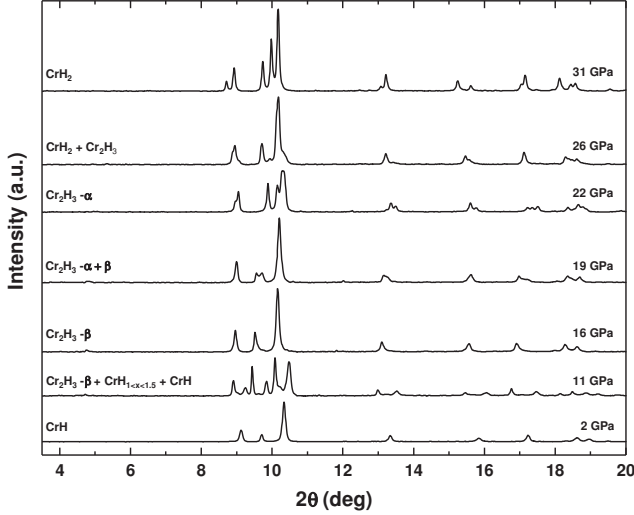


FIG. 3. Diffraction pattern during decompression of the second run with their corresponding chromium hydride phases. $\lambda=0.3738$ Å.

Decompression

In the second run, the pressure was released from 40 GPa down to the ambient pressure. Figure 3 presents the key diffraction patterns during the pressure release. The CrH₂ hydride starts to release its hydrogen at 28 GPa. Indeed, at 25 GPa, the diffraction pattern indicates a mixture of Cr₂H₃ with CrH₂ but with a volume of CrH₂ somewhere between stoichiometric Cr₂H₃ and stoichiometric CrH₂, as can be seen in Figure 4. This volume drop is mainly due to a decrease in the *c* axis of the *Pnma* structure. Between 24 and 20 GPa, the Cr₂H₃ phase predicted by Yu *et al.* is pure but with further pressure release, a new structure starts to emerge. The transition is clearly seen in Figure 3 at 19 GPa where a new peak at 9.6° forms a doublet with the (400) reflection of Cr₂H₃, the two other main peaks are then superimposed with the main peak of Cr₂H₃ at 9° and 10°. From 16 GPa on, this structure becomes largely predominant and tends to produce a diffraction pattern similar to a *hcp* lattice. Based on this assumption of a *hcp* cell, the volume was determined to be much greater than the CrH one at the same pressure (14.9 Å³ vs 13.2 Å³). As can be seen in Figure 4, this volume is even slightly higher than the

volume of the previous Cr₂H₃ phase which shows that no hydrogen has desorbed. Hence it seems that there are two different phases of Cr₂H₃, the one which appears spontaneously with the pressure increase at 19 GPa and which was predicted by Yu *et al.*, hereafter referred to as α -Cr₂H₃ and another one found during the decompression process and appearing under 19 GPa, hereafter referred to as β -Cr₂H₃. Besides, the cell of the β phase is nearly hexagonal, the position of the chromium atoms are slightly shifted from the ideal position of the *hcp* structure as indicated by the presence of a small peak near 5°. This peak is present in the α structure but its position in the β phase is slightly shifted toward a lower angle ($\sim 0.05^\circ$ difference in 2θ). This new structure is probably due to a new arrangement of the hydrogen atoms. In the α phase, the structure is composed of the repetition of four alternating cells of Cr₂H_{2.5} and Cr₂H_{3.5}. This new arrangement probably tends to simplify this scheme by reducing the structure to the repetition of a single cell (as in CrH), loaded with hydrogen at a stoichiometry of Cr₂H₃. After further decompression at 11 GPa, a mixture of three hydrides appears with the β -phase of Cr₂H₃ and two ideal *hcp* phases with two different volumes: one volume falls on the CrH equation of state and the another one is situated between the volume of the β -Cr₂H₃ and of the volume of CrH, probably indicating an intermediate stoichiometry during the desorption process of β -Cr₂H₃ into CrH. Finally, at 4 GPa, the only hydride remaining is the CrH one which is metastable down to ambient pressure, as expected.

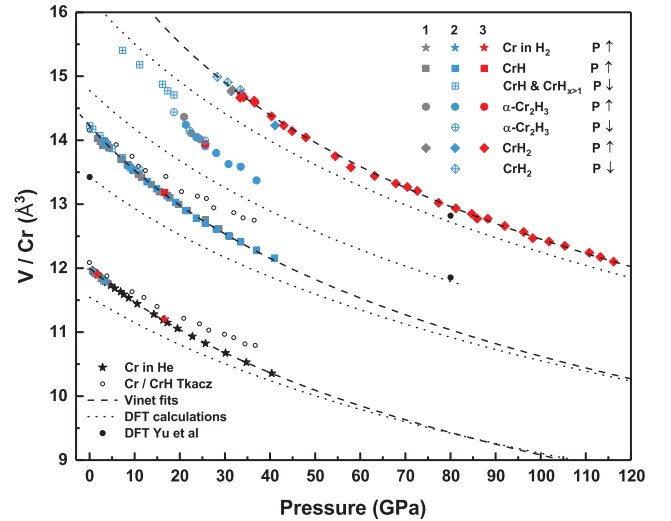


FIG. 4. Atomic volume as a function of pressure.

DISCUSSION

Volume expansion per hydrogen atoms

Cr_2H_3 and CrH_2 are formed by dissolving more hydrogen atoms inside the tetrahedral sites of the ϵ -CrH where the hydrogen atoms already fill the octahedral site of the *hcp* structure [20, 34]. Hence, the volume occupied by the hydrogen atoms inside each type of sites can be determined, as Figure 5 shows. The relative volume expansion per hydrogen atoms at 33 GPa (cf Table 1) dissolved is around $2.3 \text{ \AA}^3$ both for α - Cr_2H_3 and CrH_2 , if stoichiometric ϵ -CrH is taken as a reference. Indeed, the equation of state of pure chromium is not the right reference, as already pointed out by Fukai [35]. To be rigorous, one needs to take into account the volume difference already induced by the reorganization of the metallic framework during the formation of the *hcp* CrH hydride to obtain the correct value of volume expansion per type of site. At 0 GPa, the expansion for octahedral sites in CrH ($\sim 2.2 \text{ \AA}^3$) is in good agreement with what is commonly accepted for d-band metals: $2.2 \pm 0.3 \text{ \AA}^3$ for O-site occupancy and $2.9 \pm 0.3 \text{ \AA}^3$ for T-site occupancy (cf [35] page 107). Hence, due to the lack of data points at low pressure for CrH_2 , its volume at ambient pressure was set to the value minimizing the error but staying in the commonly accepted values for T-site occupancy.

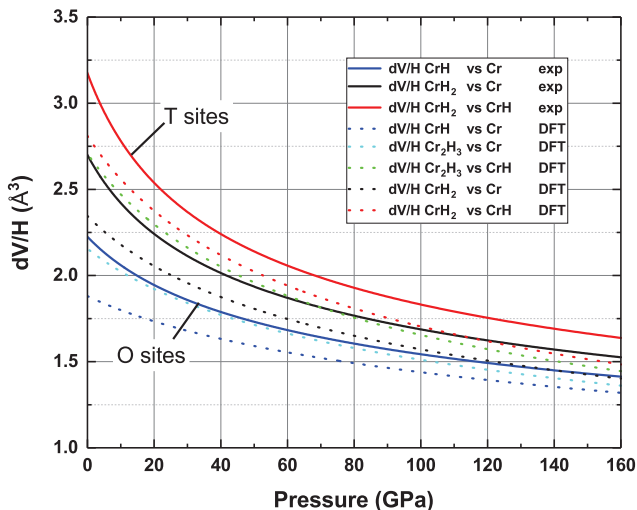


FIG. 5. Volume expansion per hydrogen atom for CrH, Cr_2H_3 and CrH_2 as a function of pressure.

This progressive filling of the unoccupied tetrahedral sites implies that the chromium atoms are slightly shifted from their ideal position. Nonetheless, this does not lead to a complete reorganization of the metallic framework, as is the case for example with the iron hydrides found under pressure [6, 7]. Other hydrides are formed only by the filling of the interstitial sites of a given metallic

structure such as palladium or rhodium hydrides [36, 37]. Thus, one must distinguish between two different mechanisms that occur under pressure to increase the hydrogen stoichiometry of a metal, and therefore two categories of hydrides can be identified. The “interstitial hydrides” which are the hydrides formed by dissolving hydrogen inside the interstitial sites of a structure (of the pure metal or of one of its hydrides) and the “reorganized hydrides” which are the hydrides that are stabilized thanks to a complete reconstructive transition of the metallic lattice. The case of chromium is very interesting, as the numerical study by Yu *et al.* [16] has predicted that *bcc* chromium under an excess of hydrogen should have formed both new interstitial hydrides and reorganized hydrides as the pressure increases.

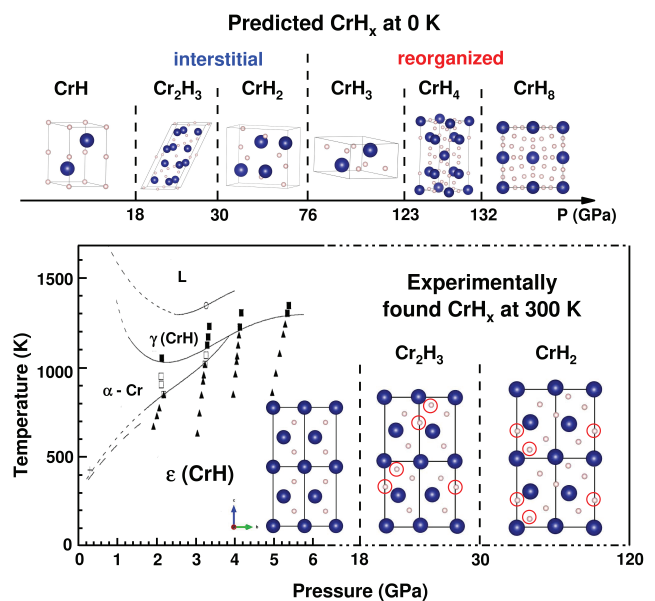


FIG. 6. New predicted chromium hydrides and their relative stability pressure ranges, as proposed in [26], compared to experimentally found chromium hydrides up to 120 GPa. The low pressure PT data on the two allotropes of CrH are from reference [25]. The experimental Cr_2H_3 and CrH_2 chromium hydrides are identical to the predicted ones. Their structures are represented with the nearly ideal *hcp* cell formed by chromium atoms (not the real cell of the structure) and red circles indicate the positions of the inserted hydrogen atoms inside the cell.

Comparison between experimental data and calculated ones

The relative stability range of each predicted chromium hydride is shown in Figure 6 along with the already known experimental data found in ref [25]. As can be seen in this figure, at room temperature, hydrogen is predicted to dissolve in the tetrahedral sites of the

reorganized ϵ -hcp CrH phase. A stoichiometry of CrH₂ is expected to be attained at 30 GPa, preceded by the formation of the intermediate compound Cr₂H₃ at 18 GPa. Those predictions have proved to be very accurate, as already mentioned. Nevertheless, higher hydrogen stoichiometries up to CrH₈ at 135 GPa are also expected to be stabilised thanks to a reorganisation of the metal lattice in their respective pressure range. In particular, according to those calculations, a CrH₃ hydride should have formed from 76 GPa on in our experiments. This was not the case. To try to account for this discrepancy, structural optimisation has been performed on Cr, CrH, Cr₂H₃ and CrH₂.

A comparison between the Vinet fits of the experimental equations of state of Cr, CrH and CrH₂ along with the ones calculated by the *ab initio* structural optimization of the three structures at different pressures can be found in Figure 4. A clear discrepancy between the experimental data and the calculated one appears. Indeed, the GGA-PBE used in these calculations underestimates the volume of each phase with an error between 4 to 6% of the volume at ambient pressure. The calculations have been made both with the norm-conserving method and with the PAW method with semi-core electrons and the results are identical. Besides, the calculated volumes are in good agreement with those calculated by Yu *et al.* [26] and the experimental V_0 found for Cr and CrH is in excellent agreement with the already published data, as can be seen in Table 1. In most cases, the GGA-PBE overestimates the volume of metals, as can be seen in the paper by Dewaele *et al.* [38]. In this paper, the only metal for which there is such an underestimation of the volume at ambient pressure is the *hcp* ϵ -phase of iron. The compressibility of each hydride is also not reproduced well by the calculations. Indeed as can be seen in Figure 4, in Figure 5 or in Table 1, the values of the calculated bulk modulus are overestimated compared to the experimental values and the prime derivative of the bulk modulus varies little which seems to contradict the experimental data. It appears that this error in the calculations on the compressibility behaviours of CrH and CrH₂ does not influence their relative stability. Nevertheless, it has to be noted that CrH₃ is not formed by the complete filling of the tetrahedral sites of the *hcp* structure but by a significant change in the lattice parameters of the *hcp* structure ($c/a = 0.7$) with hydrogen atoms in general position. Therefore, this chromium hydride is a reorganized hydride. Thus, one can expect a completely different compressibility behaviour for CrH₃.

Nevertheless, if only the PV factor is taken into consideration to account for the absence of CrH₃, the volume of CrH₂ being underestimated by the calculations, the volume of CrH₃ would also have to be underestimated in even greater measure. This is possible but unlikely. Diffusion of hydrogen into the gasket due to laser heating at 100 GPa could also have occurred, and therefore the

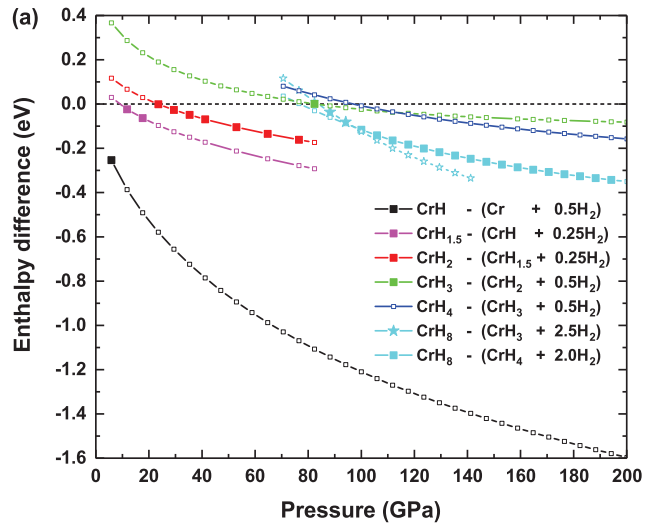


FIG. 7. Ground state enthalpies of formation of the CrH_x structures with respect to the previous most stable chromium hydride and pure hydrogen.

CrH₂ sample would no longer have been in an excess of hydrogen and this could have prevented CrH₃ from forming. Yet, another theoretical study made on tungsten hydrides had already failed to predict the results found in the experiments [10]. Indeed, WH₂, WH₄ and WH₆ had been calculated to be stable, but only *hcp* WH (in fact up to WH_{1.33} [39]) was found to be experimentally stable under pressure. In their paper, Zaleski-Ejgierd *et al.* already pointed out that the stability of the numerically found hydrides was based only on enthalpy difference considerations, which is valid only at 0 K. At 300 K, one has to take into account the Gibbs energy with the corresponding entropy changes. Although the precise estimation of the entropy of each phase is beyond our current capabilities, at least, the enthalpy difference for the reaction $\text{CrH}_2 + 1/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CrH}_3$ has been calculated in function of pressure, as can be seen in Figure 7. For CrH₃ to be disfavoured with respect to $\text{CrH}_2 + 0.5\text{H}_2$, ΔH must be superior to $T\Delta S$ for this reaction. Yet, at 100 GPa, ΔH is equal to -24 meV per chromium atom. Hence, although heating is a good way of overcoming large energy or kinetic barriers, in the meantime, the entropy difference at 1000 K could be significant enough to disfavour the synthesis of CrH₃. If this hypothesis is the right one, the same problem occurs for CrH₄ and only the enthalpy difference of the reaction $\text{CrH}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CrH}_8$ increases enough under pressure to hope to observe CrH₈ at 300 K. However, zero point energy corrections destabilise CrH₈ by 50 GPa [26] and hence, one would expect it to appear at a pressure superior to 160 GPa.

Phase	Space group	V_0 ($\text{\AA}^3$)	B_0 (GPa)	B'_0	$\Delta V/H$ vs Cr 0 GPa	$\Delta V/H$ vs CrH 0 GPa	$\Delta V/H$ vs Cr 33 GPa	$\Delta V/H$ vs CrH 33 GPa	Reference
Cr	<i>Im-3m</i>	12.00(0.02)	200(2)	4.3					experimental
			245(7)	5.5					Tkacz [21]
		11.55	258(0.5)	4.30(0.01)					DFT
ϵ -CrH	<i>P6₃/mmc</i>	14.23(0.02)	177(7)	4.7	2.2		1.9		experimental
			240(7)		2.1		2.0		Tkacz [21]
		13.43	249(0.5)	4.37(0.01)	1.9		1.7		DFT
		13.42							DFT [26]
		14.20*							[16]
		14.14*							CrH _{0.961-0.996} [18]
		14.12*							CrH ₁ [40]
		14.14*							CrH _{0.97} [41]
		14.18							CrH _{~1} [23]
		14.19*							CrH _{0.98} [20]
Cr ₂ H ₃	<i>C2/m</i>						2	2.3	experimental
		14.78	218(0.5)	4.46	2.2	2.7	1.8	2.1	DFT
CrH ₂	<i>Pnma</i>	17.4(0.5)	130(30)	5.2	2.7	3.2	2.1	2.3	experimental
		16.24	193(0.5)	4.49(0.01)	2.3	2.8	1.9	2.2	DFT

TABLE I. Volume, bulk modulus and its first pressure derivative at ambient conditions along with the relative volume expansion per hydrogen atoms at 0 GPa and 33 GPa for the different chromium hydrides. *indicates electrochemical synthesis.

CONCLUSION

In chromium, the *bcc*-to-*hcp* transition during the first hydrogenation appears to follow the general rule: in the monohydrides of d-band metals, the hydrogen has an octahedral configuration. The application of both pressure and temperature helps form stoichiometric ϵ -CrH but also helps dissolve hydrogen in the tetrahedral sites of this *hcp* structure. First, Cr₂H₃ is reached at 19 GPa and secondly stoichiometric CrH₂ is synthesized by laser-heating the sample from 31 GPa on. Those interstitial hydrides are the ones predicted by numerical calculations. Nevertheless, none of the predicted reorganized hydrides were found up to 120 GPa. As the calculations are made for the ground state only, further studies could be conducted at low temperature to reduce the entropy changes. Finally, although non-stoichiometric CrH_{0.97} was not found to be superconductive [41], stoichiometric CrH is predicted to be superconductive at 10 K at ambient pressure. As full stoichiometric CrH can now form under pressure, the electrical and magnetic properties of these hydrides are currently under investigation.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the European Synchrotron Radiation Facility for provision of synchrotron radiation on beam line ID27. More particularly, we would like to thank M. Mezouar, G. Garbarino and V. Svitlyk for their precious help with the XRD experiments.

* paul.loubeyre@cea.fr

- [1] D. Duan, Y. Liu, Y. Ma, Z. Shao, B. Liu, and T. Cui, National Science Review **4** (2016), 10.1093/nsr/nww029.
- [2] A. Shamp and E. Zurek, Novel Superconducting Materials **3**, 14 (2017).
- [3] F. Peng, Y. Sun, C. J. Pickard, R. J. Needs, Q. Wu, and Y. Ma, Physical Review Letters **119**, 107001 (2017).
- [4] H. Liu, I. I. Naumov, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft, and R. J. Hemley, Proceedings of the National Academy of Sciences **114**, 6990 (2017).
- [5] A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, Nature **525**, 73 (2015).
- [6] C. M. Pépin, G. Geneste, A. Dewaele, M. Mezouar, and P. Loubeyre, Science **357**, 382 (2017).
- [7] C. M. Pépin, A. Dewaele, G. Geneste, P. Loubeyre, and M. Mezouar, Physical Review Letters **113**, 265504 (2014).
- [8] B. Guigue, A. Marizy, and P. Loubeyre, Physical Review B **95**, 020104 (2017).

- [9] A. Majumdar, J. S. Tse, and Y. Yao, *Angewandte Chemie International Edition* **56**, 11390 (2017).
- [10] P. Zaleski-Ejgierd, V. Labet, T. A. Strobel, R. Hoffmann, and N. W. Ashcroft, *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**, 155701 (2012).
- [11] C. M. Pépin and P. Loubeyre, *Physical Review B* **93**, 224104 (2016).
- [12] R. Van Zee, T. DeVore, and W. Weltner Jr., *The Journal of Chemical Physics* **32611**, 2051 (1979).
- [13] X. Wang and L. Andrews, *Journal of Physical Chemistry A* **107**, 570 (2003).
- [14] L. Gagliardi and P. Pyykko, *Journal of the American Chemical Society* **126**, 15014 (2004).
- [15] T. Weichselfelder, *Justus Liebig's Annalen der Chemie* **447**, 64 (1926).
- [16] C. A. Snively, *Transactions of The Electrochemical Society* **92**, 537 (1947).
- [17] C. A. Snively and D. A. Vaughan, *Journal of the American Chemical Society* **71**, 313 (1949).
- [18] A. Knödler, *Metalloberfläche* **17**, 161 (1963).
- [19] M. Venkatraman and J. Neumann, *Journal of Phase Equilibria* **12**, 672 (1991).
- [20] V. E. Antonov, A. I. Beskrovnyy, V. K. Fedotov, A. S. Ivanov, S. S. Khasanov, A. I. Kolesnikov, M. K. Sakharov, I. L. Sashin, and M. Tkacz, *Journal of Alloys and Compounds* **430**, 22 (2007).
- [21] M. Tkacz, *The Review of High Pressure Science and Technology* **7**, 263 (1998).
- [22] B. Baranowski and K. Bojarski, *Roczn. Chemii* **46**, 525 (1972).
- [23] B. Baranowski, K. Bojarski, and M. Tkacz, in *Proceedings of the fourth international conference on high pressure, Kyoto* (1974) pp. 577–579.
- [24] E. Ponyatovsky and I. Belash, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **229**, 1171 (1976).
- [25] Y. Fukai and M. Mizutani, *Materials Transactions* **43**, 1079 (2002).
- [26] S. Yu, X. Jia, G. Frapper, D. Li, A. R. Oganov, Q. Zeng, and L. Zhang, *Scientific Reports* **5**, 17764 (2015).
- [27] K. Takemura and A. Dewaele, *Physical Review B* **78**, 104119 (2008).
- [28] C. Prescher and V. B. Prakapenka, *High Pressure Research* **35**, 223 (2015).
- [29] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B: Condensed Matter* **192**, 55 (1993).
- [30] X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, P. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D. Hamann, and D. Allan, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **220**, 558 (2005).
- [31] D. R. Hamann, *Physical Review B* **88**, 085117 (2013), arXiv:1306.4707.
- [32] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77**, 3865 (1996), arXiv:0927-0256(96)00008 [10.1016].
- [33] H. Sugimoto and Y. Fukai, *Acta Metallurgica et Materialia* **40**, 2327 (1992).
- [34] G. Albrecht, F.-D. Doenitz, K. Klainstueck, and M. Betzl, *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* **3**, K249 (1963).
- [35] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System*, Springer Series in Materials Science, Vol. 21 (Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2005).
- [36] M. Kuzovnikov and M. Tkacz, *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, 340 (2017).
- [37] B. Li, Y. Ding, D. Y. Kim, R. Ahuja, G. Zou, and H.-K. Mao, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **108**, 18618 (2011).
- [38] A. Dewaele, M. Torrent, P. Loubeyre, and M. Mezouar, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **78**, 1 (2008).
- [39] T. Scheler, F. Peng, C. L. Guillaume, R. T. Howie, Y. Ma, and E. Gregoryanz, *Physical Review B* **87**, 184117 (2013).
- [40] R. J. Roy and T. R. Gibb, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **29**, 341 (1967).
- [41] H. Khan and C. Raub, *Journal of the Less Common Metals* **49**, 399 (1976).

SYNTHESE DE H_3S PUR A PARTIR DES ELEMENTS S ET H

I. INTRODUCTION

Le sulfure d'hydrogène, de formule brute H_2S , est un gaz produit majoritairement lors de la décomposition de la matière organique en absence d'oxygène. On le retrouve également naturellement dans les gaz émis par les volcans ou associés au pétrole ou au gaz naturel. Le système olfactif humain est capable de détecter l'odeur d'œuf pourri de ce gaz à partir d'une concentration aussi faible que 4 ppb, ce qui est heureusement bien en-deçà des ~ 100 ppm du seuil de toxicité. Très analogue aux glaces d'eau trouvées sous haute pression et qui sont des solides moléculaires comportant des liaisons hydrogène, H_2S fut l'objet d'études expérimentales en cellules à enclumes de diamant fin $\text{XX}^{\text{ème}}$ / début $\text{XXI}^{\text{ème}}$ siècle. Ce gaz exhibe un polymorphisme très riche sous diverses conditions PT. A température ambiante, il se solidifie dans une première phase I *fcc* désordonnée à cause de la rotation des molécules d' H_2S . L'abaissement de la température conduit alors à geler partiellement (phase II) ou complètement (phase III) cette rotation [185]. Lorsque la pression est augmentée, une phase I' cubique désordonnée apparaît vers 8 GPa, puis une phase IV à partir de 10 GPa [186–188]. Les données expérimentales proposent alors une phase ordonnée alors que les simulations plaident pour une phase désordonnée [189,190]. Le comportement sous plus haute pression est très incertain : certaines études mentionnent une nouvelle phase V voire même une phase VI métallique à partir de 96 GPa [191,192] et d'autres mentionnent une décomposition en S + H_2 à partir de 27 GPa, la métallisation du soufre pouvant alors expliquer la fermeture de gap observée dans H_2S [189]. A partir de 2004, les résultats expérimentaux sous haute pression apparaissant comme difficiles à interpréter, le système tomba en désuétude et seules quelques simulations continuèrent à s'y intéresser, notamment celle de Li et al. qui plaidèrent pour une non-dissociation de H_2S sous pression et prédirent de nouvelles phases métalliques candidates ayant des températures de supraconductivité assez

élevées de l'ordre de 80 K à 160 GPa [193]. Si Li et al. considéraient la métallisation de H_2S seul, concomitamment, Duan et al. considéraient la métallisation du composé de Van der Waals $(H_2S)_2H_2$ (stœchiométrie H_3S) [32] découvert expérimentalement par Strobel et al. en 2011 en faisant réagir du sulfure d'hydrogène avec de l'hydrogène pur [194]. Deux phases métalliques présentées en Figure 1 et possédant des températures de supraconductivité théoriques (dans le formalisme BCS étendu par la théorie de Migdal-Eliashberg) très élevées de 160 K à 130 GPa et de 200 K à 200 GPa furent ainsi prédites par les calculs. Dans ces deux structures, les atomes de soufre forment un réseau cubique corps-centré. Au-dessus de 180 GPa, la structure calculée avec la plus haute T_c est de groupe d'espace $Im-3m$ et les atomes d'hydrogène occupent tous les sites octaédriques. A plus basse pression, les atomes d'hydrogène s'écartent de leurs positions idéales et forment deux types de liaisons avec le soufre : une liaison covalente courte et une liaison hydrogène plus longue. Le réseau des atomes de soufre est alors légèrement tordu, ce qui donne un groupe d'espace trigonal $R3m$. La transition de phase entre les deux structures se réalise de manière continue lorsque la pression augmente.

Motivé par ces calculs théoriques, le groupe de Mikhail Eremets décida de reprendre l'étude de H_2S sous pression en recherchant une potentielle supraconductivité par mesure de résistivité 4 fils en CED [31]. Après avoir chargé H_2S liquide à 200 K dans leur cellule, ils augmentèrent la pression à froid pour tenter d'éviter la décomposition $H_2S \rightarrow H_2 + S$. Leur échantillon devint alors conducteur à 50 GPa puis supraconducteur (détection d'une chute de résistivité) à partir de 100 GPa avec une température critique augmentant avec la pression pour atteindre les 50 K à 150 GPa, ce qui semblait être en bon accord avec les calculs de températures critiques de Li et al. pour H_2S métallique. Cependant, plus la température augmentait, plus il leur devint évident que l'échantillon subissait une transformation vers une nouvelle phase supraconductrice non pas à 50 K mais à 200 K à 150 GPa. Cette température de supraconductivité record fut confirmée par mesures magnétiques dans un gradiomètre à SQUID de type MPMS. La nécessité de porter l'échantillon au-dessus de 260 K pour observer le phénomène de supraconductivité leur fit alors émettre l'hypothèse d'une décomposition du sulfure d'hydrogène non pas en soufre et hydrogène mais en l'hydrure H_3S prédit par Duan et al. selon la réaction $3H_2S \rightarrow 2H_3S + S$, les températures critiques calculées étant de plus en assez bon accord avec les températures relevées expérimentalement.

Les mesures de résistivité laissent donc clairement apparaître deux phases supraconductrices, une « basse T_c » et une autre « haute T_c ». Pour tenter de trouver les composés responsables de ces deux phénomènes de supraconductivité, de nouvelles études de diffraction de rayons X sur H_2S furent réalisées par différentes équipes. Les résultats sont très variés en fonction du chemin thermodynamique suivi pour atteindre les 150 GPa. Ma et al. étudièrent la compression de H_2S à température ambiante et interprétèrent leurs résultats en invoquant une décomposition partielle de H_2S en sous-produits de type H_xS_y alors trouvés par une recherche aléatoire de struc-

tures (H_4S_3 et H_3S étant les produits majoritaires) [195]. Une autre étude conduite par Einaga et al. s'attacha à reproduire le chemin thermodynamique suivi par Eremets et al. Il en ressortit que leurs échantillons d' H_2S étaient amorphes lors de la compression à froid et qu'ils ne recristallisaient que vers 260 K lorsqu'ils étaient réchauffés jusqu'à la température ambiante. Les pics de diffraction obtenus peuvent être indexés indifféremment par l'une ou l'autre des deux structures prédites pour H_3S , leur grande largeur à mi-hauteur ($\sim 0.1 \text{ \AA}$) ne permettant pas de pouvoir distinguer entre la structure trigonale $R3m$ et la structure cubique $Im-3m$. Les volumes sont en bon accord avec les volumes théoriques de Duan et al., cependant, le soufre résultant de la décomposition de H_2S en H_3S ne deviendrait visible qu'au bout de plusieurs heures [196,197]. Une autre étude de Goncharov et al. tenta une analyse plus exhaustive des différents produits de décomposition de H_2S en fonction de plusieurs chemins PT. Si $R3m$ et $Im-3m$ H_3S semblent également émerger de ces clichés de diffraction, Goncharov et al. montrèrent que l'amorphisation à basse température était due à l'exposition aux rayons X mais qu'elle persistait, dans leur cas, même lors de la remontée à 300 K. Seul un recuit par chauffage laser leur permit alors de trouver les phases $Cccm$ (à 50 GPa) et $R3m/Im-3m$ (au-delà de 110 GPa) en partant de cet état amorphe [198]. Une compression à froid sans interférence avec les rayons X donna cependant un mélange d' H_3S et de soufre après remontée en température en accord avec les résultats d'Einaga et al. On peut toutefois noter que, dans cette étude, une phase H_3S_5 est également indexée aux côtés d' H_3S et du soufre pur et que les réflexions non indexées par Einaga et al. sont également présentes. Un recuit par chauffage laser n'améliora que peu la mauvaise cristallinité de l'échantillon à 150 GPa. Nous ne traitons pas ici du problème de la structure de la phase « basse T_c » qui reste très incertaine. Parmi les hypothèses actuelles, on peut citer l'existence de potentielles phases métalliques d' H_2S [193], de potentielles phases dites « Magnéli » composées d'alternances de couches d' H_2S et d' H_3S [199,200] ou encore d'une potentielle phase H_5S_2 [201].

Ainsi, il ressort que l'étude sous pression du système H_2S par diffraction reste très compliquée à cause de sa grande photosensibilité [202–204] et de ses décompositions qui semblent lentes et fortement dépendantes des différents chemins PT parcourus, ce qui amène à des résultats parfois contradictoires. Si, cependant, ces études de diffraction semblent confirmer l'hypothèse d'une décomposition de H_2S en H_3S et soufre lors de la remontée en température sous une pression supérieure à 110 GPa, la mauvaise cristallinité des échantillons ne permet pas de trancher définitivement cette question. En effet, si la plupart des calculs qui suivirent l'annonce de la découverte de la supraconductivité à 200 K confirment ou même affinent les premiers calculs de Duan et al. [205–210], d'autres papiers n'hésitent pas à remettre en cause soit directement la mesure de supraconductivité [211] soit la structure responsable de cette supraconductivité record [212,213]. En se basant sur le comportement de l'eau sous pression, une étude théorique affirme notamment que H_3S se dissocierait préférentiellement non pas en $\text{H}_3\text{S} + \text{S}$ mais en une structure de type

pérovskite (SH)·(H₃S)⁺ de composition nominale H₂S où l'atome de soufre au centre de la maille cubique (site A de la pérovskite) est relié non pas à 3 atomes d'hydrogène mais à un seul atome d'hydrogène mobile [212,214]. Cette structure n'expliquant cependant pas les pics vus en diffraction et interprétés pour l'instant comme des pics correspondant à du soufre pur, Majumdar et al. proposèrent une structure modulée alternant des régions cubiques et tétraogonales d'une structure de type (SH)·(H₃S)⁺. Cette structure n'est prévue que métastable mais pourrait rendre compte de toutes les réflexions observées expérimentalement [213].

Ainsi, il devenait nécessaire de trouver une voie de synthèse permettant d'obtenir une phase pure et de bonne cristallinité d'H₃S en phase *R3m* ou *Im-3m* pour permettre de :

- 1) Confirmer l'existence de (H₂S)₂H₂ métallique en phase *R3m* et *Im-3m*
- 2) Vérifier les domaines de stabilité respectifs des différentes phases d'H₃S prédites par les calculs qui, en fonction des hypothèses choisies (effets de point zéro, correction d'anharmonicité, etc...), donnent des pressions de transition radicalement différentes (jusqu'à 70 GPa de différence [207]).
- 3) Etudier les propriétés de cette phase sans être gêné par la présence des sous-produits de décomposition d'H₂S.

L'une des solutions techniques possible est de faire réagir du soufre pur avec de l'hydrogène dans une cellule à enclumes de diamant à l'aide d'un chauffage par laser YAG. Si, dans la cavité expérimentale, l'hydrogène se trouve être en excès par rapport au soufre, le produit formé après réaction devrait être pur et composé uniquement d'H₃S (ou potentiellement d'H₄S₃ à une pression inférieure à 100 GPa) d'après les enveloppes convexes obtenues par le couplage des recherches aléatoires de structures avec les optimisations structurales par DFT [195,205].

Maîtrisant les techniques nécessaires à ce type de synthèse, nous avons tenté d'atteindre cet objectif. La première étape cruciale fut de s'assurer que la taille de nos échantillons de soufre était suffisamment faible pour être en conditions d'excès d'hydrogène à l'intérieur de la cavité expérimentale. Le dihydrogène à 1400 bars et 300 K (pression et température de chargement) a une masse volumique d'environ 60 kg/m³ [70,215] soit un volume molaire $V_{m_{H_2\ 1.4kbars}} = 33.68\text{ cm}^3/\text{mol}$. Le soufre en phase α possède quant à lui un volume molaire de 15.53 cm³/mol [216]. Ainsi, en fonction de la stœchiométrie H_xS désirée, le volume de l'échantillon non hydruré chargé dans la cavité expérimentale doit satisfaire :

$$\frac{(V_{trou} - V_{éch})}{\frac{V_{m_{H_2\ 1.4kbars}}}{2}} > x \frac{V_{éch}}{V_{m_{éch}}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\Phi_{\text{trou}}^2 e_{\text{trou}}}{1 + \frac{x}{2} \frac{V_{m_{H_2 \text{ 1.4kbars}}}}{V_{m_{\text{éch}}}}} > \Phi_{\text{éch}}^2 e_{\text{éch}}$$

où Φ et e sont le diamètre et l'épaisseur du trou ou de l'échantillon. Ainsi, pour une tête de diamant de 70 μm , la taille de trou initiale étant de 38 μm et son épaisseur de 15 μm , si l'on considère un échantillon épais de 7 μm pour avoir un signal de diffraction correct, son diamètre ne doit pas dépasser les 27 μm pour avoir une chance de synthétiser la stœchiométrie H_3S . Dans la pratique, ce diamètre est toujours pris inférieur à la moitié du diamètre initial du trou pour prendre en compte le retreint du joint lors de la montée en pression, ce qui, en théorie, permettrait de synthétiser jusqu'à H_8S . Cependant, la diffusion de l'hydrogène dans le rhénium (naturellement ou lors du chauffage) n'étant pas prise en compte dans ce calcul, cette marge de sécurité n'est pas superflue dans le cas de la synthèse d' H_3S .

Notre étude, présentée dans l'article en fin de ce chapitre, montre qu'il est possible de synthétiser la phase non métallique *Cccm* de H_3S (alors mieux désignée par $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$) à partir d'une réaction du soufre pur dans de l'hydrogène. Pour cela,

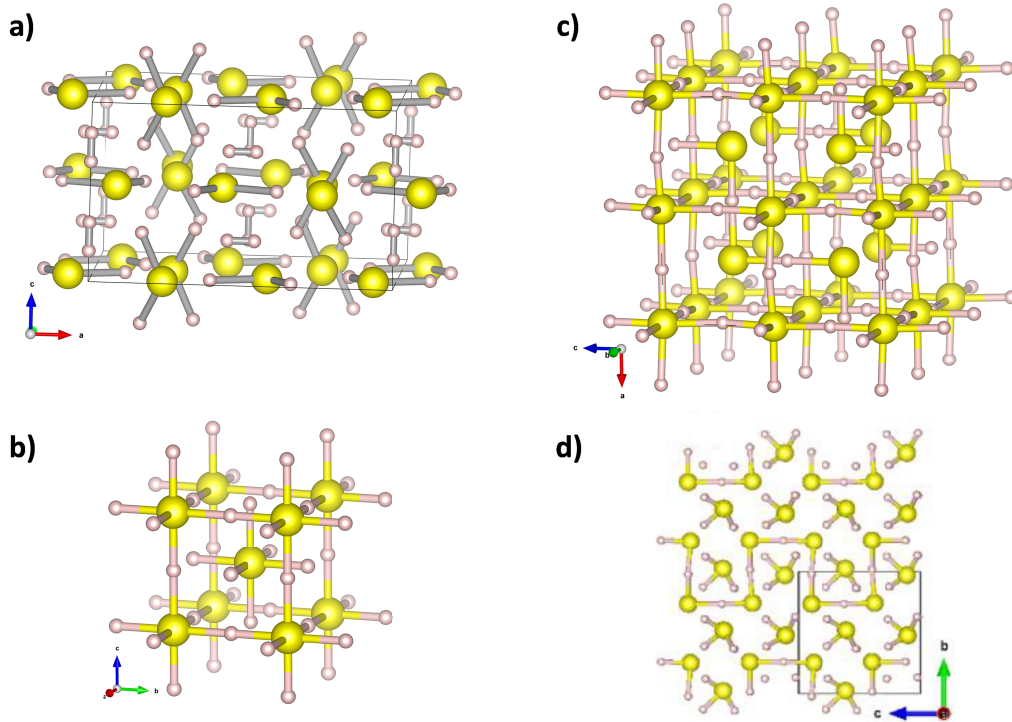


Figure 1 : (a) Phase *Cccm* de $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$ prédite par Duan et al. [32] et synthétisée expérimentalement dans notre étude. (b) Phase *Im-3m* d' H_3S actuellement acceptée comme structure responsable de la phase « haute T_c » découverte par Eremets et al. [31]. (c) Phase *Ima2* de type Pérovskite $(\text{HS})(\text{H}_3\text{S})^+$ représentant une orientation possible des atomes d'hydrogène (cf. Gordon et al. [212]). (d) Phase *Pc* de type $(\text{HS})(\text{H}_3\text{S})^+$ formant la brique de base des structures modulées prédites par Majumdar et al. [213]. Notez la position différente des atomes d'hydrogène comparée à la phase Pérovskite de Gordon et al.

l'échantillon de soufre a été porté sous pression jusqu'à 75 GPa ou 100 GPa puis chauffé avec un laser YAG car aucun signe d'hydruration spontanée n'est apparu. La transformation est alors totale et la cristallinité de la nouvelle phase est très bonne et aucune autre phase mineure n'a été détectée. Il est à noter que cette phase isolante d' H_3S est indexée par la phase prédite par Duan et al. [32] et non pas par la phase $C2/c$ prédite par Ma et al. [195], ce qui confirme les observations précédentes de Goncharov et al. [198]. De plus, aucune métallisation de $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$ $Cccm$ vers H_3S $R3m$ ou $Im-3m$ n'a pu être observée lorsque la pression a été augmentée jusqu'à 160 GPa après synthèse. De même, un chauffage par laser de l'échantillon alors en phase $Cccm$ à 120 GPa n'a pas permis de faire transiter l'échantillon dans sa phase $R3m$ pourtant décrite comme stable à cette pression par toutes les prédictions.

Ces résultats laissent alors la porte ouverte aux structures alternatives de type $(\text{SH})\cdot(\text{H}_3\text{S})^+$. Cependant, une autre équipe publia des résultats complémentaires et synthétisa la phase $Im-3m$ à 150 GPa grâce à cette technique, ce qui semble à première vue en désaccord avec nos résultats. La phase $R3m$ est également détectée lors de la décompression et se révèle métastable au moins jusqu'à 70 GPa, pression à laquelle un chauffage laser permet de retrouver la phase $Cccm$ de notre étude [217]. Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer ces résultats différents :

- 1) La phase $Cccm$ se révélerait être dans un puits de potentiel au niveau énergétique et serait donc très métastable lorsque la pression augmente. Cette hypothèse est la plus probable car les phases métastables dans le système soufre ou soufre/hydrogène semblent être monnaie courante. Ainsi, le chauffage effectué vers les 1300 K à 120 GPa n'aurait pas été effectué à assez haute température, ce qui semble cependant être peu compatible avec l'apparition spontanée, sans chauffage laser, de la phase $Im-3m$ dans les expériences d'Eremets et al. [31], à part si la présence de soufre amorphe abaisse les barrières de potentiel.
- 2) Goncharov et al. ont synthétisé $Im-3m$ en chauffant leur échantillon à 150 GPa [217], ce que nous n'avons pas réussi à faire, notre échantillon ne semblant plus vouloir coupler avec le laser. Il est ainsi peut-être nécessaire de porter le soufre à plus haute pression pour pouvoir synthétiser $Im-3m$.
- 3) La présence, certes faible, de soufre pur dans la cavité expérimentale chez Goncharov et al. après réaction avec l'hydrogène peut être interprétée de deux manières : soit le chauffage n'a pas duré assez longtemps pour compléter la réaction, soit l'échantillon n'était pas en excès d'hydrogène comme prétendu. La réaction entre le soufre métastable et l'hydrogène étant assez rapide et violente à ces pressions, la deuxième possibilité n'est pas à exclure. De plus, il semble-

rait que cette étude retrouve certaines raies non indexées par Eina-ga et al. [196], ce qui tendrait à prouver qu'une structure plus complexe que H_3S est responsable de la supraconductivité.

Une étude complémentaire vérifiant les derniers résultats de Goncharov et al. [217] semble ainsi nécessaire pour confirmer la stabilité de la phase $Im-3m$ d' H_3S dans le domaine de pression où la supraconductivité record de 200 K a été démontrée.

II. ARTICLE :

Direct synthesis of pure H_3S from S and H elements: No evidence of the cubic superconducting phase up to 160 GPa

Cet article présente les résultats obtenus par diffraction sur le système $\text{S}+\text{H}_2$ jusqu'à 160 GPa. Il présente la synthèse de $(\text{H}_2\text{S})_2(\text{H}_2)$ et son comportement sous pression. Il met également en évidence le désaccord entre cette étude et les précédents travaux expérimentaux ou de simulation. Cet article a été publié dans *Physical Review B – Rapid Communications*

Direct synthesis of pure H_3S from S and H elements: No evidence of the cubic superconducting phase up to 160 GPa

Bastien Guigue, Adrien Marizy, and Paul Loubeyre*

CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

(Received 6 September 2016; revised manuscript received 1 December 2016; published 23 January 2017)

The H_3S compound was reproducibly synthesized by laser heating hydrogen-embedded solid sulfur samples at various pressures above 75 GPa in a diamond anvil cell. X-ray diffraction studies were conducted up to 160 GPa and the crystal structure has been identified with space group $Cccm$. The stability of this sole orthorhombic H_3S phase up to 160 GPa contradicts *ab initio* calculations that predict the stability of a sequence of two metallic superconductive structures above 110 GPa, with $R3m$ and $Im\bar{3}m$ symmetries. This work also has strong implications for the current understanding of the 200 K superconductivity phenomenon in H_2S since it seems to rule out the hypothesis of the decomposition of H_2S into sulfur and superconducting H_3S .

DOI: [10.1103/PhysRevB.95.020104](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.020104)

The recent experimental discovery of a 200 K superconductivity phenomenon in hydrogen sulfide under compression at 150 GPa [1] has aroused great interest. This discovery came after two predictions from *ab initio* calculations: one on hydrogen sulfide (H_2S) with a T_C of around 80 K [2] and another one for sulfur trihydride (H_3S) with a T_C of around 200 K [3], both in the same pressure range. Since H_2S was calculated to be superconductive with a much lower T_C than the one measured experimentally, the interpretation of the 200 K superconductivity phenomenon has been inspired by the calculations on H_3S . This interpretation posits that H_3S is responsible for the superconductivity observed, through the decomposition of H_2S into $\text{H}_3\text{S}+\text{S}$. More precisely, the experimental evolution of the T_C with pressure is explained by the stability in H_3S of the $R3m$ phase above 110 GPa and of the $Im\bar{3}m$ phase above 150 GPa [1]. Numerous theoretical studies have then elaborated on this interpretation with the implication that the calculations were reliable enough to predict novel hydrides and to accurately estimate their T_C , hence paving the way for the design of hydrogen-rich compounds with near ambient temperature superconductivity. However, experimental validation is still needed to make sure that the stable structures of H_3S are indeed first $R3m$ above 110 GPa and then $Im\bar{3}m$ above 150 GPa. Recently, three experimental structural studies have aimed at characterizing H_2S under pressure [4–6]. They all three seem to support that metallic superconductive H_3S could be found among several other by-products of the decomposition of H_2S under pressure. However, the poor crystalline quality of the samples after the dissociation (even after temperature annealing) as well as the complexity of these multiphase patterns prevent an unambiguous refinement of the structures observed.

In this context, the present Rapid Communication aims at accurately determining the most thermodynamically stable structures of pure H_3S as a function of pressure at room temperature owing to the direct synthesis of pure H_3S by laser heating sulfur in hydrogen at various pressures. This is critical to have a confirmation of the calculated phase diagram of H_3S and to make sure that metallic H_3S is indeed stable in the

pressure range in which superconductivity occurs in the H_2S system. The structural changes of H_3S have been measured from 75 up to 160 GPa. Previous structural studies of H_3S had been performed up to 30 GPa on $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$ (hereafter always referred to as H_3S even in its nonmetallic state, out of commodity) by Strobel *et al.* from a mixture of H_2S and H_2 [7]. Two structures with $I4/mcm$ and $I222$ space groups had then been proposed to account for the diffraction pattern observed. Later, Duan *et al.* calculated the structural evolution of H_3S . A more stable $P1$ structure was found to match the diffraction patterns as well and it is expected to then transform into a $Cccm$ structure above 40 GPa. Above 110 GPa, a structural transformation into a trigonal metallic phase with space group $R3m$ was predicted to be concurrent with the dissociation of the H_2 molecules, and the creation of H_3S entities. H_3S is then expected to become a high critical temperature superconductor with $T_C = 200$ K through a displacive phase transition into a bcc phase with space group $Im\bar{3}m$ [3]. Duan *et al.*'s theoretical work has been supported by the calculations performed by Li *et al.* which have found the same pressure for the metallization and the superconducting transition but proposed a $C2/c$ structure instead of the $Cccm$ one. In both calculations, the $R3m$ -to- $Im\bar{3}m$ transition was predicted to occur at around 180 GPa. A recent theoretical work has shown that taking into account the H zero point motion significantly lowers the transition pressures [8], with the transition from $R3m$ to $Im\bar{3}m$ occurring at around 103 GPa. It should be noted that the well-known deficiency of *ab initio* calculations, performed in the density functional framework associated with generalized gradient approximation, could lead to an underestimation of the metallization pressure, and hence of the transition pressure from the $Cccm$ structure to the $R3m$ one. While there is a theoretical consensus on the structural transformations of H_3S under pressure, the transition pressures to these various phases are still uncertain.

The samples were prepared following a similar protocol to the one followed for the synthesis of iron and beryllium hydrides [9,10]. As shown in Fig. 1, solid sulfur samples of about 20 μm were loaded in a diamond anvil cell, embedded in hydrogen in excess as a pressure medium. Rhenium gaskets were used, with a gold coating of about 700 Å in order to prevent the loss of hydrogen by diffusion. Pressure was

*paul.loubeyre@cea.fr

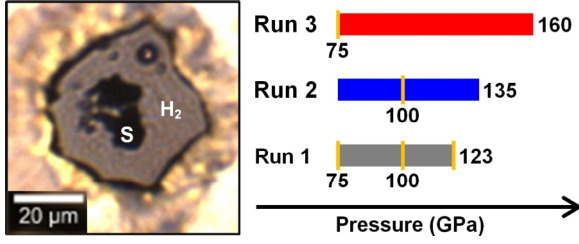


FIG. 1. Left: Picture of the experimental chamber (run 1) taken at 65 GPa. In the middle, one can see the metastable sulfur, surrounded by solid H_2 . A ruby, two gold micromarbles, and c -BN grains are also present. A rhenium gasket with a gold coating of about 700 Å prevents the diffusion of H_2 outside the experimental chamber. Right: Representation of the different runs in this experiment. The orange bars indicate the pressure of the laser annealing processes.

measured using the equation of state of a small piece of gold loaded close to the sulfur sample [11]. The sulfur sample was thermally insulated from the diamond culets by c -BN grains. A chemical reaction was initiated between the two compounds using a YAG-laser heating system. Hydrogen being in excess, the highest stable stoichiometry is expected to form. The pressure was increased up to around 70 GPa before turning on the heating. At lower pressures, the sulfur could melt and H_2S could also form (which would lead to several dissociation products when increasing the pressure). The chemical reaction between sulfur and hydrogen was quick and signaled by a flash of light during the increase of the laser power. The laser power was then slowly increased again to observe thermoemission coming from the sample. The temperature reached during such a process is at least 1300 K, which corresponds to the weakest thermoemission one can roughly observe through the camera setup. There is a subtle balance to find between the power and the time of the heating process in order to obtain the best powder of H_3S without sulfur; indeed, an excessively long heating process would lead to a very marked preferred orientation. Three samples were studied with different pressure ranges and annealing pressures, as shown in Fig. 1. In the first run, the laser heating process was repeated at several pressures, in order to make sure that the most thermodynamically stable structure was obtained. X-ray diffraction (XRD) data were collected at the ID27 beamline of the ESRF with a wavelength of 0.3738 Å. The XRD data were then analyzed using DIOPTAS [12] and the FULLPROF software suite [13].

As illustrated in Fig. 2(a), the XRD signal recorded on the image plate clearly evidenced the formation of a new phase after laser heating the $S+H_2$ mixture. An integrated diffraction pattern of the pure new phase at 100 GPa is shown in Fig. 2(b). The Rietveld refinement gives an orthorhombic unit cell with the $Cccm$ symmetry and 16 atoms in Wyckoff positions 8l (0.756,0.0701,0.5) and 8l (0.423,0.746,0). Because of the low atomic scattering power of the H atom, it was impossible to determine the position of the H atoms. Nevertheless, this $Cccm$ structure for the S atoms matches the one predicted by Duan *et al.* [3] quite well. The $C2/c$ symmetry proposed in the other theoretical works [5,8] fails to correctly reproduce our data. The quality of the diffraction pattern of run 3 at high pressure was unfortunately deteriorated by the small size of the sample and the presence of the Re gasket and the Au pressure

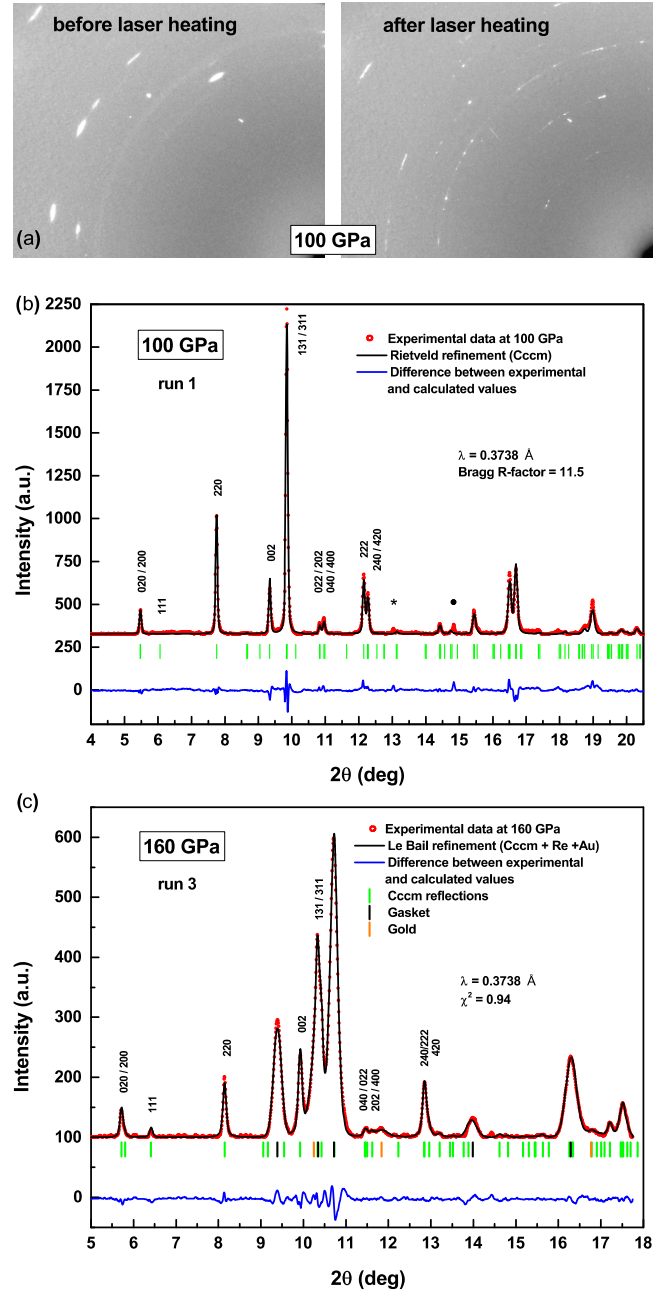


FIG. 2. (a) Comparison of image plates before and after laser heating at 100 GPa (run 2). (b) Rietveld refinement at 100 GPa. The star indicates the hydrogen peak and the dot indicates an impurity line which does not come from the sample. H_3S is described as a $Cccm$ unit cell ($a = 7.81$ Å, $b = 7.83$ Å, $c = 4.59$ Å) with S atoms in positions 8l (0.756,0.0701,0.5) and 8l (0.423,0.746,0) (run 1). (c) Le Bail refinement at 160 GPa of the $Cccm$ structure ($a = 7.38$ Å, $b = 7.50$ Å, $c = 4.32$ Å) combined with gold and hydrided rhenium (run 3).

gauge next to it. A Rietveld refinement was not possible, but a three-phase Le Bail refinement gives satisfactory results with the $Cccm$ symmetry for H_3S , as shown in Fig. 2(c). It is interesting to note that the sulfur is still in phase III at 100 GPa before heating, whereas according to previous studies it was expected to be in its metallic phase IV above 80 GPa [14,15]. This could be attributed to higher nonhydrostaticity in the

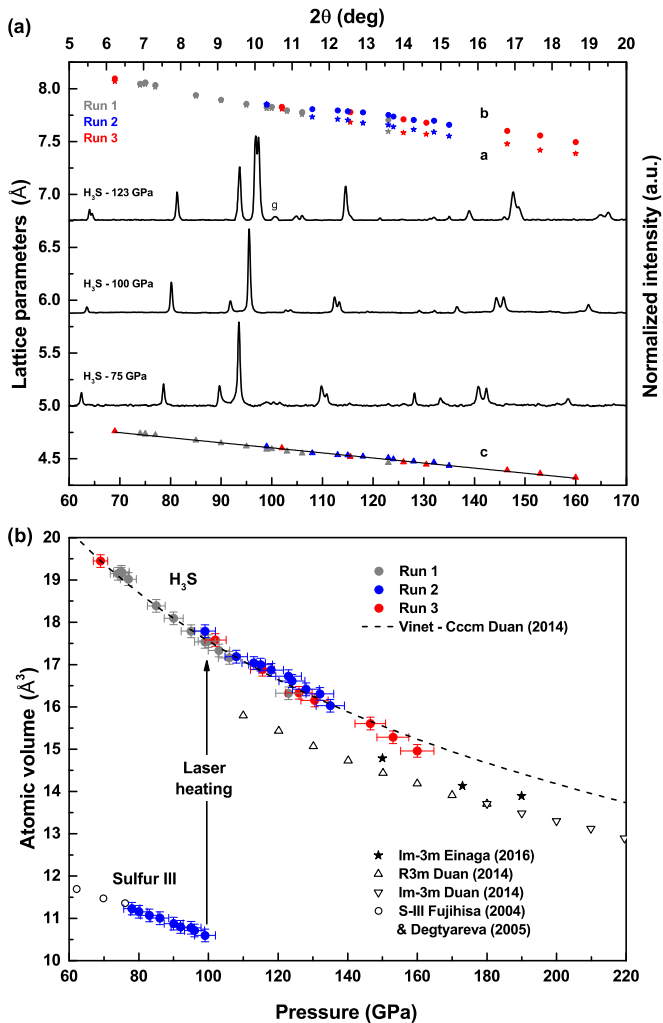


FIG. 3. (a) Top and bottom: Evolution of the lattice parameters of the *Cccm* structure as a function of pressure. Middle: Evolution of the normalized x-ray pattern as a function of pressure. (b) Atomic volume as a function of pressure. Experimental data for H₃S with the *Cccm* symmetry are represented together with literature data [3,4,14,15]. The uncertainty in pressure is $\pm 3\%$ and in volume ± 0.15 Å³/S.

previous experiments, since they used no pressure transmitting medium or neon, as opposed to hydrogen.

The evolution of the lattice parameters under pressure and the equation of state of the *Cccm* phase are reported in Fig. 3. At about 100 GPa, the lattice parameters a and b start to diverge, as can be seen in Fig. 3(a). This deviation in the lattice parameters induces a noticeable change in the diffraction peak of the (311/131) reflections, which starts to split. The peak separation is well described by the *Cccm* structure, which comforts us in this structure in the 100–160 GPa pressure range. This change in the lattice parameters' behavior could be interpreted as a phase transition, from a tetragonal structure with $a = b$ to an orthorhombic structure. The tetragonal *I4/mcm* structure, proposed by Strobel *et al.* at low pressure, fits our data with a quality index as good as for the *Cccm* structure. However, we chose to model our data with the orthorhombic *Cccm* structure below 100 GPa too. Indeed, based on Duan *et al.*'s work [3], the *Cccm* structure is

more stable than the *I4/mcm* one, even with a very slight orthorhombic distortion as in our experiment. Moreover, the main difference between these two structures is the orientation of the H₂S and H₂ molecules in the structure, which is not visible with our XRD data, and the positions of the S atoms are very close from one structure to another. Note that when extrapolating the cell parameters at 55 GPa ($a \approx b \approx 8.32$ Å and $c \approx 4.80$ Å), and simulating a diffraction pattern with $\lambda = 0.31$ Å, there is a strong agreement with Goncharov *et al.*'s XRD data [6], which were interpreted with the *Cccm* structure as well for H₃S.

The volume per S atom of the *Cccm* phase is plotted in Fig. 3(b), with different colors for the three runs. A good reproducibility is observed, implying that the same compound is synthesized each time, in particular, with the same H stoichiometry. The volume expansion of the S lattice upon the formation of the hydride from pure sulfur is $+7$ Å³ per S atom. Assuming that H₃S is formed, the volume expansion per H atom is thus about $+2.3$ Å³, which is close to the value determined from the volume expansion in the formation of 3d metal monohydrides [16] and recently of Fe polyhydrides [9]. Remarkably, the measured volume of H₃S is in strong agreement with the calculated volume of *Cccm* H₃S [3]. That is a strong indication of the formation of a trihydride H₃S, since the electronic *ab initio* calculations using Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation (PBE GGA) functionals are known to correctly reproduce the compression curve of hydrides [9,10,17]. To sum up, the pure *Cccm* H₃S phase was reproducibly formed above 75 GPa and remained stable up to 160 GPa, even after heating the sample until visible thermoemission in order to overcome potential kinetic barriers. No evidence of a transition of H₃S into the predicted *R3m* above 110 GPa or into *Im3m* above 150 GPa phases was detected. Thus, this *Cccm* structure is the thermodynamically stable phase of H₃S up to at least 160 GPa. As seen in Fig. 3(b), the expected volume of the metallic phases of H₃S, *R3m* or *Im3m*, is around 10% smaller than the *Cccm* one, which is quite significant and could indicate that some H atoms are still in the molecular form even at 160 GPa in the *Cccm* phase. The sample configuration with the sulfur embedded in hydrogen favors the synthesis of the stable hydride with the highest stoichiometry on the convex hull. Thus, the H₃S stoichiometry observed is also in agreement with calculations which predict that sulfur trihydride is stable above 5 GPa and that it remains the sulfur hydride with the highest H:S ratio at least up to 300 GPa [5]. But the stability of the *Cccm* structure contradicts the predicted sequence of phase transition *Cccm* $\rightarrow$ *R3m* $\rightarrow$ *Im3m*. In the calculations, the transition from *Cccm* to *R3m* is concurrent with the closure of the electronic gap in the *Cccm* phase. Given the well-known deficiency of density functional theory (DFT), the band gap is likely to be underestimated and so the transition to the metallic state should be shifted to higher pressures, hence also the transition to the *R3m* phase.

In Fig. 4, we compare the integrated XRD pattern of H₃S measured here at 150 GPa to the ones obtained in three other structural experimental studies directly compressing hydrogen sulfide, yet following different paths for compressing and annealing the sample [4–6]. In these experiments, H₂S is loaded at around 180 K, and the pressure is increased. When

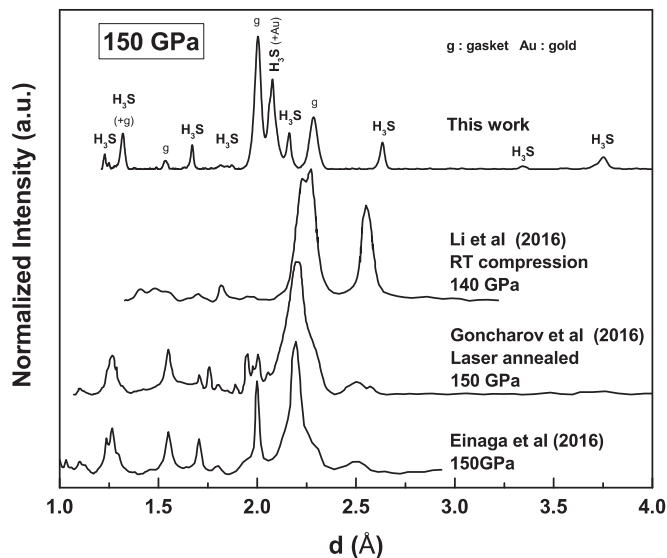


FIG. 4. Comparison of the XRD pattern obtained at 150 GPa in this experiment with those obtained in other works by directly compressing H_2S (from Refs. [4–6]).

the target pressure is reached, the sample is warmed up to room temperature and the XRD experiment is performed. Note that Goncharov *et al.* use laser heating (with temperature up to 1000 K) to better crystallize their sample at room temperature, thus approaching the experimental conditions presented in our work. The XRD patterns found in these three experiments have been said to be the results of the contributions of different compounds, mainly H_3S , H_4S_3 , and S with different phase fractions. The broadness of the diffraction peaks seems to indicate that the decomposed H_2S is poorly crystallized. Thus, it is difficult to be entirely sure of the different phases with their relative fractions which are refined from the XRD patterns. Goncharov *et al.* have identified the *Cccm* structure of H_3S in the 55–110 pressure range only [6]. However, at 150 GPa, it is clear that most of the peaks corresponding to the *Cccm* phase of H_3S are absent. On the other hand, in Einaga’s [4] and Goncharov’s [6] experiments, the major diffraction peaks were attributed to the bcc sulfur sublattice of the *R3m* and *Im3m* structures of H_3S . If it is present in dissociated hydrogen sulfide, H_3S would thus be in a metastable state.

Metastability seems an obvious hypothesis to account for the discrepancy between the structures of H_3S obtained either

through decomposition of hydrogen sulfide under pressure or by the synthesis of pure H_3S from the direct reaction of sulfur with hydrogen at high pressure. However, in Goncharov’s experiment, laser heating of the H_3S *R3m* (or *Im3m*) phase only showed a narrowing of the diffraction peaks. It seems that with such an annealing process, a metastable phase should have evolved to the thermodynamically stable phase, now known as *Cccm* in this pressure range (as shown here). The other hypothesis is that the diffraction peaks selected in these multiphase patterns do not characterize the H_3S *R3m* (or *Im3m*) phase but belong to the diffraction pattern of a compound with another stoichiometry. Indeed, two recent calculations give credit to this hypothesis. First, a DFT calculation showed that the perovskite structure $(\text{HS}^-)(\text{H}_3\text{S}^+)$ is thermodynamically more stable than the H_3S *Im3m* phase in the 100 GPa pressure range [18]. Interestingly, the structural signature of this phase would be the same as the one of the H_3S *R3m* (or *Im3m*), with diffraction peak intensity built from a bcc S sublattice only. Second, the calculated small formation enthalpy for the H_2S - H_3S boundary suggests a possibility of alloying the phases of these two compositions by an intergrowth of slablike regions of both phases on a microscopic scale [19]. Furthermore, the simulated XRD patterns of these “Magnéli” phases could provide an explanation for the experimentally observed x-ray patterns in compressed hydrogen sulfide. The pressure dependence of T_C and its saturation at 200 K are explained by the increasing fraction of H_3S . In this hypothesis, the present work would thus imply that the *Im3m* high T_C superconductive phase is stabilized by the topology of the “Magnéli” phase.

In summary, we report the successful direct synthesis of pristine H_3S above 75 GPa from S and H elements. The structure of the synthesized H_3S has been investigated up to 160 GPa, and an orthorhombic phase with *Cccm* space group has been found to be stable. No phase transition to the metallic bcc phase of H_3S has been observed in this pressure range, unlike what had been predicted in DFT calculations. Moreover, this result is at odds with the previous structural analysis of the compressed H_2S system, and more work is still needed to discover the microscopic nature of this intriguing 200 K superconductivity phenomenon.

The authors acknowledge the European Synchrotron Radiation Facility for provision of synchrotron radiation on beamline ID27. More particularly, we would like to thank M. Mezouar, G. Garbarino, and V. Svitlyk for their precious help with the XRD experiments.

- [1] A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, *Nature (London)* **525**, 73 (2015).
- [2] Y. Li, J. Hao, Y. Li, and Y. Ma, *J. Chem. Phys.* **140**, 174712 (2014).
- [3] D. Duan, Y. Liu, F. Tian, D. Li, X. Huang, Z. Zhao, H. Yu, B. Liu, W. Tian, and T. Cui, *Sci. Rep.* **4**, 6968 (2014).
- [4] M. Einaga, M. Sakata, T. Ishikawa, K. Shimizu, M. I. Erements, A. P. Drozdov, I. A. Troyan, N. Hirao, and Y. Ohishi, *Nat. Phys.* **12**, 835 (2016).
- [5] Y. Li, L. Wang, H. Liu, Y. Zhang, J. Hao, C. J. Pickard, J. R. Nelson, R. J. Needs, W. Li, Y. Huang, I. Errea, M. Calandra, F. Mauri, and Y. Ma, *Phys. Rev. B* **93**, 020103(R) (2016).
- [6] A. F. Goncharov, S. S. Lobanov, I. Kruglov, X. M. Zhao, X. J. Chen, A. R. Oganov, Z. Konôpková, and V. B. Prakapenka, *Phys. Rev. B* **93**, 174105 (2016).
- [7] T. A. Strobel, P. Ganesh, M. Somayazulu, P. R. C. Kent, and R. J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 255503 (2011).

- [8] I. Errea, M. Calandra, C. J. Pickard, J. R. Nelson, R. J. Needs, Y. Li, H. Liu, Y. Zhang, Y. Ma, and F. Mauri, *Nature (London)* **532**, 81 (2016).
- [9] C. M. Pépin, A. Dewaele, G. Geneste, P. Loubeyre, and M. Mezouar, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 265504 (2014).
- [10] C. M. Pépin and P. Loubeyre, *Phys. Rev. B* **93**, 224104 (2016).
- [11] K. Takemura and A. Dewaele, *Phys. Rev. B* **78**, 104119 (2008).
- [12] C. Prescher and V. B. Prakapenka, *High Pressure Res.* **35**, 223 (2015).
- [13] T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal, *Mater. Sci. Forum* **378–381**, 118 (2001).
- [14] O. Degtyareva, E. Gregoryanz, M. Somayazulu, H. K. Mao, and R. J. Hemley, *Phys. Rev. B* **71**, 214104 (2005).
- [15] H. Fujihisa, Y. Akahama, H. Kawamura, H. Yamawaki, M. Sakashita, T. Yamada, K. Honda, and T. Le Bihan, *Phys. Rev. B* **70**, 134106 (2004).
- [16] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties*, 2nd ed. (Springer, Berlin, 2005).
- [17] B. Li, Y. Ding, D. Y. Kim, R. Ahuja, G. Zou, and H. K. Mao, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108**, 18618 (2011).
- [18] E. E. Gordon, K. Xu, H. Xiang, A. Bussmann-Holder, R. K. Kremer, A. Simon, J. Köhler, and M. Whangbo, *Angew. Chem.* **55**, 3682 (2016).
- [19] R. Akashi, W. Sano, R. Arita, and S. Tsuneyuki, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 075503 (2016).

DISCUSSION CONCLUSIVE

Les résultats et développements présentés dans les chapitres précédents permettent de tirer certaines conclusions et font ressortir plusieurs axes de recherche pour de futurs travaux. Ces différents points sont discutés dans cette partie après avoir brièvement résumé le travail effectué sur chaque système.

Hydrures de stockage LiBH_4 et NaBH_4

LiBH_4 et NaBH_4 , deux borohydrures d'intérêt pour le stockage de l'hydrogène, ont été étudiés expérimentalement sous de très hautes pressions pouvant atteindre les 300 GPa. Aucune nouvelle transition de phase n'a été détectée dans NaBH_4 qui est pressenti comme stable dans sa phase orthorhombique $Pnma$ jusqu'à sa métallisation, comme le suggèrent les calculs de DFT effectués. Au contraire, la substitution de Na^+ par Li^+ , cation plus électronégatif et de plus petite taille, semble favoriser un polymorphisme très riche sous pression. Si l'augmentation de la pression, tout comme une descente en froid, fige la rotation des tétraèdres $[\text{BH}_4]^-$ dans les autres borohydrures alcalins, dans le cas de LiBH_4 , cette rotation est activée à partir de 20 GPa pour vraisemblablement être figée vers les 60 GPa lors d'une nouvelle transition de phase jusqu'alors inconnue. Aucune fermeture de gap n'a été relevée jusqu'à 200 GPa pour NaBH_4 et 300 GPa pour LiBH_4 . D'après les calculs, l'organisation tétraédrale des atomes d'hydrogène autour d'un atome de bore est a priori conservée jusqu'à la métallisation qui s'effectue lors d'une transition vers une phase dite « polymérique » formée de l'alternance d'un plan de lithium avec un plan de chaînes B-B reliées entre elles par des atomes d'hydrogène. Cette phase métallique apparaîtrait respectivement à 425 GPa et à 706 GPa pour LiBH_4 et NaBH_4 .

Perspectives pour le stockage de l'hydrogène

Revenons sur les trois effets possibles de la pression sur les borohydrures qui ont été indiqués en introduction générale et que nous rappelons ici :

- Découverte de nouveaux polymorphes haute pression plus denses
- Découverte de phases haute pression possédant des tétraèdres déformés ce qui impliquerait une température de désorption plus faible
- Augmentation de la densité volumique en hydrogène par insertion d'H₂ dans la maille cristalline.

Qu'en est-il pour LiBH₄ et NaBH₄ dont l'étude sous pression a été étendue au-delà du Mbar dans ce travail de thèse ?

En ce qui concerne le premier point, les phases haute pression de NaBH₄ sont décevantes. En effet, la variation de volume lors des transitions de phase n'excède pas les 3% pour ce borohydrure (variation maximale lors de la transition de la phase *Pnma* vers la phase métallique). Le cas de LiBH₄ est toutefois plus intéressant, la variation de volume atteignant les 13 % lors du passage de la phase II à la phase III à 1 GPa. Les autres transitions de phase à plus haute pression se situent également aux alentours de 3%.

La géométrie des tétraèdres dans les différents polymorphes haute pression de NaBH₄ et LiBH₄ dépend fortement de la phase considérée. Dans le cas de NaBH₄, seule la phase *Pnma* s'avère intéressante. En effet, si l'on se fie aux optimisations structurales par DFT, à défaut d'avoir une étude par diffraction de neutrons, les distances H-H intertétraèdres sont raccourcies lorsque la pression augmente, ce qui a pour conséquence de déformer les tétraèdres. La distance minimale entre atomes d'hydrogène de tétraèdres différents est de 2.05 Å avec un angle H-B-H maximal de 111° à 12 GPa contre (1.61 Å, 115.2°) ; (1.34 Å, 119.2 Å) et (1.16 Å, 125.8°) à respectivement 100, 300 et 700 GPa. Si ce comportement est intéressant d'un point de vue purement physique, cette forte dissymétrie n'étant pas intrinsèque à la phase *Pnma* de NaBH₄ mais causée uniquement par l'application d'une pression très élevée, l'intérêt pour le stockage de l'hydrogène semble nul. Dans le cas de LiBH₄, alors que la première étude de la phase III orthorhombique postulait des tétraèdres très déformés dans le groupe d'espace *Ama2*, là aussi à cause d'une distance H-H intertétraèdre réduite à 1.87 Å à 2.4 GPa [18], la situation est légèrement différente dans la structure *I4₁/acd* démontrée plus stable par les calculs et l'expérience [154]. La distance minimale H-H intertétraèdre dans cette nouvelle structure est beaucoup plus importante (2.41 Å à 1.5 GPa) mais bien que les tétraèdres soient par conséquent moins déformés, l'angle minimum de 105.9° (distance H-H correspondante de 1.96 Å) reste toutefois relativement éloigné des 109.5°. A supposer que le lien de causalité entre l'asymétrie des tétraèdres et une température de décomposition réduite soit bien avéré, la phase III de LiBH₄ reste la plus prometteuse pour le stockage de l'hydrogène. Si nous extrapolons son volume à 0 GPa (phase démontrée métastable à T < 200 K), sa densité volumique en hydrogène serait de 138 kg H₂/m³ contre 122 kg H₂/m³ pour la phase II.

La piste de l'insertion d'hydrogène dans ces composés est certes la plus exploratoire mais peut-être la plus prometteuse pour le domaine du stockage de l'hydrogène. Les calculs de DFT prédisent stable une structure de type $(\text{NaBH}_4)(\text{H}_2)_{0.5}$ à partir de 150 GPa. Si cette pression reste très élevée, des expériences préliminaires tendent à démontrer une insertion d'hydrogène à 50 GPa lorsque la phase *Pnma* de NaBH_4 est suffisamment chauffée en milieu transmetteur d'hydrogène. L'observation du vibron de H_2 comme signature de $(\text{NaBH}_4)(\text{H}_2)_x$ pourrait alors avoir été favorisée par la présence d'impuretés de H_2O . Le rôle des impuretés pour abaisser les pressions de synthèse des super-hydrures ou changer leurs propriétés électroniques reste complètement inexploré.

Un aller-retour simulation-expérience indispensable

L'étude expérimentale sous pression des composés ternaires constitués d'atomes légers comme LiBH_4 ne peut donner accès qu'à des informations parcellaires. Si l'absorption infrarouge et la spectroscopie Raman peuvent être utilisées jusqu'à des pressions de plusieurs Mbars, il n'en est pas de même pour la diffraction qui devient, comme nous l'avons vu, difficilement interprétable au-dessus de 50 GPa à cause de la faible épaisseur de l'échantillon. Certes, le signal de diffraction pourrait être amélioré en travaillant sur un monocristal de LiBH_4 , mais il est tout de même fort peu probable que la position des atomes d'hydrogène soit entièrement déterminée avec précision. Notons que cette incertitude expérimentale sur la structure exacte des mailles cristallines est également présente lors de l'étude des super-hydrures de type MH_x riches en hydrogène. Ainsi, il devient indispensable de pouvoir interpréter les résultats expérimentaux au regard de résultats de simulation. Le processus de convergence vers la bonne structure cristalline suit alors plusieurs étapes caractéristiques :

- Détermination de la position des atomes autres que les atomes d'hydrogène par diffraction
- Détermination de la position des atomes d'hydrogène par balayage complet de l'ensemble des combinaisons possibles (cas des hydrures de fer par exemple [5,6]) ou par dynamiques moléculaires. Vérification de leur stabilité thermodynamique relative.
- Vérification par comparaison du volume calculé et du volume expérimental.

Le cas de LiBH_4 est un parfait exemple de l'utilité du couplage simulation-expérience, les positions des atomes de bores et d'hydrogène en phase III ayant été affinées par Nakano et al. grâce à l'utilisation de calculs de dynamique moléculaire dont le point de départ se trouvait être la structure expérimentale proposée par Filinchuk et al. [18,154]. De plus, suite à ce travail de thèse, il apparaît clairement que les simulations effectuées en GGA-PBE sont très fidèles à la réalité pour ces hy-

drures à la fois ioniques et covalents, ce qui renforce la crédibilité d'un tel échange simulation-expérience. En effet, le diagramme de phase de NaBH_4 a été parfaitement reproduit par les simulations et le volume de LiBH_4 en phase cubique désordonnée (phase V) est en très bon accord avec le volume moyen des dynamiques moléculaires isobariques effectuées.

Cependant, le cas de LiBH_4 en phase VI est plus retors que le schéma classique évoqué ci-dessus car aucune position atomique n'a pu être déterminée par diffraction à 60 GPa. De plus, les structures prédites par des études théoriques sur des considérations physiques et de symétries se sont révélées inexactes. Ainsi, il apparaît nécessaire d'utiliser sur ce système des méthodes plus évoluées de prédiction de structures cristallines par des algorithmes de type génétique qui peuvent se fonder uniquement sur des considérations de volume (voir par exemple [218]).

Hydrogène piégé dans LiBH_4 : un détail très original

Bien que trop peu de données expérimentales soient pour l'heure disponibles pour avoir une bonne vision des phénomènes mis en jeu, la présence de molécules d'hydrogène en matrice de LiBH_4 soulève des questions physiques très intéressantes. En plus d'avoir été un marqueur efficace pour détecter les transitions de phase par infrarouge dans LiBH_4 , la valeur du nombre d'onde associé au vibron de ces molécules d' H_2 piégées en phase III est en effet étonnamment élevée. Si l'on considère une situation où quelques centaines de ppms de H_2 sont répartis dans l'échantillon, les molécules d'hydrogène ainsi piégées peuvent être vues comme isolées dans un environnement électronique particulier imposant une certaine fréquence de vibration à la molécule. Une situation similaire se retrouve lorsque des molécules d'hydrogène sont piégées en matrice de gaz rares. Dans cette situation, la bande d'absorption IR et le mode Raman de la vibration propre de la molécule

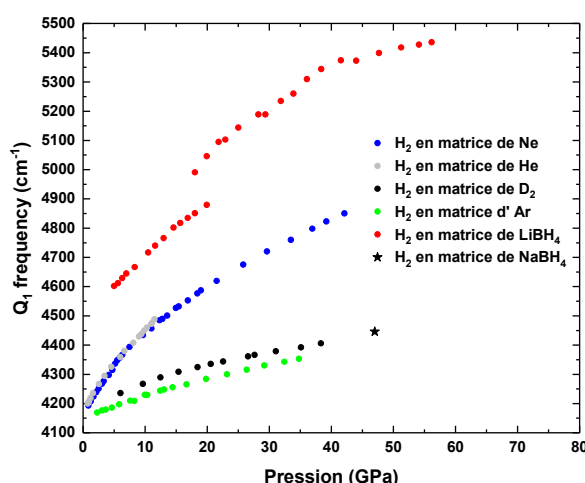


Figure 1 : Fréquence de vibration de la molécule d'hydrogène piégée en matrice de néon, argon, deutérium et de LiBH_4 . Les données en matrice de gaz rares sont extraites de [219,220] (spectroscopie Raman).

(mode Q1) diffèrent de quelques dizaines de cm^{-1} seulement [219]. On peut ainsi établir la Figure 1, qui montre une comparaison des fréquences obtenues pour H_2 piégé dans LiBH_4 et H_2 piégé en matrice de néon, argon et deutérium [219,220]. La molécule vibre nettement plus rapidement dans LiBH_4 avec des valeurs jamais atteintes jusqu'à présent à notre connaissance. Si ce potentiel record de fréquence de vibration pour une molécule d' H_2 reste à confirmer par des études plus poussées, il soulève indirectement la question de la fréquence maximale atteignable avant dissociation et, par là même, de la valeur minimale de la distance intramoléculaire (cf. par exemple [221–223] présentant la règle de Badger et une étude d'une molécule d' H_2 confinée dans une boîte sphérique). Ce problème forme en lui-même un sujet d'étude intéressant et les borohydrures pourraient potentiellement aider à s'approcher expérimentalement de ces valeurs limites.

Il faut noter que cette fréquence du vibron de H_2 piégé dans LiBH_4 reflète un champ cristallin très fort. En quelque sorte le volume disponible pour cette molécule piégée dans la matrice est beaucoup plus faible que dans toutes les autres matrices, ce qui n'est pas favorable à une forte concentration de H_2 dans LiBH_4 .

Super-hydrures H_3S et CrH_x pour la supraconductivité

Cette étude s'est attachée à mettre en évidence la stœchiométrie en hydrogène maximale atteignable en faisant réagir du soufre ou du chrome directement avec de l'hydrogène en cellule à enclumes de diamant.

Sous l'action d'un laser YAG initiant la réaction à 70 GPa, le soufre forme un composé de Van de Waals de type $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$ (composé H_3S dans sa forme non métallique). Si sa structure est bien celle prédite numériquement par Duan et al. [32], ces résultats apparaissent cependant comme en contradiction avec l'explication la plus admise que la supraconductivité à 200 K et 150 GPa observée dans H_2S est due à sa décomposition en H_3S + Soufre [31]. En effet, aucune des deux phases supraconductrices de H_3S prévues stables à partir du Mbar par les études numériques et potentiellement observées à ces pressions dans le système H_2S ne sont apparues lors de la montée en pression sur $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$ jusqu'à 160 GPa. Le sujet étant d'importance pour la communauté scientifique, d'autres études à la fois théoriques et expérimentales ont été publiées depuis le travail présenté dans cette thèse. La synthèse de H_3S métallique en phases supraconductrices $Im\bar{3}m$ et $R\bar{3}m$ a, a priori, été réalisée par réaction directe entre le soufre et l'hydrogène non pas à 70 ou à 100 GPa mais directement à 150 GPa, ce qui vient renforcer la thèse de la décomposition de H_2S [217]. Dans le même temps toutefois, une étude numérique propose une structure ionique modulée de stœchiométrie H_2S comportant des entités SH^- H_3S^+ pouvant expliquer l'ensemble des pics de diffraction et la température critique record observée par Eremets et al., relançant ainsi le débat sur l'origine de la supraconductivité de H_2S sous pression [213]. Dans ce contexte, de nouvelles études sur le système Soufre + hydrogène apparaissent nécessaires pour comprendre les différences observées

entre études expérimentales et établir indiscutablement le diagramme de phase sous pression de H_3S avec la conséquence de pouvoir déterminer si oui ou non H_3S pur peut être responsable de la supraconductivité observée dans H_2S .

En ce qui concerne le chrome, deux nouveaux hydrures ont été synthétisés par réaction directe du métal avec l'hydrogène : Cr_2H_3 et CrH_2 . L'hydruration se réalise alors par le remplissage progressif des sites octaédriques (CrH) puis des sites tétraédriques (Cr_2H_3 et CrH_2) d'une structure *hcp*. Ce mécanisme s'avère différent de celui en jeu dans les hydrures de fer pour lesquels l'augmentation du rapport H:Fe se réalise via une reconstruction totale du réseau cristallin [5,6]. Si, dans le fer, le ratio H:Fe a été porté, à l'aide de chauffage laser, à 5:1 au-dessus de 130 GPa, il aurait dû en être de même avec le chrome, les prédictions numériques postulant une stœchiométrie CrH_8 associée à une reconstruction au-delà de 130 GPa. Le peu d'études expérimentales sur l'hydruration des métaux de transition par chauffage laser (condition qui se révèle nécessaire dans la majeure partie des cas) en présence d'hydrogène nous empêche ici de pouvoir dégager des tendances parmi ce groupe. En effet, parmi les métaux ne s'hydrurant que faiblement à pression ambiante ($\text{MH}_{x \leq 1}$) et étudiés par cette méthode, seuls le fer, l'iridium et le niobium semblent s'hydrurer par reconstruction sous pression [5,6,224,225]. Le chrome, le tungstène ou encore le palladium, restent sur des hydrurations de type interstitielles (après une possible primohydruration reconstitutive vers un hydrure *hcp* connu à pression atmosphérique) [184,226]. Là encore, d'autres expériences doivent être menées pour essayer de dégager, par exemple, des règles selon les colonnes du bloc d du tableau périodique. Une telle étude requiert une approche systématique qui va à l'encontre d'une ruée vers l'or guidée par de nombreux calculs parfois très attirants et qui ne sont actuellement pas assez ajustés par une boucle de rétroaction salvatrice en provenance des expérimentateurs.

Caractérisation magnétique des super-hydrures sous pression

Une partie importante de ce travail de thèse fut consacrée à la conception d'une nouvelle cellule à enclume de diamant miniature compatible avec un magnétomètre à SQUID de type MPMS 3 en vue de détecter une éventuelle supraconductivité dans des super-hydrures synthétisés sous pression. Cette cellule est entièrement ajustable à des cellules à membrane conventionnelles et son design unique permet à l'expérimentateur d'effectuer une synthèse assistée par laser, de caractériser par diffraction de rayons X l'échantillon produit et enfin de mesurer un éventuel effet Meissner sans changer de cellule. Les premiers tests sur du plomb et l'hydrure PdH ont permis de valider le concept sur des échantillons de dimensions aussi faibles que $\varnothing 35 \times 35 \mu\text{m}$ à des pressions de quelques GPa. Cette cellule va ainsi permettre dans un premier temps de mesurer les températures de supraconductivité des hydrures de chrome dont les différents domaines de stabilité ont été bien établis par diffraction lors de ce travail de thèse. Elle permettra également de pouvoir effectuer une comparaison systématique des températures critiques calculées par DFT et des

températures réelles sur des échantillons cristallins de haute qualité. De plus, la maîtrise de la modélisation magnétique de la cellule permettra sans aucun doute d'améliorer cette première version pour pouvoir mesurer des échantillons de plus petites dimensions (dans la limite de résolution du magnétomètre soit environ un échantillon de $\varnothing 15 \times 15 \mu\text{m}$).

Augmentation de volume dans les hydrures sous pression

Comme il a été montré au cours de ce travail de thèse, l'hydruration d'un composé entraîne *de facto* une augmentation de son volume. Baranowski et al. furent les premiers à essayer de dégager une règle pour les métaux *fcc* du bloc d [230]. Ils trouvèrent que l'insertion d'hydrogène dans les sites interstitiels correspondait à une augmentation de volume de la maille métallique d'environ $3 \text{ \AA}^3$ à pression atmosphérique. Cette première intuition fut par la suite affinée par Fukai qui compila différents travaux sur ces hydrures interstitiels du bloc d et put dégager le volume induit par de l'hydrogène en position tétraédrique ($2.9 \pm 0.3 \text{ \AA}^3$) ou octaédrique ($2.2 \pm 0.3 \text{ \AA}^3$) [231]. Cette règle empirique est alors reliée par Fukai à des processus électroniques très similaires dans ces métaux lors de la dissolution de l'hydrogène à l'intérieur de la maille. Il note cependant que l'expansion de volume dans d'autres métaux comme les lanthanides est bien plus élevée, aux alentours de $4 \text{ \AA}^3$.

Cette étude de Fukai se limite toutefois à des hydrures de type interstitiels étudiés à pression atmosphérique ou sous quelques GPa uniquement. Intuitivement, on

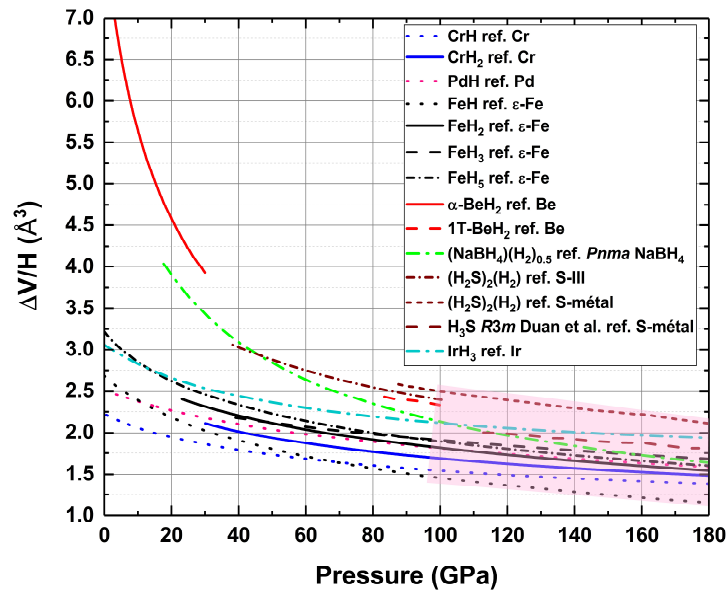


Figure 2 : Augmentation de volume par atome d'hydrogène pour différents hydrures. Les courbes sont obtenues en soustrayant l'équation d'état de l'élément non hydruré à celles des hydrures correspondants. Les données pour le béryllium, le fer, le soufre en phase III, le soufre en phase métallique *bco*, le soufre en phase *R3m* et pour l'iridium sont extraites de respectivement : [227] ; [5,6] ; [228] ; [229] ; [32] et [224].

peut émettre l'hypothèse que la pression favoriserait l'émergence de structures de plus en plus compactes dans lesquelles le volume disponible pour un atome d'hydrogène tendrait à converger autour d'une valeur moyenne légèrement plus faible que le volume de l'hydrogène atomique pur quel que soit l'élément formant l'hydrure. Une dispersion autour de cette valeur moyenne proviendrait alors de la précompression chimique exercée par le réseau hôte qui varierait en fonction de l'élément considéré et des structures en jeu. Si l'on trace l'augmentation de volume rapportée au nombre d'atomes d'hydrogène insérés ($\Delta V/H$) pour différents hydrures étudiés dans ce travail de thèse ou provenant de la littérature, cette hypothèse semble vérifiée.

En effet, comme on peut le voir en Figure 2, bien que les éléments choisis soient assez dispersés dans la classification périodique, le volume par atome d'hydrogène semble tout de même converger vers $2 \text{ \AA}^3$ à 100 GPa et ce malgré des volumes à basses pressions très disparates. Ce volume moyen décroît bien avec la pression pour atteindre les $1.7 \text{ \AA}^3$ à 150 GPa. La dispersion autour de cette valeur moyenne semble se stabiliser à partir de 100 GPa vers les $\pm 0.5 \text{ \AA}^3$. Il est à noter que ce graphique mélange des hydrures contenant des molécules d'hydrogène et d'autres contenant de l'hydrogène dissocié. On remarque que les premiers ont bien un $\Delta V/H$ moyen sensiblement supérieur aux seconds ($\sim 2.3 \text{ \AA}^3$ contre $1.9 \text{ \AA}^3$). Le béryllium semble faire office d'exception dans les hydrures contenant de l'hydrogène dissocié avec un $\Delta V/H$ anormalement élevé. De même, les primohydrurations en maille *hcp* semblent donner une expansion plus faible (cas de FeH et CrH dans lesquels l'hydrogène est en sites octaédriques). Toutefois, en excluant ces primohydrurations et bien que le manque de données expérimentales nous pousse ici à être prudents, il semblerait que l'on puisse dégager un volume d'expansion par atome d'hydrogène d'environ $1.9 \pm 0.2 \text{ \AA}^3$ à 100 GPa et $1.7 \pm 0.2 \text{ \AA}^3$ à 150 GPa pour les métaux de transition. Ainsi, cette faible dispersion permettrait de discriminer uniquement par des considérations de volume la stœchiométrie d'un hydrure du bloc d jusqu'à des ratios M:H de 1:4. La dispersion semble encore plus faible au sein des hydrures d'un même élément comme le montre l'exemple du fer où le $\Delta V/H$ pour les hydrures FeH₂, FeH₃ et FeH₅ est de $1.85 \pm 0.05 \text{ \AA}^3$ à 100 GPa. Une telle précision si elle se confirme pour d'autres hydrures pourrait permettre alors de discriminer jusqu'à des ratios de 1:18 !

Perspectives

Si cette étude s'est concentrée uniquement sur deux borohydrures particuliers, de nombreux autres hydrures ayant un intérêt pour le stockage de l'hydrogène restent à étudier sous pression en présence d'H₂. Parmi les plus prometteurs, nous pouvons citer ici le borohydrure de magnésium Mg(BH₄)₂ dans sa phase γ . Ce polymorphe synthétisé à pression ambiante par Filinchuk et al. possède une structure cristalline très ouverte ($\sim 33\%$ de vide) analogue aux structures des zéolites et est le premier hydrure capable de stocker des molécules en son sein. En effet, sous une

pression de 105 bars, l'hydrogène est absorbé dans le composé pour former $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 0.80\text{H}_2$, processus, qui cependant, ne remplit qu'une partie des sites disponibles [22]. Une étude sous pression en présence d'hydrogène permettrait probablement d'augmenter le nombre de molécules insérées et peut-être d'éviter l'amorphisation induite par une pression de quelques kilobars seulement. De plus, le borohydrure d'aluminium $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ est également un bon candidat pour une étude sous pression. Ce borohydrure a la particularité d'être liquide à température ambiante et sa température de décomposition se situe aux alentours de 70°C. Réussir à le porter sous pression pourrait éventuellement permettre d'obtenir une phase cristalline solide très dense et métastable. La formation d'un solide de Van der Waals avec l'hydrogène est une autre hypothèse plausible. Notons enfin que ces composés riches en hydrogène pourraient servir de source d'hydrogène dans les cellules à enclumes de diamant pour synthétiser de nouveaux hydrures, comme cela a déjà été suggéré pour NH_3BH_3 [232] ou AlH_3 déjà utilisé comme tel dans des dispositifs gros volume [233].

En ce qui concerne la supraconductivité, comme nous l'avons déjà écrit, après le record de supraconductivité dans H_2S sous pression, le temps est venu de commencer à faire une étude systématique pour essayer de dégager les paramètres qui font un super-hydrure supraconducteur à haute température critique (par exemple, indépendance entre le réseau des hydrogènes et le réseau hôte ou plutôt une forte liaison M-H comme dans le cas du soufre ?) La recherche de stœchiométrie toujours plus élevée en hydrogène n'est pas forcément la voie idéale, les cas du chrome ou du fer tendent à montrer que plus le rapport H:M augmente, plus le caractère métallique diminue, même si un mauvais conducteur peut être supraconducteur. A moins qu'au contraire, il faille aller chercher des valeurs extrêmes comme dans le césium (CsH_{16} sur l'enveloppe convexe vers les 50 GPa [29]) et voir ces composés comme de l'hydrogène dopé qui métalliserait à plus faible pression que l'hydrogène pur. Signalons, enfin, que la recherche d'hydrures ternaires supraconducteurs a commencé. Citons le cas de l'or qui ne forme aucun hydrure sous pression mais formerait un hydrure ternaire avec du potassium, du rubidium ou du césium. CsAuH_2 métalliserait à 30 GPa et deviendrait supraconducteur à 120 GPa [234]. Prenons également l'exemple d'un composé ternaire du type Li_2BH_6 prédit supraconducteur à 100 K et 200 GPa [235] et qui pourrait potentiellement être formé à partir d'une décomposition induite de LiBH_4 sous pression. Notons tout de même que cette dernière étude se fonde sur un algorithme évolutionniste de recherche de structure qui ne semble pas avoir permis de retrouver les phases haute pression de LiBH_4 mais seulement la phase *Pnma* stable à pression ambiante. La prudence est donc de mise.

Dans tous les cas, la recherche de nouveaux super-hydrures que ce soit pour le stockage de l'hydrogène ou la supraconductivité à température ambiante passera inmanquablement par la simulation. Il est cependant probable que la recherche d'hydrures ternaires oblige à coupler les codes de recherche de structure et d'optimisation structurale par DFT à des algorithmes de type *machine-learning* qui

se fondent sur des corrélations statistiques pour optimiser la composition d'un matériau en fonction de la propriété physique désirée [11]. L'insertion de données expérimentales (échecs ou réussites de l'observation de super-hydrures) dans ce type de programme est fondamentale pour assurer une convergence vers un matériau plausible. Les études en cellules à enclumes de diamant qui permettent de découvrir de nouvelles propriétés de la matière, en jouant sur le paramètre thermodynamique pression, ont ainsi toute leur place pour alimenter les bases de données nécessaires à ces algorithmes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Ley M, Meggouh M, Moury R, et al. Development of Hydrogen Storage Tank Systems Based on Complex Metal Hydrides. *Materials (Basel)*. 2015;8:5891–5921.
- [2] Mohtadi R, Orimo S. The renaissance of hydrides as energy materials. *Nat. Rev. Mater.* 2016;2:16091.
- [3] Zacharia R, Rather S ullah. Review of Solid State Hydrogen Storage Methods Adopting Different Kinds of Novel Materials. *J. Nanomater.* 2015;2015:1–18.
- [4] Nexans. Le plus long câble supraconducteur de transport d'énergie au monde mis sous tension sur le réseau de LIPA aux Etats-Unis [Internet]. Available from: https://www.nexans.fr/eservice/France-fr_FR/navigatepub_199954_-16156/Le_plus_long_cable_supraconducteur_de_transport_d_.html.
- [5] Pépin CM, Dewaele A, Geneste G, et al. New Iron Hydrides under High Pressure. *Phys. Rev. Lett.* 2014;113:265504.
- [6] Pépin CM, Geneste G, Dewaele A, et al. Synthesis of FeH₅ : a layered structure with atomic hydrogen slabs. *Science*. 2017;357:382–385.
- [7] Pépin C, Loubeyre P, Occelli F, et al. Synthesis of lithium polyhydrides above 130 GPa at 300 K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2015;112:7673–7676.
- [8] Struzhkin V V., Kim DY, Stavrou E, et al. Synthesis of sodium polyhydrides at high pressures. *Nat. Commun.* 2016;7:12267.
- [9] Božović I. High-temperature superconductivity: A conventional conundrum. *Nat. Phys.* 2016;12:22–24.
- [10] Liu H, Naumov II, Hoffmann R, et al. Potential high-T_c superconducting lanthanum and yttrium hydrides at high pressure. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2017;114:6990–6995.
- [11] Chen S. Mining Computer Simulations For New Materials. *APS News*. 2017;

- [12] Züttel A, Borgschulte A, Orimo SI. Tetrahydroborates as new hydrogen storage materials. *Scr. Mater.* 2007;56:823–828.
- [13] Ley MB, Jepsen LH, Lee Y, et al. Complex hydrides for hydrogen storage – new perspectives. *Mater. Today.* 2014;17:122–128.
- [14] Züttel A, Wenger P, Rentsch S, et al. LiBH₄ a new hydrogen storage material. *J. Power Sources.* 2003;118:1–7.
- [15] Züttel A, Rentsch S, Fischer P, et al. Hydrogen storage properties of LiBH₄. *J. Alloys Compd.* 2003;356–357:515–520.
- [16] Li C, Peng P, Zhou DW, et al. Research progress in LiBH₄ for hydrogen storage: A review. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011;36:14512–14526.
- [17] Mao J, Gregory D. Recent Advances in the Use of Sodium Borohydride as a Solid State Hydrogen Store. *Energies.* 2015;8:430–453.
- [18] Filinchuk Y, Chernyshov D, Nevidomskyy A, et al. High-pressure polymorphism as a step towards destabilization of LiBH₄. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2008;47:529–532.
- [19] Sundqvist B, Talyzin A V., Andersson O. Complex Hydrides Studied by Raman Spectroscopy and Thermal Conductivity Measurements under High Pressure. *MRS Proc.* 2007;971.
- [20] Song Y. New perspectives on potential hydrogen storage materials using high pressure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013;15:14524–14547.
- [21] Vajeeston P, Ravindran P, Vidya R, et al. Huge-pressure-induced volume collapse in LiAlH₄ and its implications to hydrogen storage. *Phys. Rev. B.* 2003;68:212101.
- [22] Filinchuk Y, Richter B, Jensen TR, et al. Porous and Dense Magnesium Borohydride Frameworks: Synthesis, Stability, and Reversible Absorption of Guest Species. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2011;50:11162–11166.
- [23] Chellappa RS, Somayazulu M, Struzhkin V V., et al. Pressure-induced complexation of NH₃BH₃-H₂. *J. Chem. Phys.* 2009;131.
- [24] Lin Y, Welchman E, Thonhauser T, et al. The structure and unconventional dihydrogen bonding of a pressure-stabilized hydrogen-rich (NH₃BH₃)(H₂)_x (x = 1.5) compound. *J. Mater. Chem. A.* 2017;5:7111–7117.
- [25] Ashcroft NW. Hydrogen Dominant Metallic Alloys: High Temperature Superconductors? *Phys. Rev. Lett.* 2004;92:187002 (1-4).
- [26] Struzhkin V V. Superconductivity in compressed hydrogen-rich materials: Pressing on hydrogen. *Phys. C Supercond. its Appl.* 2015;514:77–85.
- [27] Duan D, Liu Y, Ma Y, et al. Structure and superconductivity of hydrides at high pressures. *Natl. Sci. Rev.* 2016;4.

- [28] Shamp A, Zurek E. Superconductivity in Hydrides Doped with Main Group Elements Under Pressure. *Nov. Supercond. Mater.* 2017;3:14–22.
- [29] Shamp A, Hooper J, Zurek E. Compressed Cesium Polyhydrides: Cs+ Sublattices and H3- Three-Connected Nets. *Inorg. Chem.* 2012;51:9333–9342.
- [30] Eremets MI, Trojan IA, Medvedev SA, et al. Superconductivity in Hydrogen Dominant Materials: Silane. *Science.* 2008;319:1506–1509.
- [31] Drozdov AP, Eremets MI, Troyan IA, et al. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature.* 2015;525:73–76.
- [32] Duan D, Liu Y, Tian F, et al. Pressure-induced metallization of dense (H2S)2H2 with high-Tc superconductivity. *Sci. Rep.* 2014;4:6968.
- [33] Yu S, Jia X, Frapper G, et al. Pressure-driven formation and stabilization of superconductive chromium hydrides. *Sci. Rep.* 2015;5:17764.
- [34] Weir CE, Lippincott ER, Van Valkenburg A, et al. Infrared studies in the 1- to 15-micron region to 30,000 atmospheres. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* 1959;63A:55.
- [35] Bridgman PW. The Technique of High Pressure Experimenting. *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* 1914;49:627.
- [36] Van Valkenburg A. Conférence Internationale sur les Hautes Pressions. LeCreusot, Saone-et-Loire, France; 1965.
- [37] Barnett JD, Block S, Piermarini GJ. An Optical Fluorescence System for Quantitative Pressure Measurement in the Diamond-Anvil Cell. *Rev. Sci. Instrum.* 1973;44:1–9.
- [38] Dewaele A, Occelli F, Loubeyre P. New diamond anvils to perform static measurements up to 500 GPa (continuation) [Internet]. 2015. Available from: ftp://www.esrf.eu/pub/UserReports/56328_A.pdf.
- [39] Dubrovinskaia N, Dubrovinsky L, Solopova NA, et al. Terapascal static pressure generation with ultrahigh yield strength nanodiamond. *Mater. Sci.* 2016;2:e1600341.
- [40] No Title [Internet]. Available from: <http://www.almax-easylab.com/TypeLaStandardDesign.aspx>.
- [41] Boehler R, De Hantsetters K. New anvil designs in diamond-cells. *High Press. Res.* 2004;24:391–396.
- [42] Daniels WB, Ryschkewitsch MG. Simple double diaphragm press for diamond anvil cells at low temperatures. *Rev. Sci. Instrum.* 1983;54:115–116.
- [43] Letoullec R, Pinceaux JP, Loubeyre P. The membrane diamond anvil cell: A new device for generating continuous pressure and temperature variations.

High Press. Res. 1988;1:77–90.

- [44] Cynn H, Klepeis JE, Yoo C-S, et al. Osmium has the Lowest Experimentally Determined Compressibility. *Phys. Rev. Lett.* 2002;88:135701.
- [45] Pantea C, Mihut I, Ledbetter H, et al. Bulk modulus of osmium, 4–300K. *Acta Mater.* 2009;57:544–548.
- [46] Armentrout MM, Kavner A. Incompressibility of osmium metal at ultrahigh pressures and temperatures. *J. Appl. Phys.* 2010;107:93528.
- [47] Moss WC, Hallquist JO, Reichlin R, et al. Finite element analysis of the diamond anvil cell: Achieving 4.6 Mbar. *Appl. Phys. Lett.* 1986;48:1258–1260.
- [48] Brister KE, Vohra YK, Ruoff AL. Pressure profiles at multimegabar pressures in a diamond anvil cell using x-ray diffraction. *Rev. Sci. Instrum.* 1988;59:318–321.
- [49] Merkel S, Hemley RJ, Mao H. Finite-element modeling of diamond deformation at multimegabar pressures. *Appl. Phys. Lett.* 1999;74:656–658.
- [50] Mao HK, Bell PM. High-Pressure Physics: Sustained Static Generation of 1.36 to 1.72 Megabars. *Science.* 1978;200:1145–1147.
- [51] Akahama Y, Hirao N, Ohishi Y, et al. Equation of state of bcc-Mo by static volume compression to 410 GPa. *J. Appl. Phys.* 2014;116:223504.
- [52] Ruoff AL, Xia H, Luo H, et al. Miniaturization techniques for obtaining static pressures comparable to the pressure at the center of the earth: X-ray diffraction at 416 GPa. *Rev. Sci. Instrum.* 1990;61:3830–3833.
- [53] Occelli F, Loubeyre P, LeToullec R. Properties of diamond under hydrostatic pressures up to 140 GPa. *Nat. Mater.* 2003;2:151–154.
- [54] Anzellini S, Dewaele A, Occelli F, et al. Equation of state of rhenium and application for ultra high pressure calibration. *J. Appl. Phys.* 2014;115:43511.
- [55] Piermarini GJ, Block S, Barnett JD, et al. Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 kbar. *J. Appl. Phys.* 1975;46:2774–2780.
- [56] Mao HK, Xu J, Bell PM. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *J. Geophys. Res.* 1986;91:4673.
- [57] Dewaele A, Loubeyre P, Mezouar M. Equations of state of six metals above 94 GPa. *Phys. Rev. B.* 2004;70:94112.
- [58] Dewaele A, Torrent M, Loubeyre P, et al. Compression curves of transition metals in the Mbar range: Experiments and projector augmented-wave calculations. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2008;78:1–13.
- [59] Dorogokupets PI, Oganov AR. Ruby, metals, and MgO as alternative pressure scales: A semiempirical description of shock- wave, ultrasonic, x-ray, and

- thermochemical data at high temperatures and pressures. *Phys. Rev. B*. 2007;75:24115.
- [60] Liu L, Bi Y, Xu J-A. Ruby fluorescence pressure scale: Revisited. *Chinese Phys. B*. 2013;22:56201.
 - [61] Rekhi S, Dubrovinsky L, Saxena SK. Temperature-induced ruby fluorescence shifts up to a pressure of 15 GPa in an externally heated diamond anvil cell. *High Temp. Press.* 1999;31:299–305.
 - [62] Datchi F, LeToullec R, Loubeyre P. Improved calibration of the SrB₄O₇:Sm²⁺ optical pressure gauge: Advantages at very high pressures and high temperatures. *J. Appl. Phys.* 1997;81:3333–3339.
 - [63] Ming L, Bassett WA. Laser heating in the diamond anvil press up to 2000°C sustained and 3000°C pulsed at pressures up to 260 kilobars. *Rev. Sci. Instrum.* 1974;45:1115–1118.
 - [64] Belforte D, Levitt M, editors. *The industrial laser annual handbook*, 1990. Tulsa, Oklahoma USA: Pennwell Corp; 1990.
 - [65] Elias M, Lafait J. *La couleur. Lumière, vision et matériaux*. Humensis, editor. 2015.
 - [66] Shen G, Rivers ML, Wang Y, et al. Laser heated diamond cell system at the Advanced Photon Source for in situ x-ray measurements at high pressure and temperature. *Rev. Sci. Instrum.* 2001;72:1273.
 - [67] Atou T, Badding JV. In Situ Diffraction Study of the Formation of Rhenium Hydride at High Pressure. *J. Solid State Chem.* 1995;118:299–302.
 - [68] Besedin SP, Jephcoat AP, Hanfland M. Compressibility of hydrogen in Ni and Re hosts at pressures to 123 GPa. *High Press. Res.* 2000;17:225–234.
 - [69] Scheler T, Degtyareva O, Gregoryanz E. On the effects of high temperature and high pressure on the hydrogen solubility in rhenium. *J. Chem. Phys.* 2011;135:214501.
 - [70] Lemmon EW, Huber ML, McLinden MO. NIST standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.1, National Institute of Standards and Technology. 2013;
 - [71] Loubeyre P, LeToullec R, Hausermann D, et al. X-ray diffraction and equation of state of hydrogen at megabar pressures. *Nature*. 1996;383:702–704.
 - [72] Dias RP, Silvera IF. Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen. *Science*. 2017;355:715–718.
 - [73] Bennett DW. *Understanding single-crystal x-ray crystallography*. John Wiley & sons; 2010.
 - [74] Takemura K, Dewaele A. Isothermal equation of state for gold with a He-pressure medium. *Phys. Rev. B*. 2008;78:104119.

- [75] Dorogokupets PI, Dewaele A. Equations of state of MgO, Au, Pt, NaCl-B1, and NaCl-B2: Internally consistent high-temperature pressure scales. *High Press. Res.* 2007;27:431–446.
- [76] Prescher C, Prakapenka VB. *DIOPTAS*: a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration. *High Press. Res.* 2015;35:223–230.
- [77] Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B Condens. Matter.* 1993;192:55–69.
- [78] Boulton A, Louër D. Powder pattern indexing with the dichotomy method. *J. Appl. Crystallogr.* 2004;37:724–731.
- [79] Favre-Nicolin V, Černý R. FOX , “free objects for crystallography”: a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction. *J. Appl. Crystallogr.* 2002;35:734–743.
- [80] Rietveld HM. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 1969;2:65–71.
- [81] Dollase WA. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model. *J. Appl. Crystallogr.* 1986;19:267–272.
- [82] Vinet P, Ferrante J, Smith JR, et al. A universal equation of state for solids. *J. Phys. C Solid State Phys.* 1986;19:L467–L473.
- [83] Birch F. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300°K. *J. Geophys. Res.* 1978;83:1257.
- [84] Loubeyre P, Occelli F, Dumas P. Hydrogen phase IV revisited via synchrotron infrared measurements in H₂ and D₂ up to 290 GPa at 296 K. *Phys. Rev. B.* 2013;87:134101.
- [85] Akahama Y, Kawamura H. High-pressure Raman spectroscopy of diamond anvils to 250 GPa: Method for pressure determination in the multimegabar pressure range. *J. Appl. Phys.* 2004;96:3748–3751.
- [86] Akahama Y, Kawamura H. Diamond anvil Raman gauge in multimegabar pressure range. *High Press. Res.* 2007;27:473–482.
- [87] Akahama Y, Kawamura H. Pressure calibration of diamond anvil Raman gauge to 410 GPa. *J. Phys. Conf. Ser.* 2010;215:12195.
- [88] Martin RM. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods.* Cambridge University Press; 2004.
- [89] Ceperley DM, Alder BJ. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* 1980;45:566–569.
- [90] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made

Simple. Phys. Rev. Lett. 1996;77:3865–3868.

- [91] Gonze X, Rignanese G-M, Verstraete M, et al. A brief introduction to the ABINIT software package. Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater. 2005;220:558–562.
- [92] Hamann DR. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials. Phys. Rev. B. 2013;88:85117.
- [93] Rose-Innes AC, Rhoderick EH. Introduction to Superconductivity - 2nd Edition. 1978.
- [94] Timofeev Y a., Struzhkin V V., Hemley RJ, et al. Improved techniques for measurement of superconductivity in diamond anvil cells by magnetic susceptibility. Rev. Sci. Instrum. 2002;73:371–377.
- [95] Kawamura H, Tachikawa K. Measurement of superconductivity under high pressures. Cryogenics (Guildf). 1980;20:564–566.
- [96] Quantum Design. Magnetic Property Measurement System (MPMS®3) [Internet]. Available from: <https://www.qdusa.com/products/mpms3.html>.
- [97] Quantum Design. Magnetic Property Measurement System - SQUID VSM User's Manual. 2009.
- [98] Josephson BD. Possible new effects in superconductive tunnelling. Phys. Lett. 1962;1:251–253.
- [99] STAR Cryoelectronics. Mr. SQUID® User's Guide.
- [100] Fagaly RL. Superconducting quantum interference device instruments and applications. Rev. Sci. Instrum. 2006;77:101101.
- [101] HyperPhysics. SQUID Magnetometer [Internet]. Available from: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/Squid.html>.
- [102] Quantum Design. MPMS3 Product Description [Internet]. Available from: <https://www.qdusa.com/products/mpms3.html>.
- [103] Martin C, Agosta CC, Tozer SW, et al. Critical Field and Shubnikov-de Haas Oscillations of κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ under Pressure. J. Low Temp. Phys. 2005;138:1025–1037.
- [104] Graf DE, Stillwell RL, Purcell KM, et al. Nonmetallic gasket and miniature plastic turnbuckle diamond anvil cell for pulsed magnetic field studies at cryogenic temperatures. High Press. Res. 2011;31:533–543.
- [105] Girit G, Wang W, Attfield JP, et al. Turnbuckle diamond anvil cell for high-pressure measurements in a superconducting quantum interference device magnetometer. Rev. Sci. Instrum. 2010;81:73905.
- [106] Wang X, Misek M, Jacobsen MK, et al. Use of an advanced composite material in construction of a high pressure cell for magnetic ac susceptibility

measurements. High Press. Res. 2014;34:371–384.

- [107] Wang X, Kamenev K V. Review of modern instrumentation for magnetic measurements at high pressure and low temperature. Low Temp. Phys. 2014;40:735–746.
- [108] Alireza PL, Lonzarich GG. Miniature anvil cell for high-pressure measurements in a commercial superconducting quantum interference device magnetometer. Rev. Sci. Instrum. 2009;80:23906.
- [109] Kobayashi TC, Hidaka H, Kotegawa H, et al. Nonmagnetic indenter-type high-pressure cell for magnetic measurements. Rev. Sci. Instrum. 2007;78:23909.
- [110] Mito M, Hitaka M, Kawae T, et al. Development of Miniature Diamond Anvil Cell for the Superconducting Quantum Interference Device Magnetometer. Jpn. J. Appl. Phys. 2001;40:6641–6644.
- [111] Tateiwa N, Haga Y, Fisk Z, et al. Miniature ceramic-anvil high-pressure cell for magnetic measurements in a commercial superconducting quantum interference device magnetometer. Rev. Sci. Instrum. 2011;82:53906.
- [112] Tateiwa N, Haga Y, Matsuda TD, et al. Magnetic measurements at pressures above 10 GPa in a miniature ceramic anvil cell for a superconducting quantum interference device magnetometer. Rev. Sci. Instrum. 2012;83:53906.
- [113] Tateiwa N, Haga Y, Matsuda TD, et al. Note: Improved sensitivity of magnetic measurements under high pressure in miniature ceramic anvil cell for a commercial SQUID magnetometer. Rev. Sci. Instrum. 2013;84:46105.
- [114] Eremets MI. High Pressure Experimental Methods. Oxford University Press; 1996.
- [115] Walker IR. Considerations on the selection of alloys for use in pressure cells at low temperatures. Cryogenics (Guildf). 2005;45:87–108.
- [116] JX Nippon Mining & Metals. Titanium Copper Alloy C1990HP [Internet]. Available from: www.nmm.jx-group.co.jp/english/products/01_atsuen/hptc.html.
- [117] NGK Berylco. Propriétés des alliages Cuivre-Béryllium (Berylco) [Internet]. Available from: http://www.ngk-alloys.com/NGK_Berylco_Catalogue_Fr.pdf.
- [118] Cooley JC, Aronson MC. Origins of paramagnetism in berylliumcopper alloys. J. Alloys Compd. 1995;228:195–200.
- [119] Aubert & Duval. Alliage Titane TA6V ELI [Internet]. Available from: https://www.aubertduval.com/wp-media/uploads/sites/2/pdf/TA6V_ELI_FR.pdf.
- [120] KOBELCO Kobe Steel. Alliage de titane ultra haute résistance KS15-5-3, KST-VC [Internet]. Available from: http://www.kobelco.co.jp/products/titan/introduction/ks15-5-3_ks_t-

vc.html.

- [121] Kamishima K, Hagiwara M, Yoshida H. Investigation of a strong titanium alloy KS15-5-3 and the application to a high pressure apparatus for magnetization measurements. *Rev. Sci. Instrum.* 2001;72:1472.
- [122] Walker IR. Nonmagnetic piston–cylinder pressure cell for use at 35 kbar and above. *Rev. Sci. Instrum.* 1999;70:3402–3412.
- [123] Uwatoko Y, Todo S, Ueda K, et al. Material properties of Ni Cr Al alloy and design of a 4 GPa class non-magnetic high-pressure cell. *J. Phys. Condens. Matter.* 2002;14:11291–11296.
- [124] Samsonov GV, editor. Handbook of the physicochemical properties of the elements.
- [125] Koyama K, Hane S, Kamishima K, et al. Instrument for high resolution magnetization measurements at high pressures, high magnetic fields and low temperatures. *Rev. Sci. Instrum.* 1998;69:3009–3014.
- [126] Goto T, Shindo Y, Takahashi H, et al. Magnetic properties of the itinerant metamagnetic system $\text{Co}(\text{S}, \text{Se})_2$ under high magnetic fields and high pressure. *Phys. Rev. B.* 1997;56:14019.
- [127] EVEK GmbH. Alliage 40HNYU-VI [Internet]. Available from: <http://www.evek.org/splav-40hnyu-vi.html>.
- [128] Daunt JG, Smith TS. Superconductivity of Rhenium. *Phys. Rev.* 1952;88:309–311.
- [129] Meeker D. FEMM (Finite Element Method Magnetics) [Internet]. Available from: <http://www.femm.info/wiki/HomePage>.
- [130] Martelli P, Caputo R, Remhof A, et al. Stability and Decomposition of NaBH_4 . *J. Phys. Chem. C.* 2010;114:7173–7177.
- [131] Demirci UB, Akdim O, Andrieux J, et al. Sodium Borohydride Hydrolysis as Hydrogen Generator: Issues, State of the Art and Applicability Upstream from a Fuel Cell. *Fuel Cells.* 2010;10:335–350.
- [132] NREL/MP-150-42220. Go / No-Go Recommendation for Sodium Borohydride for On-Board Vehicular Hydrogen Storage - Independent review. 2007.
- [133] Remhof A, Łodziana Z, Martelli P, et al. Rotational motion of BH_4 units in MBH_4 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) from quasielastic neutron scattering and density functional calculations. *Phys. Rev. B.* 2010;81:1–9.
- [134] Soldate AM. Crystal Structure of Sodium Borohydride. *J. Am. Chem. Soc.* 1947;69:987.
- [135] Johnston HL, Hallett NC. Low Temperature Heat Capacities of Inorganic Solids. XIV. Heat Capacity of Sodium Borohydride from 15-300°K. *J. Am. Chem. Soc.* 1953;75:1467–1468.

- [136] Stockmayer WH, Stephenson CC. The Nature of the Gradual Transition in Sodium Borohydride. *J. Chem. Phys.* 1953;21:1311–1312.
- [137] Abrahams SC, Kalnajs J. The Lattice Constants of the Alkali Borohydrides and the Low-Temperature Phase of Sodium Borohydride. *J. Chem. Phys.* 1954;22:434–436.
- [138] Davis RL, Kennard CHL. Structure of sodium tetradeutero borate, NaBD₄. *J. Solid State Chem.* 1985;59:393–396.
- [139] Fischer P, Züttel A. Order-Disorder Phase Transition in NaBD₄. *Mater. Sci. Forum.* 2004;443–444:287–290.
- [140] Babanova OA, Soloninin A V., Stepanov AP, et al. Structural and dynamical properties of NaBH₄ and KBH₄: NMR and synchrotron X-ray diffraction studies. *J. Phys. Chem. C.* 2010;114:3712–3718.
- [141] Filinchuk Y, Chernyshov D, Dmitriev V. Light metal borohydrides: Crystal structures and beyond. *Zeitschrift für Krist.* 2008;223:649–659.
- [142] Kumar RS, Cornelius AL. Structural transitions in NaBH₄ under pressure. *Appl. Phys. Lett.* 2005;87:1–3.
- [143] Mosegaard L, Filinchuk Y, Cerenius Y, et al. Reactivity of LiBH₄: In Situ Synchrotron Radiation Powder X-ray Diffraction Study. *J. Phys. Chem. C.* 2008;112:1299–1303.
- [144] George L, Drozd V, Couvy H, et al. An extended high pressure-temperature phase diagram of NaBH₄. *J. Chem. Phys.* 2009;131:1–7.
- [145] Kim E, Kumar R, Weck PF, et al. Pressure-Driven Phase Transitions in NaBH₄: Theory and Experiments. *J. Phys. Chem. B.* 2007;111:13873–13876.
- [146] Sundqvist B. Pressure-Temperature Phase Relations in Complex Hydrides. *Solid State Phenom.* 2009;150:175–195.
- [147] Soulié J-P, Renaudin G, Černý R, et al. Lithium boro-hydride LiBH₄ I. Crystal structure. *J. Alloys Compd.* 2002;346:200–205.
- [148] Pistorius CWFT. Melting and polymorphism of LiBH₄ to 45 kbar. *Zeitschrift für Phys. Chemie Neue Folge.* 1974;88.
- [149] Harris PM, Meibohm EP. The crystal structure of lithium borohydride LiBH₄. *J. Am. Chem. Soc.* 1947;69:1231–1232.
- [150] Filinchuk Y, Chernyshov D, Cerny R. Lightest borohydride probed by synchrotron X-ray diffraction: Experiment calls for a new theoretical revision. *J. Phys. Chem. C.* 2008;112:10579–10584.
- [151] Talyzin AV, Andersson O, Sundqvist B, et al. High-pressure phase transition in LiBH₄. *J. Solid State Chem.* 2007;180:510–517.
- [152] Sundqvist B, Andersson O. Thermal conductivity and phase diagrams of some

- potential hydrogen storage materials under pressure. *Int. J. Thermophys.* 2009;30:1118–1129.
- [153] Dmitriev V, Filinchuk Y, Chernyshov D, et al. Pressure-temperature phase diagram of LiBH₄: Synchrotron x-ray diffraction experiments and theoretical analysis. *Phys. Rev. B.* 2008;77:1–11.
- [154] Nakano S, Fujihisa H, Yamawaki H, et al. Structural Analysis of Some High-Pressure Stable and Metastable Phases in Lithium Borohydride LiBH₄. *J. Phys. Chem. C.* 2015;119:3911–3917.
- [155] Yamawaki H, Fujihisa H, Gotoh Y, et al. Phase boundaries and molar volumes of high-temperature and high-pressure phase V of LiBH₄. *J. Phys. Chem. Solids.* 2015;76:40–44.
- [156] Yao Y, Klug DD. High-pressure phases of lithium borohydride LiBH₄: A first-principles study. *Phys. Rev. B.* 2012;86:64107.
- [157] Araújo CM, Ahuja R, Talyzin a. V., et al. Pressure-induced structural phase transition in NaBH₄. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2005;72:1–5.
- [158] Caputo R, Tekin A. Ab-initio crystal structure prediction. A case study: NaBH₄. *J. Solid State Chem.* 2011;184:1622–1630.
- [159] Bernstein N, Johannes MD, Hoang K. First-principles free energy calculations of the structural phase transition in LiBH₄ with I, Cl, Na, and K substitution. *Phys. Rev. B.* 2013;88:220102.
- [160] Łodziana Z, Vegge T. Structural Stability of Complex Hydrides: LiBH₄ Revisited. *Phys. Rev. Lett.* 2004;93:145501.
- [161] Tekin A, Caputo R, Züttel A. First-Principles Determination of the Ground-State Structure of LiBH₄. *Phys. Rev. Lett.* 2010;104:215501.
- [162] Yu F, Sun J-X, Tian R-G, et al. Structural transition of NaBH₄ under high pressure: Ab initio calculations. *Chem. Phys.* 2009;362:135–139.
- [163] Zhu CY, Liu YH, Tian FB, et al. High-pressure phase transitions in NaBH₄ from first-principles calculations. *Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys.* 2011;248:1139–1142.
- [164] Zurek E, Hoffmann R, Ashcroft NW, et al. A little bit of lithium does a lot for hydrogen. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2009;106:17640–17643.
- [165] Chen Y, Geng HY, Yan X, et al. Prediction of Stable Ground-State Lithium Polyhydrides under High Pressures. *Inorg. Chem.* 2017;56:3867–3874.
- [166] Baettig P, Zurek E. Pressure-Stabilized Sodium Polyhydrides: NaH_n (n>1). *Phys. Rev. Lett.* 2011;106:237002.
- [167] Xie Y, Li Q, Oganov AR, et al. Superconductivity of lithium-doped hydrogen under high pressure. *Acta Crystallogr. Sect. C.* 2014;70:104–111.

- [168] Lee G, Lee J-Y, Kim JS. Ab initio – phase diagram of NaBH₄. Solid State Commun. 2006;139:516–521.
- [169] Stokes HT, Hatch DM. FINDSYM : program for identifying the space-group symmetry of a crystal. J. Appl. Crystallogr. 2005;38:237–238.
- [170] Luo Z. China's imperial tombs and mausoleums. 1993.
- [171] Weichselfelder T. Über die Hydride der Metalle Nickel, Kobalt, Eisen und Chrom. Justus Liebig's Ann. der Chemie. 1926;447:64–77.
- [172] Snavely CA. A Theory for the Mechanism of Chromium Plating; A Theory for the Physical Characteristics of Chromium Plate. Trans. Electrochem. Soc. 1947;92:537.
- [173] Snavely CA, Vaughan DA. Unit Cell Dimension of Face-centered Cubic Chromium Hydride and Space Groups of Two Chromium Hydrides. J. Am. Chem. Soc. 1949;71:313–314.
- [174] Knödler A. Über die bildung von Chromhydrid durch elektrolyse und seine struktur. Metalloberfläche. 1963;17:161–168.
- [175] Antonov VE, Beskrovnny AI, Fedotov VK, et al. Crystal structure and lattice dynamics of chromium hydrides. J. Alloys Compd. 2007;430:22–28.
- [176] Venkatraman M, Neumann JP. The Cr-H (chromium-hydrogen) system. J. Phase Equilibria. 1991;12:672–677.
- [177] Van Zee RJ, DeVore TC, Weltner Jr. W. CrH and CrH₂ molecules: ESR and optical spectroscopy at 4K. J. Chem. Phys. 1979;32611:2051–2056.
- [178] Wang X, Andrews L. Chromium hydrides and dihydrogen complexes in solid neon, argon, and hydrogen: Matrix infrared spectra and quantum chemical calculations. J. Phys. Chem. A. 2003;107:570–578.
- [179] Gagliardi L, Pyykko P. How many hydrogen atoms can be bound to a metal? Predicted MH₁₂ species. J. Am. Chem. Soc. 2004;126:15014–15015.
- [180] Baranowski B, Bojarski K. No Title. Roczn. Chem. 1972;46:525.
- [181] Baranowski B, Bojarski K, Tkacz M. Cr-H and Cr-D systems in the high pressure Region. Proc. fourth Int. Conf. high Press. Kyoto. 1974. p. 577–579.
- [182] Ponyatovsky EG, Belash IT. No Title. Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1976;229:1171.
- [183] Fukai Y, Mizutani M. Phase Diagram and Superabundant Vacancy Formation in Cr-H Alloys. Mater. Trans. 2002;43:1079–1084.
- [184] Zaleski-Ejgierd P, Labet V, Strobel TA, et al. WH_n under pressure. J. Phys. Condens. Matter. 2012;24:155701.
- [185] Cockcroft JK, Fitch AN. The solid phases of deuterium sulphide by powder neutron diffraction. Zeitschrift für Krist. 1990;193:1–19.

- [186] Endo S, Ichimiya N, Koto K, et al. X-ray-diffraction study of solid hydrogen sulfide under high pressure. *Phys. Rev. B.* 1994;50:5865–5867.
- [187] Fujihisa H, Yamawaki H, Sakashita M, et al. Structures of H₂S: Phases I' and IV under high pressure. *Phys. Rev. B.* 1998;57:2651–2654.
- [188] Endo S, Honda A, Koto K, et al. Crystal structure of high-pressure phase-IV solid hydrogen sulfide. *Phys. Rev. B.* 1998;57:5699–5703.
- [189] Fujihisa H, Yamawaki H, Sakashita M, et al. Molecular dissociation and two low-temperature high-pressure phases of H₂S. *Phys. Rev. B.* 2004;69:214102.
- [190] Rousseau R, Boero M, Bernasconi M, et al. Ab initio Simulation of Phase Transitions and Dissociation of H₂S at High Pressure. *Phys. Rev. Lett.* 2000;85:1254–1257.
- [191] Endo S, Honda A, Sasaki S, et al. High-pressure phase of solid hydrogen sulfide. *Phys. Rev. B.* 1996;54:R717–R719.
- [192] Sakashita M, Yamawaki H, Fujihisa H, et al. Pressure-Induced Molecular Dissociation and Metallization in Hydrogen-Bonded H₂S Solid. *Phys. Rev. Lett.* 1997;79:1082–1085.
- [193] Li Y, Hao J, Liu H, et al. The metallization and superconductivity of dense hydrogen sulfide. *J. Chem. Phys.* 2014;140:174712.
- [194] Strobel TA, Ganesh P, Somayazulu M, et al. Novel Cooperative Interactions and Structural Ordering in H₂S-H₂. *Phys. Rev. Lett.* 2011;107:255503.
- [195] Li Y, Wang L, Liu H, et al. Dissociation products and structures of solid H₂S at strong compression. *Phys. Rev. B.* 2016;93:20103.
- [196] Einaga M, Sakata M, Ishikawa T, et al. Crystal structure of the superconducting phase of sulfur hydride. *Nat. Phys.* 2016;12:835–838.
- [197] Einaga M, Sakata M, Masuda A, et al. Two-year progress in experimental investigation on high-temperature superconductivity of sulfur hydride. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2017;56:05FA13.
- [198] Goncharov AF, Lobanov SS, Kruglov I, et al. Hydrogen sulfide at high pressure: Change in stoichiometry. *Phys. Rev. B.* 2016;93:174105.
- [199] Akashi R, Sano W, Arita R, et al. Possible “Magnéli” Phases and Self-Alloying in the Superconducting Sulfur Hydride. *Phys. Rev. Lett.* 2016;117:75503.
- [200] Akashi R, Sano W, Arita R, et al. Emergent Magnéli-type crystal phases and their mixture in pressurized sulfur hydride. *Nov. Supercond. Mater.* 2017;3:23–28.
- [201] Ishikawa T, Nakanishi A, Shimizu K, et al. Superconducting H₅S₂ phase in sulfur-hydrogen system under high-pressure. *Sci Rep.* 2016;6:8.
- [202] Kume T, Fukaya Y, Sasaki S, et al. High pressure ultraviolet-visible-near

- infrared study of colored solid hydrogen sulfide. *Rev. Sci. Instrum.* 2002;73:2355–2359.
- [203] Duwal S, Yoo C. Phase Diagram and Symmetrization of Dense D2S. *J. Phys. Chem. C.* 2016;120:21770–21777.
- [204] Duwal S, Yoo C-S. Reversible Photochemical Transformation of S and H2 Mixture to (H2S)2H2 at High Pressures. *J. Phys. Chem. C.* 2017;121:12863–12870.
- [205] Errea I, Calandra M, Pickard CJ, et al. High-Pressure Hydrogen Sulfide from First Principles: A Strongly Anharmonic Phonon-Mediated Superconductor. *Phys. Rev. Lett.* 2015;114:157004.
- [206] Akashi R, Kawamura M, Tsuneyuki S, et al. First-principles study of the pressure and crystal-structure dependences of the superconducting transition temperature in compressed sulfur hydrides. *Phys. Rev. B.* 2015;91:224513.
- [207] Errea I, Calandra M, Pickard CJ, et al. Quantum hydrogen-bond symmetrization in the superconducting hydrogen sulfide system. *Nature.* 2016;532:81–84.
- [208] Azadi S, Kühne TD. High-pressure hydrogen sulfide by diffusion quantum Monte Carlo. *J. Chem. Phys.* 2017;146:84503.
- [209] Komelj M, Krakauer H. Electron-phonon coupling and exchange-correlation effects in superconducting H3S under high pressure. *Phys. Rev. B.* 2015;92:205125.
- [210] Bernstein N, Hellberg CS, Johannes MD, et al. What superconducts in sulfur hydrides under pressure and why. *Phys. Rev. B.* 2015;91:60511.
- [211] Mazov LS. Comment on “Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system” (A. P. Drozdov et al., *Nature* 525, 73 (2015)). *arXiv.* 2015;
- [212] Gordon EE, Xu K, Xiang H, et al. Structure and Composition of the 200 K-Superconducting Phase of H2S at Ultrahigh Pressure: The Perovskite (SH–)(H3S+). *Angew. Chemie Int. Ed.* 2016;55:3682–3684.
- [213] Majumdar A, Tse JS, Yao Y. Modulated Structure Calculated for Superconducting Hydrogen Sulfide. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2017;56:11390–11393.
- [214] Gordon EE, Xu K, Xiang H, et al. Corrigendum: Structure and Composition of the 200 K-Superconducting Phase of H2S at Ultrahigh Pressure: The Perovskite (SH–)(H3S+). *Angew. Chemie Int. Ed.* 2016;55:3682–3684.
- [215] Leachman JW, Jacobsen RT, Penoncello SG, et al. Fundamental Equations of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen, and Orthohydrogen. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2009;38:721–748.

- [216] Singman CN. Atomic volume and allotropy of the elements. *J. Chem. Educ.* 1984;61:137.
- [217] Goncharov AF, Lobanov SS, Prakapenka VB, et al. Stable high-pressure phases in the H-S system determined by chemically reacting hydrogen and sulfur. *Phys. Rev. B.* 2017;95:1–12.
- [218] Oganov AR, Lyakhov AO, Valle M. How evolutionary crystal structure prediction works and why. *Acc. Chem. Res.* 2011;44:227–237.
- [219] Loubeyre P, LeToullec R, Pinceaux JP. Raman measurements of the vibrational properties of H₂ as a guest molecule in dense helium, neon, argon, and deuterium systems up to 40 GPa. *Phys. Rev. B.* 1992;45:12844–12853.
- [220] Loubeyre P, Letoullec R, Pinceaux JP. Properties of H₂ under strong compression in a Ne matrix. *Phys. Rev. Lett.* 1991;67:3271–3274.
- [221] Badger RM. A Relation Between Internuclear Distances and Bond Force Constants. *J. Chem. Phys.* 1934;2:128–131.
- [222] Badger RM. The Relation Between the Internuclear Distances and Force Constants of Molecules and Its Application to Polyatomic Molecules. *J. Chem. Phys.* 1935;3:710–714.
- [223] LeSar R, Herschbach DR. Electronic and vibrational properties of molecules at high pressures. Hydrogen molecule in a rigid spheroidal box. *J. Phys. Chem.* 1981;85:2798–2804.
- [224] Scheler T, Marqués M, Konôpková Z, et al. High-Pressure Synthesis and Characterization of Iridium Trihydride. *Phys. Rev. Lett.* 2013;111:215503.
- [225] Liu G, Besedin S, Irodova A, et al. Nb-H system at high pressures and temperatures. *Phys. Rev. B.* 2017;95:104110.
- [226] Brownsberger K, Ahart M, Somayazulu M, et al. Equation of state of palladium hydride and deuteride to 100 GPa. *APS Meet. Abstr.* 2016.
- [227] Pépin CM, Loubeyre P. Layered structure and re-entrant disproportionation observed in crystalline BeH₂ under pressure. *Phys. Rev. B.* 2016;93:224104.
- [228] Degtyareva O, Gregoryanz E, Mao H-K, et al. Crystal structure of sulfur and selenium at pressures up to 160 GPa. *High Press. Res.* 2005;25:17–33.
- [229] Luo H, Greene RG, Ruoff AL. β -Po phase of sulfur at 162 GPa: X-ray diffraction study to 212 GPa. *Phys. Rev. Lett.* 1993;71:2943–2946.
- [230] Baranowski B, Majchrzak S, Flanagan TB. The volume increase of fcc metals and alloys due to interstitial hydrogen over a wide range of hydrogen contents. *J. Phys. F Met. Phys.* 1971;1:307.
- [231] Fukai Y. *The Metal-Hydrogen System*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag; 2005.

- [232] Antonov VE, Bulychev BM, Fedotov VK, et al. NH_3BH_3 as an internal hydrogen source for high pressure experiments. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017;42:22454–22459.
- [233] Filipek SM. Metal Hydrides under High Hydrostatic Pressure. *J. Adv. Sci.* 2007;19:1–10.
- [234] Rahm M, Hoffmann R, Ashcroft NW. Ternary Gold Hydrides: Routes to Stable and Potentially Superconducting Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 2017;139:8740–8751.
- [235] Kokail C, von der Linden W, Boeri L. Prediction of high- T_c conventional superconductivity in the ternary lithium borohydride system. *Phys. Rev. Mater.* 2017;1:74803.

Titre : Super-hydrures sous pression pour le stockage de l'hydrogène et la supraconductivité : développement d'outils et résultats sur H_3S , CrH_x , LiBH_4 et NaBH_x

Mots clés : hydrures, pression, cellule à enclumes de diamant, supraconductivité, stockage de l'hydrogène

Résumé : Récemment, sous des pressions de plusieurs gigapascals, de nouveaux hydrures ont été synthétisés avec des propriétés étonnantes potentiellement porteuses de ruptures technologiques pour le stockage de l'hydrogène ou la supraconductivité. Plusieurs super-hydrures sont étudiés expérimentalement et simulés par DFT dans cette thèse. Les diagrammes de phases en pression de LiBH_4 et NaBH_4 , deux composés d'intérêt pour le stockage de l'hydrogène, sont explorés par diffraction de rayons X, spectroscopie Raman et infrarouge jusqu'à des pressions de 300 GPa sans observer de décomposition. L'insertion d'hydrogène dans NaBH_4 donne le super-hydrure $\text{NaBH}_4(\text{H}_2)_{0.5}$. Pour éclaircir l'interprétation de la supraconductivité record à 200 K trouvée dans H_2S sous pression, le

super-hydrure H_3S a été synthétisé à partir des éléments S et H. Les résultats de diffraction semblent en désaccord avec l'interprétation communément admise qu' H_3S en phase *Im-3m* est responsable de cette supraconductivité et laisse la porte ouverte à d'autres interprétations. Enfin, les super-hydrures CrH_x avec $x=1, 1.5$ et 2 ont également été synthétisés à partir des éléments et caractérisés par diffraction de rayons X. Si ces hydrures correspondent bien à ceux qui avaient été prédits numériquement, l'absence des stœchiométries plus élevées est discutée. Pour mesurer les températures de supraconductivité calculées dans les super-hydrures MH_x , une cellule à enclumes de diamant miniature permettant une détection de l'effet Meissner a été développée.

Title : Superhydrides under pressure for hydrogen storage and superconductivity: development of tools and results on H_3S , CrH_x , LiBH_4 and NaBH_x .

Keywords : hydrides, pressure, diamond anvil cell, superconductivity, hydrogen storage

Abstract : Recently, under pressures of several gigapascals, new hydrides have been synthesised with striking properties that may herald technological breakthroughs for hydrogen storage and superconductivity. In this PhD thesis, several superhydrides have been studied experimentally and simulated by DFT. The pressure phase diagrams of LiBH_4 and NaBH_4 , two compounds of interest for hydrogen storage, have been explored thanks to X-ray diffraction and Raman and infrared spectroscopy up to pressures of 300 GPa without observing any decomposition. The insertion of hydrogen inside NaBH_4 generates the superhydride $\text{NaBH}_4(\text{H}_2)_{0.5}$. To refine the interpretation of the record superconductivity found in H_2S under pressure at 200 K, the

superhydride H_3S has been synthesised from S and H elements. The results of the diffraction study seem to be at odds with the commonly accepted interpretation that *Im-3m* H_3S is responsible for the superconductivity observed and leaves the door open to other interpretations. Finally, CrH_x hydrides with $x = 1, 1.5$ and 2 have also been synthesised from the elements and characterised by X-ray diffraction. Although these hydrides do correspond to the ones that had been numerically predicted, the absence of the expected higher stoichiometries is discussed. To measure the superconductivity temperatures calculated for MH_x hydrides, a miniature diamond anvil cell which allows the detection of a Meissner effect has been developed.