HAL
open science

Structure et propriétés magnétiques de quelques super-hydrures sous pression : recherche d'un supraconducteur à Tc ambiante et de similarités avec l'hydrogène métallique

Bastien Guigue

▶ **To cite this version:**

Bastien Guigue. Structure et propriétés magnétiques de quelques super-hydrures sous pression : recherche d'un supraconducteur à Tc ambiante et de similarités avec l'hydrogène métallique. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris sciences et lettres, 2019. Français. NNT : 2019PSLET023 . tel-02873605

HAL Id: tel-02873605

https://pastel.hal.science/tel-02873605

Submitted on 18 Jun 2020

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.

PSL UNIVERSITÉ PARIS

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'ESPCI Paris

Structure et propriétés magnétiques de quelques super-hydrures sous pression : recherche d'un supraconducteur à T_C ambiante et de similarités avec l'hydrogène métallique

Structure and magnetic properties of some super-hydrides under pressure: search for an ambient T_C superconductor and similarities with metallic hydrogen

Soutenue par
Bastien GUIGUE
Le 20 septembre 2019

Ecole doctorale n° 397
Physique et Chimie des Matériaux

Spécialité
Physico-chimie

Composition du jury :

Matteo, CALANDRA Directeur de recherche, Sorbonne Université - CNRS	*Président*
Jean-François, ROCH Professeur, ENS Cachan - CNRS - Université Paris Sud	*Rapporteur*
Paul, DUMAS Directeur de recherche, Synchrotron SOLEIL - CNRS	*Rapporteur*
Marie-Aude, MEASSON Chargée de recherche, Institut Néel	*Examinatrice*
Frédéric, DATCHI Directeur de recherche, Sorbonne Université - CNRS	*Examinateur*
Brigitte, LERIDON Chargée de recherche, ESPCI Paris - CNRS	*Co-directrice de thèse*
Paul, LOUBEYRE Directeur de recherche, CEA-DAM	*Directeur de thèse*

ESPCI PARIS | PSL

«Je connais une planète où il y a un Monsieur cramoisi. Il n'a jamais respiré une fleur. Il n'a jamais regardé une étoile. Il n'a jamais aimé personne. Il n'a jamais rien fait d'autre que des additions. Et toute la journée il répète comme toi : "Je suis un homme sérieux ! Je suis un homme sérieux !", et ça le fait gonfler d'orgueil. Mais ce n'est pas un homme, c'est un champignon !»

ANTOINE DE SAINT-EXUPÉRY, *Le Petit Prince*

Remerciements

Si ce manuscrit conclut un long chapitre de ma vie, il ne saurait être le fruit de mon seul travail. De nombreuses personnes y auront contribué, de près ou de loin, et je tiens à les remercier ici.

Je tiens d'abord à remercier mon directeur de thèse, Paul Loubeyre. De m'avoir accueilli dans votre laboratoire, déjà, malgré toutes les contraintes administratives que cela représentait. Puis de m'avoir chaque jour soutenu, poussé lorsque je traînais un peu les pieds. J'ai énormément appris à votre contact, de votre curiosité, de votre détermination, de votre rigueur. Merci également d'avoir su être patient avec moi, qui suis parfois un peu obstiné... Vous êtes un scientifique comme il n'y en a plus beaucoup, et je suis sincèrement fier d'avoir été votre étudiant.

Je tiens ensuite à remercier Brigitte Leridon, ma "co-"directrice. Pour ton aide sur les manips SQUID, bien sûr, et tout ce que tu as pu m'apprendre sur la supraconductivité et le magnétisme. Mais surtout pour ta gentillesse, ton soutien quotidien, ta préoccupation pour mon avenir... Cette thèse, et la manière dont je l'ai vécue, auraient été très différentes sans toi, et je te suis infiniment reconnaissant pour tout ce que tu as fait pour moi.

J'aimerais également remercier Mme Marie-Aude Measson, MM. Frédéric Datchi et Matteo Calandra pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Merci également à MM. Jean-François Roch et Paul Dumas pour leurs corrections et précieux conseils.

Un grand merci à tous les membres du LHPS, pour votre accueil, votre aide et vos conseils, votre gentillesse : Ramesh André, Gunnar "Petit Lardon" Weck, Florent Occelli, Agnès Dewaele, et Thomas Plisson. Travailler avec vous fut un réel plaisir. J'aimerais particulièrement remercier Ramesh (sans qui le laboratoire ne pourrait sûrement pas tourner !) pour son aide précieuse, ainsi que pour sa dévotion. Merci à Charles Pépin (qui ne fait pas vraiment partie des permanents dans ma tête), Adrien Marizy et Dominique Laniel, tous les trois ex-thésards et dont les conseils avisés m'auront chaque jour servi. Dominique, mon co-bureau, merci pour toutes ces discussions que nous avons partagées, sur la physique comme sur la Corée du Nord. Adrien, mon partenaire de la team hydrures, tu m'auras appris énormément de choses et je te dois une grande partie de ce travail de thèse. Nos intelligentes conversations nocturnes

à l'ESRF vont me manquer ("Burn ! Burn !"). Merci à Jean-Antoine Queyroux, mon compagnon de râleries cette dernière année, et à Guillaume, peut-être-futur-thésard, pour sa bonne humeur. Enfin, merci également à Grégory Geneste et Jean-Baptiste Charraud pour leur aide sur les calculs ab initio, et à Valérie Paul-Boncour pour son aide sur les ternaires ainsi que sa gentillesse. Du côté de l'ESPCI, un grand merci à Silvana Mercone, avec qui j'aurai passé beaucoup de temps à remplir le SQUID d'hélium... Je souhaite également remercier chaleureusement Nicolas Bergeal, Cheryl Feuillet-Palma, Emmanuel Géron et Yacine Oussar de m'avoir fait confiance pour les TD/TP d'électromagnétisme et de mécanique quantique. Si j'ai enseigné avec vous, j'ai également beaucoup appris ! Je souhaite aussi remercier les membres de la ligne ID27 à l'ESRF qui auront pris du leur pour m'aider dans mes manips synchrotron : Mohamed Mezouar, Gaston Garbarino et Volodymyr Svitlyk. Cette thèse fut particulièrement laborieuse à mettre en place, et je remercie donc tout le personnel du CEA et de l'ESPCI qui ont fait en sorte qu'elle se déroule pour le mieux, malgré les complications administratives : Catherine Cherfils, François Jollet, Sandra Boullier et Brigitte Flouret au CEA, Ricardo Lobo et Sophie Demonchaux à l'ESPCI.

Merci à tous mes amis, sur qui j'ai pu compter pendant ces trois ans. En particulier un grand merci à Théo, BFF, pour son soutien sans faille outre-Manche, et à mon éternel binôme d'agreg, Guillaume. Merci à toute ma famille, mes grand-parents, parents, Marion, Lucie, et Victor. Vous tous m'avez apporté beaucoup de réconfort, de soutien, de bonheur. J'en suis là aujourd'hui en grande partie grâce à vous. Enfin, merci à Marianne, mon petit Groah, avec qui j'aurai tout partagé pendant ces trois années. Tu as toujours su être là pour moi, dans les bons moments comme dans les moins bons. Si une thèse n'est pas une période toujours facile, la vivre avec toi l'aura rendue beaucoup plus douce (et qu'on se le dise : sportive !). Merci pour tout, et d'être là : cette thèse est pour toi.

Table des matières

Table des figures **9**

I Introduction et méthodes 1

Introduction générale **3**

1 Quelques éléments de théorie de la supraconductivité **19**
1.1 Le phénomène de supraconductivité 19
1.2 Différents types de supraconducteurs 21
1.3 Les modèles de la supraconductivité 22
1.4 Effet de la pression 29

2 Méthodes expérimentales **33**
2.1 Génération de conditions extrêmes 33
2.2 Diffraction des rayons X 48
2.3 Mesures magnétiques 55

II Étude d'hydrures d'éléments simples sous pression 79

3 H_3S : synthèse directe à partir des éléments S et H **81**
3.1 Introduction 81
3.2 Premier article 87
3.3 Second article 93

4 PdH : recherche d'un polyhydrure et optimisation de la T_C **99**
4.1 Introduction 99
4.2 Article 102

4.3 Effet de taille : nanoparticules de palladium 111

5 UH_x : des super-hydrures à basse pression prometteurs 115

5.1 Introduction 115

5.2 Article 119

6 PbH_4 : un analogue vibrationnel de l'hydrogène ? 127

6.1 Introduction 127

6.2 Article 129

6.3 Etude préliminaire du système Pb-Li-H 134

III Des éléments simples aux hydrures ternaires 137

7 Fe_3Al : limites du protocole classique 141

7.1 Système Fe-Al : choix du système et composés disponibles 141

7.2 Prédictions de structure grâce aux calculs *ab initio* 142

7.3 Échec d'un protocole expérimental classique 144

8 YFe_2 : réaction spontanée avec l'hydrogène 149

8.1 Choix du système 149

8.2 Première étude sous pression d'hydrogène 150

IV Conclusion et perspectives 155

Bibliographie 167

Table des figures

1 Évolution de la T_C maximale mesurée au cours des années, jusqu'à la découverte des cuprates. 4
2 Diagramme de phase (H,T) d'un supraconducteur de type I. 5
3 Illustration schématique d'une batterie supraconductrice de type SMES (Superconducting Magnetic Energy Storage), adaptée depuis [154]. 7
4 Diagramme de phase (T,P) de l'hydrogène. 10
5 Températures critiques prédites de quelques super-hydrures, en fonction de leur stœchiométrie en hydrogène, d'après [45, 46, 57, 85, 108, 111, 122, 142, 185, 186, 208, 221, 225, 230]. 12

1.1 (a) Résistivité du mercure en fonction de la température, d'après [96, 135]. L'état supraconducteur correspond à une résistivité nulle. (b) Comportement d'un matériau transitant à T_C vers un état supraconducteur, ou vers celui de conducteur parfait, avec ou sans champ magnétique initial. Un supraconducteur expulsera toujours les lignes de champ, et le champ interne sera toujours nul. Dans le cas d'un conducteur parfait, le champ n'est expulsé que si celui-ci est appliqué après la transition ($T < T_C$). Sinon, avec un champ initial, les lignes de champs pénètrent dans le conducteur, et si le champ est coupé des courants induits sont générés. 20
1.2 Diagrammes de phases pour les supraconducteurs de types I et II, adaptés de [135]. Les supraconducteurs de type II présentent un état mixte intermédiaire. 22
1.3 Diagramme de Feynman de l'interaction électron-phonon, adapté de [135]. Au temps t, un électron de vecteur d'onde $\mathbf{k}_\uparrow$ crée un phonon de vecteur d'onde $\mathbf{q}$, interagissant à $t+\delta t$ avec l'électron $-\mathbf{k}_\downarrow$. La paire de Cooper est alors constituée des électrons $\mathbf{k}_\uparrow - \mathbf{q}$ et $-\mathbf{k}_\downarrow + \mathbf{q}$. 25
1.4 ΔT_C en fonction de la pression dans le cas du plomb, d'après [32]. 30

2.1 (a) Schéma d'une cellule à enclumes de diamant. (b) Loi empirique de Ruoff pour différentes tailles de culasses, adaptée de [176]. 34
2.2 Diamants tailles Drukker (a) et Almax-Boehler (b), tels que vendus par [51]. Les diamants Almax-Boehler présentent un siège conique, autorisant ainsi une plus grande ouverture optique au niveau du siège tout en conservant une surface d'appui suffisante. 35
2.3 Chambre expérimentale contenant une échantillon de soufre, un rubis, et une bille d'or. Le joint en rhénium est doré afin de le préserver de la diffusion de l'hydrogène. 37
2.4 Différentes textures de dépôt d'or, selon l'épaisseur de la couche et la méthode de dépôt utilisée : (a) 1000 Å, (b) 2000 Å, (c) 1000 Å- vide poussé, (d) 1000 Å- recuit. Images prises au microscope électronique. 38
2.5 (a) Cavité expérimentale percée au laser femtoseconde avant reprise au FIB. (b) Les parois présentent des stries propres à ce mode de perçage pouvant compromettre la tenue du joint à l'hydrogène. 39
2.6 Spectre de luminescence d'un rubis, à 0,22 GPa et 11,5 GPa. La longueur d'onde des raies R_1 et R_2 augmente avec la pression. 40
2.7 (a) Spectre Raman du diamant au 1er ordre, encart : droite de calibration de la pression en fonction de la fréquence du vibron. (b) Vibron Raman de l'hydrogène moléculaire, encart : courbe de calibration de la fréquence du vibron en fonction de la pression. 42
2.8 Diagramme de diffraction de rayons X de l'or, de structure $Fm\bar{3}m$ (pour $\lambda = 0.3738$ Å). 43
2.9 Chauffage avec un ou deux lasers : le gradient de température diminue lors de l'utilisation d'un second laser de chauffe : en surface, la température est maximale (rouge) et diminue en profondeur (jaune). 45
2.10 Diagrammes d'enthalpie vs YH_3+H_2 pour le système Y-H , adaptés de [120], à 100 GPa et à 140 GPa. 46
2.11 Schéma de principe de la diffraction d'une onde par un réseau 3D périodique, pour l'établissement de la condition de Bragg des interférences. 48
2.12 Schéma de principe de la diffraction des rayons X sur poudre. Ici, ont été représentés trois réseaux cristallines d_{hkl} diffractant une même longueur d'onde λ pour des conditions différentes (bleu, vert et rouge, diffractant à θ_1, θ_2 et θ_3 respectivement). Les cristallites ne diffractent que si leur orientation le leur permet, mais une collection aléatoire suffisamment grande permet de mesurer tous les angles de diffraction θ_i. 50

2.13 Exemple d'ajustement Le Bail pour un échantillon de palladium dans l'hydrogène à 4 GPa. 52
2.14 Diagramme de diffraction avant soustraction du bruit dû à l'effet Compton (a). Cliché de diffraction pour une poudre (b), et un monocristal (c), obtenus pour un même échantillon de palladium dans l'hydrogène à 4 GPa avant et après chauffage laser. 55
2.15 Schéma de principe d'un magnétomètre à SQUID de type MPMS. 58
2.16 Schéma de principe du circuit de détection associé au circuit de mesure SQUID, adapté de [39]. 59
2.17 Tension de sortie brute du circuit de mesure SQUID en fonction de la position de l'échantillon dans le gradiomètre, avec l'ajustement automatique réalisé par le logiciel. 61
2.18 Susceptibilité magnétique en fonction de la température des matériaux candidats pour la construction de notre cellule : NiCrAl en provenance d'Ukraine, NiCrAl en provenance du Japon [204] et Cu-3Ti. 65
2.19 (a) Image prise au profilomètre de la surface d'un siège en rhénium récupéré après être monté à 40 GPa. La ligne rouge indique la direction de coupe pour le profil z. (b) Profil z selon la ligne de coupe. 77
2.20 Courbes de montée en pression P en fonction de la pression membrane appliquée à la cellule, pour différentes configurations. 77

3.1 (a) Diagramme de phase et équation d'état théoriques de H_3S, d'après [48]. (b) Température critique mesurée en fonction de la pression, d'après [52]. Les variations de comportement de la T_C permettent de déduire les transitions de phase. 83

4.1 Différentes configurations possibles pour l'hydrure de palladium. 101
4.2 Distribution des tailles pour l'échantillon de nanoparticules de palladium utilisé. Encart : échantillon de nanoparticules sous pression d'hydrogène. . 111
4.3 Volume des nanoparticules de palladium mesuré par DRX en fonction de la pression (rouge), comparé au volume mesuré pour un échantillon de palladium massif (bleu). 112
4.4 Aimantation en fonction de la température pour un échantillon de nanoparticules de palladium sous pression d'hydrogène de 2,8 GPa. 113

5.1 Domaines de stabilité des hydrures du système U-H, adaptés de [109]. . . . 116

5.2 Équations d'état des hydrures devant être synthétisés avec notre protocole expérimental, d'après les prédictions *ab initio* issues de [109]. Le chauffage laser est représenté par des flèches rouges. 118

6.1 Représentation de $PbH_4(H_2)_2$, cristallisant avec la symétrie $C2/m$. 128
6.2 (a) Diffractogramme calculé pour β-PbLi ($R3m$) (b) Diffractogramme calculé pour β'-PbLi ($Pm\bar{3}n$). ($\lambda = 0{,}3738$ Å) 134
6.3 Diffractogramme obtenu à 50 GPa pour un échantillon de $Pb_{83}Li_{17}$ dans l'hydrogène. 135

7.1 Domaines de stabilité des hydrures de fer et d'aluminium. AlH_3 se forme dès 0,7 GPa, et est métastable à pression ambiante [11]. FeH est stable entre 4 et 71 GPa, FeH_2 entre 67 et 87 GPa et FeH_3 à partir de 90 GPa [163]. . . 142
7.2 Structures prédites par les calculs *ab initio* à partir des composés FeAl et Fe_3Al : (a) $FeAlH_4$ Cm, (b) $FeAlH_5$ Cm, (c) $FeAlH_6$ $P2/m$ et (d) Fe_3AlH_6 Cm. Les atomes Al sont représentés en bleu, les atomes Fe en jaune et les atomes H en rouge. 143
7.3 Différence d'enthalpie de formation de quelques hydrures du système FeAl-H avec $FeAlH_5$ (violet) pris comme référence : $FeAlH_3$ (carrés noirs), $FeAlH_4$ (ronds bleus) et $FeAlH_6$ (triangles rouges). Encart : Domaines de stabilité déduits des courbes d'enthalpie pour le système FeAl-H. 144
7.4 Équation d'état de Fe_3Al, mesurée dans le néon (ronds gris) et dans l'hydrogène (carrés bleus). Les barres d'erreur sont de 2% en pression, et $\pm 0{,}15$ Å^3 en volume. 145
7.5 Ajustement Le Bail de Fe_3Al à 9,8 GPa dans l'hydrogène, avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. 146
7.6 (a) Diagramme de diffraction obtenu après chauffage de Fe_3Al dans l'hydrogène à 25 GPa. Les réflexions peuvent être indexées par un mélange FeAl ($Pm\bar{3}m$) et FeH ($P6_3/mmc$). (b) Diagramme de diffraction obtenu après chauffage de Fe_3Al dans l'hydrogène à 50 GPa. La complexité du diagramme a empêché tout identification de mailles jusqu'à présent. 147

8.1 (a) Paramètres de maille de YFe_2H_x, obtenus par un ajustement Le Bail des données de diffraction, avec les mailles $Fd\bar{3}m$ (cubique) et $Pnm2$ (orthorhombique) respectivement. (b) Équation d'état de YFe_2H_x (triangles roses), comparée aux données issues de [191] obtenues pour YFe_2 (ronds verts) et YFe_2H_5 (carrés bleus). 151

8.2 Stœchiométrie x de YFe_2H_x en fonction de la pression. L'erreur sur le volume est de 0,05 Å^3, l'erreur sur la pression de 2%. Une régression linéaire de type $y = ax + b$ permet de modéliser la phase de chargement en hydrogène ($R^2 = 0{,}96$). 152
8.3 Comparaison des diagrammes de diffraction obtenus pour un échantillon de YFe_2H_x avant et après chauffage laser à 25 GPa. 153

Première partie

Introduction et méthodes

Introduction générale

Supraconductivité : un bref historique

La supraconductivité est un phénomène découvert il y a maintenant plus de 100 ans (en 1911) par Kamerlingh Onnes [96], lors d'une expérience sur le mercure, rendue possible par le développement d'une technique de liquéfaction de l'hélium [94]. Il mesura la résistivité du mercure à très basse température, et l'observa devenir brutalement nulle en dessous de 4 K. Il dira alors que le mercure a transité dans un nouvel état de la matière, qu'il appellera "supraconducteur". Il répétera cette expérience sur d'autres métaux, et notamment le plomb et l'étain [95]. Il reçut le prix Nobel en 1913 pour l'ensemble de ses travaux sur les propriétés de la matière à basse température. Aux découvertes de Kamerlingh Onnes succédèrent de nombreuses découvertes expérimentales, et en 1933 Meissner découvrit l'effet éponyme [147], propriété fondamentale d'un matériau supraconducteur. Ainsi, si celui-ci peut conduire le courant sans aucune dissipation d'énergie, il est aussi un diamagnétique parfait : le champ magnétique à l'intérieur du matériau est nul, et les lignes de champ sont expulsées lors de la transition normal-supraconducteur. Une première théorie de la supraconductivité naquit deux ans plus tard, grâce aux travaux des frères London [124]. Cette théorie, purement phénoménologique, permettait de rendre compte des deux effets sus-cités, via une description macroscopique de l'état supraconducteur. En 1950, cette théorie est étendue par Ginzburg et Landau, se basant sur des principes variationnels et faisant appel à une nouvelle fonctionnelle de l'énergie libre [73]. Il faudra attendre 1957 pour que paraisse la première théorie microscopique de l'état supraconducteur : il s'agit de la théorie "BCS" [12], qui valut à Bardeen, Cooper et Schrieffer le prix Nobel de physique en 1972. En 1962, Josephson prédit que si deux supraconducteurs étaient séparés par une fine couche d'un matériau dans l'état normal, les électrons supraconducteurs pourraient passer au travers par effet tunnel [93]. L'effet Josephson fut effectivement vérifié expérimentalement, et devint le troisième pilier fondamental de la caractérisation d'un supraconducteur après la résistivité nulle et l'effet Meissner. Cela valut à Josephson le prix Nobel en 1974. Cette

même année, la température critique (T_C) la plus haute mesurée est 23,2 K, pour Nb_3Ge [195]. Les supraconducteurs sont alors classés en deux catégories, types I et II (sur lesquels nous reviendrons dans le chapitre suivant) et parfaitement décrits par la théorie BCS de la supraconductivité. De nombreux matériaux se sont révélés être supraconducteurs, et notamment une grande partie des éléments alors connus de la classification périodique, tous respectant la limite supposée par la théorie BCS d'environ 30 – 40 K pour la T_C.

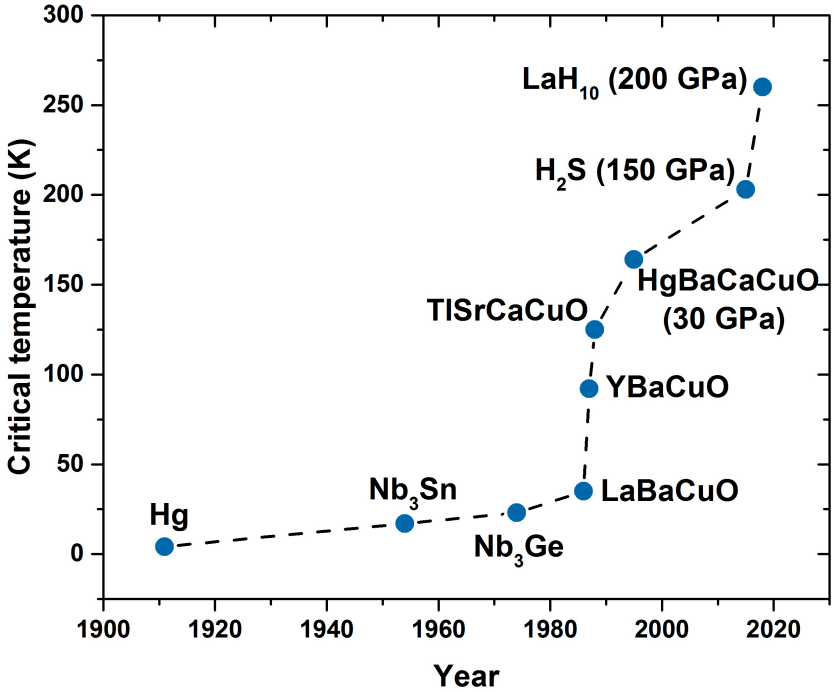

FIGURE 1 Évolution de la T_C maximale mesurée au cours des années, jusqu'à la découverte des cuprates.

En 1986, la supraconductivité connaît un premier tournant. Bednorz et Müller, qui obtiendront le prix Nobel l'année suivante, mesurent en effet une T_C supérieure à 30 K dans le système La-Ba-Cu-O [13]. Il s'agit d'un matériau de la famille des cuprates, un oxyde de cuivre de structure perovskite dopé aux terres rares, ici le baryum et le lanthane. Très vite, cette classe de matériaux se révèle être particulièrement intéressante : le cuprate YBaCuO est mesuré à 92 K en 1987 [220] (soit au-dessus de la température de liquéfaction de l'azote, à 77 K), Tl-Sr-Ca-Cu-O à 125 K en 1988 [190]... La limite théorique supposée par le modèle BCS est allègrement dépassée, et il faut réfléchir à une nouvelle théorie pour expliquer ces phénomènes. Aujourd'hui, nombreuses sont celles qui ont vu le jour pour décrire ce qu'on appelle couramment la supraconductivité "non conventionnelle", mais aucune ne fait l'unanimité. D'autres matériaux supraconducteurs aux propriétés exotiques ont été découverts, tels que les pnictures (composés à base de fer [97]) ou les fermions lourds [141],

ne pouvant pas toujours être décrits par la théorie BCS. En 1995, un nouveau record est établi. Le cuprate $HgBa_2Ca_2CuO_3O_8$, une fois pressurisé, voit sa T_C passer de 133 K à 164 K à 31 GPa [71]. La pression apparaît alors comme un nouveau paramètre sur lequel agir afin d'améliorer encore nos connaissances de l'état supraconducteur, et optimiser les grandeurs critiques qui le régissent.

Pourquoi s'intéresser à la supraconductivité ?

Si l'histoire de la supraconductivité, dont un premier volet est présenté dans la section précédente, est riche en prix Nobel de physique, c'est avant tout parce que ce phénomène possède des applications sociétales de premier plan. Les deux paramètres thermodynamiques de l'état supraconducteur sont la température et le champ magnétique. Il n'existe que pour des conditions (H,T) telles que $H < H_C$ et $T < T_C$, comme présenté sur la figure 2. L'existence d'un champ critique H_C implique celle d'un courant critique i_C, courant maximal pouvant circuler dans un matériau supraconducteur sans pertes, au-delà duquel le supraconducteur transite dans son état normal.

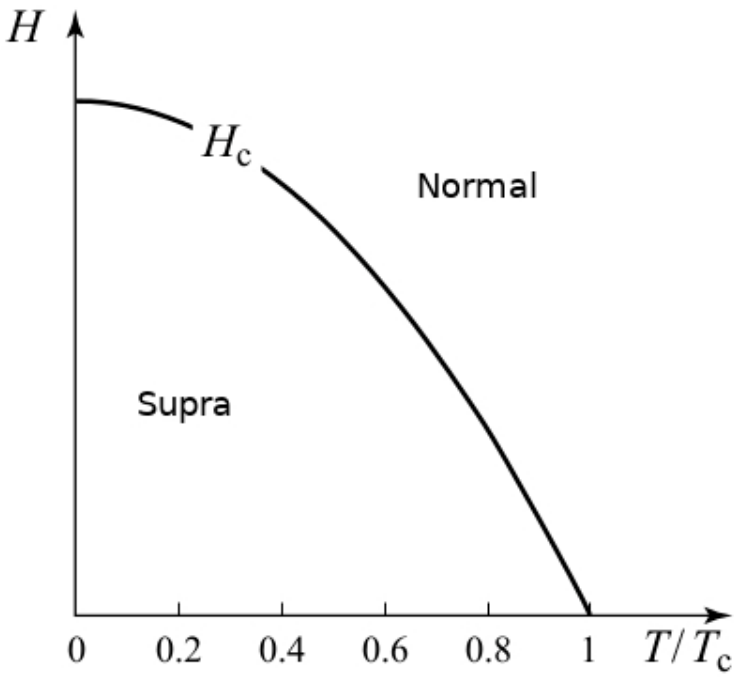

FIGURE 2 Diagramme de phase (H,T) d'un supraconducteur de type I.

Un supraconducteur possède, rappelons-le, trois propriétés fondamentales :

— Sa résistivité est nulle, ce qui veut dire qu'il peut transporter un courant $i < i_C$ sans aucune perte énergétique.

— Le champ magnétique dans un supraconducteur est nul : les lignes de champ sont totalement expulsées hors du matériau. C'est l'effet Meissner.

— Si deux supraconducteurs sont séparés par une fine couche d'un matériau normal (métallique ou isolant), les électrons supraconducteurs peuvent passer au travers par effet tunnel. C'est l'effet Josephson.

L'effet Meissner, bien que fascinant à observer, ne possède que peu d'applications. Nous pouvons toutefois en nommer deux principales. La lévitation magnétique est ce qui vient naturellement lorsque l'on pense à l'effet Meissner : si l'on approche un aimant permanent au-dessus d'une surface supraconductrice, celui-ci va léviter. En effet, un aimant permanent génère des lignes de champ magnétique. Celles-ci ne pouvant pénétrer le supraconducteur, il est contraint de léviter. Les trains à sustentation électrodynamique utilisent ce phénomène. Ils embarquent des supraconducteurs refroidis à l'hélium à bord du train, tandis que des électro-aimants sont placés sur les voies. Très gourmands en énergie, ces trains permettent d'atteindre des vitesses particulièrement impressionnantes : le record est détenu par un prototype japonais, avec une vitesse de 603 km/h [144]. Des trains de type Maglev ou Transrapid sont déjà utilisés, en Chine principalement. Une seconde application de l'effet Meissner est l'emploi du supraconducteur comme d'un bouclier magnétique [131, 181]. Il permet ainsi d'isoler complètement un système de l'environnement magnétique extérieur, ce qui peut être particulièrement utile par exemple dans le cas d'appareils de mesure sensibles au flux magnétique.

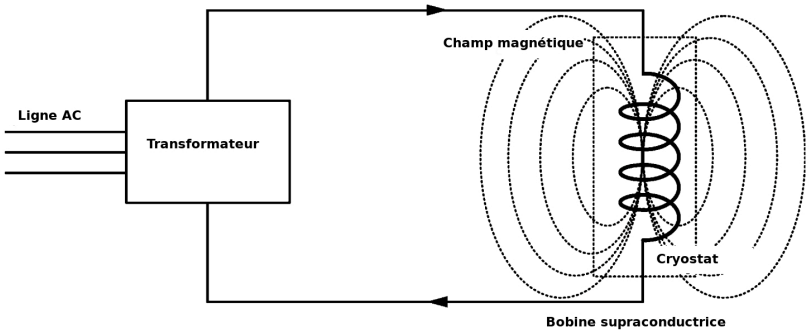

FIGURE 3 Illustration schématique d'une batterie supraconductrice de type SMES (Superconducting Magnetic Energy Storage), adaptée depuis [154].

Les propriétés de conduction des supraconducteurs sont la principale source d'applications technologiques. Tout d'abord, les supraconducteurs peuvent bien entendu servir comme lignes de transmission. Les lignes actuelles fonctionnent à haute fréquence, et avec une tension très élevée, afin de limiter au mieux les pertes en ligne. L'utilisation de supraconducteurs permettrait de fonctionner en courant continu et à basse tension, sans aucune perte d'énergie tout au long de la propagation du courant. Cette utilisation n'existe pour l'instant qu'à l'état de prototype, mais serait prête à être mise en œuvre [222]. On peut également imaginer des circuits électroniques supraconducteurs : puisqu'il n'y a pas de pertes énergétiques par effet Joule, ces circuits ne chaufferaient pas, permettant ainsi un gain énorme de longévité des composants, d'une part, et permettant également une densification des éléments tels que les transistors des processeurs, augmentant ainsi les performances de calcul [102]. Prenons un fil de cuivre de section 1 mm^2. Celui-ci va pouvoir supporter environ 20 A : la résistivité du matériau limite le flux électrique. Un supraconducteur ayant une résistivité nulle, celui-ci va pouvoir transporter une densité de courant largement supérieure (de l'ordre de $\sim 10^3$), tant que $i < i_C$. Cela va permettre de concevoir des électro-aimants générant des champs magnétiques bien plus intenses, puisque les bobines peuvent supporter des courants plus importants. Cette application est aujourd'hui courante : on trouve des électro-aimants supraconducteurs dans des installations scientifiques de type grands instruments (au CERN, avec les aimants du LHC [175], ou bien pour le projet ITER avec les aimants du réacteur TORE SUPRA [50]) mais également dans les hôpitaux, où ils permettent de faire de l'imagerie médicale IRM avec beaucoup plus de précision que des électro-aimants classiques [150]. Les supraconducteurs peuvent encore être utilisés comme batteries pour le stockage d'énergie, dont un schéma de principe est présenté sur la figure 3 : un circuit fermé supraconducteur permet de faire circuler un courant élevé pour une durée quasi-infinie, générant un champ magnétique induit permanent. L'énergie, alors stockée sous formes électrique et magnétique, peut ensuite être réutilisée de manière rapide. De telles batteries équipent par exemple la Bonneville Power

Administration à Portland, États-Unis, et sont commercialisées depuis les années 1980 [18].

L'effet Josephson est quant à lui à l'origine de nombreuses applications. On peut citer les boucles SQUID (Superconducting QUantum Interference Device), systèmes de mesure de flux magnétique parmi les plus précis et au cœur des magnétomètres modernes (tel que celui utilisé dans le présent travail) [116]. Les jonctions Josephson sont également utilisées sous forme de réseaux pour former des oscillateurs possédant une bande spectrale très fine, servant pour la détection d'ondes terahertz en astronomie [161], ou encore pour la télécommunication [151]. Enfin, les supraconducteurs étant dans un état quantique macroscopique, ils sont actuellement un des moyens les plus prometteurs pour fabriquer des "qubits", systèmes binaires à la base de l'informatique quantique. Les ordinateurs quantiques sont aujourd'hui la source d'un grand engouement technologique, puisqu'ils permettraient de décupler la puissance de calcul des ordinateurs actuels [33].

Toutes ces applications sont pleines de promesses, et nombreuses sont celles déjà utilisées ou en état de développement avancé. Toutefois, elles sont à nuancer par un problème majeur : la nécessité de refroidir le supraconducteur en dessous de sa T_C pour bénéficier de ses propriétés. Les cuprates possèdent certes une T_C telle que l'azote liquide suffit à les refroidir, mais leur courant critique i_C n'est pas suffisamment bon pour envisager des applications technologiques, et leur mise en forme est complexe. Les alliages supraconducteurs les plus couramment utilisés sont NbTi, ou bien encore Nb_3Sn, tous deux possédant des T_C de l'ordre de 10 et 20 K respectivement [143, 178]. S'ils sont préférés aux oxydes, c'est avant tout pour leurs grands courants critiques, mais ils doivent être refroidis à l'hélium. La liquéfaction de l'hélium est un procédé coûteux en énergie, et par ailleurs peu durable. L'hélium est un gaz rare qui une fois libéré dans l'atmosphère ne peut être recyclé. Outre les considérations environnementales liées aux procédés d'extraction de l'hélium gazeux depuis des poches souterraines, sa raréfaction induit actuellement une croissance exponentielle de son coût, rendant son utilisation de plus en plus sujette à caution. La nécessité de concevoir des matériaux supraconducteurs à haute T_C, et ayant également un haut courant critique, apparaît donc comme urgente afin de bénéficier des propriétés exceptionnelles de cet état de la matière.

Les “super-hydrures”, supraconducteurs haute T_C

Si en 1995 un nouveau record est établi [71], c’est en utilisant la pression comme nouvel outil pour augmenter la T_C, en optimisant certains des paramètres régissant l’état supraconducteur. L’effet de la pression sur la supraconductivité est subtil, tant celle-ci dépend de nombreuses propriétés intrinsèques aux matériaux, et fait l’objet d’une section dans le prochain chapitre. Notons toutefois dès à présent que l’on ne saurait tirer de conclusion générale : la T_C peut augmenter avec la pression [71], diminuer [125], voire l’un puis l’autre [183].

Toutefois, il serait réducteur de ne voir en la pression qu’un moyen d’optimiser la T_C d’un matériau supraconducteur. Elle permet en effet aujourd’hui d’accéder à de nouvelles phases exotiques : le domaine du megabar est maintenant facilement accessible expérimentalement. À de telles pressions, le terme pV dans la fonctionnelle de l’énergie libre de Gibbs du système peut augmenter de plus de 2 eV, ordre de grandeur de la plus forte liaison chimique entre deux atomes [86]. Les liaisons interatomiques ont donc la possibilité d’être complètement réorganisées, donnant ainsi naissance à des structures et réactions chimiques non-usuelles. Citons par exemple la formation d’anneaux O_8 à partir d’oxygène moléculaire O_2 à 10 GPa [128], une transition métal-isolant dans le sodium à 200 GPa [129], ou bien encore la réactivité de l’hélium (gaz rare jusque-là supposé totalement inerte) qui formerait avec le sodium le complexe Na_2He [44], un électride, et qui pourrait réagir avec de nombreux composés ioniques [123].

Parmi tous ces systèmes, l’hydrogène est un cas à part. Plus simple élément de la classification périodique, il n’en demeure pas moins l’objet de toutes les passions en physique des hautes pressions, depuis la prédiction en 1935 par Wigner et Huntington qu’il métalliserait sous pression [219]. À 25 GPa, les molécules H_2 devaient se dissocier, formant ainsi un réseau de protons (H monoatomique) au travers duquel se déplaceraient librement des électrons de conduction délocalisés. Cet état, véritable Graal des hautes pressions, a vu sa pression de transition théorique augmenter au fil des années, à mesure que les expériences parvenaient à atteindre des pressions toujours plus élevées, et révélant par là même un diagramme de phase riche et complexe. Une version actualisée est présentée sur la figure 4. À ce jour, si l’hydrogène métallique moléculaire pourrait bien avoir été découvert [127], la phase monoatomique demeure néanmoins hors d’atteinte – pour le moment.

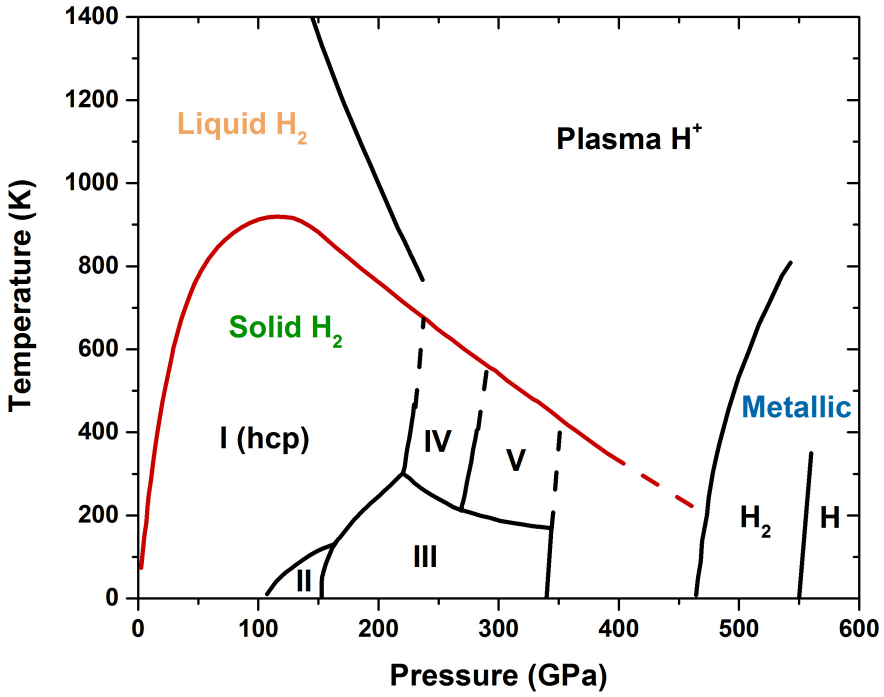

FIGURE 4 Diagramme de phase (T,P) de l'hydrogène.

En 1968 sort un article qui se révèlera fondateur. Neil Ashcroft prédit que l'hydrogène métallique serait supraconducteur, et postule une T_C particulièrement haute [8]. Son hypothèse s'appuie sur la théorie BCS [12] et l'équation de la T_C donnée dans le cadre de cette théorie, sur laquelle nous reviendrons dans le chapitre suivant :

$$T_C = 1{,}14\Theta_D e^{-1/N(0)V} \tag{1}$$

où Θ_D est la température de Debye, $N(0)$ la densité d'état des électrons supraconducteurs au niveau de Fermi et V le potentiel d'interaction. Pour l'hydrogène, les fréquences des phonons sont particulièrement élevées, du fait de la faible masse des atomes (préfacteur Θ_D). Il n'y a par ailleurs pas d'électrons de cœur – et donc aucun écrantage – d'où des éléments de matrice ion-électron très grands (V). Enfin, la répulsion de Coulomb de tels systèmes denses devrait être basse. Tous ces arguments ont conduit Ashcroft à cette intuition, et les premiers calculs prédisaient une T_C de l'ordre de 600 K, en considérant la structure *fcc* alors connue [134] ! Aujourd'hui, les calculs *ab initio* donnent une estimation de la T_C aux alentours de 300 K, soit la température ambiante [145]. L'hydrogène métallique serait donc le "meilleur" supraconducteur à ce jour, avec une T_C telle que toutes les considérations liées

au refroidissement, principaux obstacles à l'utilisation des supraconducteurs, disparaîtraient.

Cependant, la pression de métallisation de l'hydrogène (450 – 500 GPa [145]) étant une contrainte non négligeable à l'observation de ce phénomène, il fallut trouver une astuce. En 2004, constatant la propension de certains matériaux à piéger de l'hydrogène, Ashcroft postula que la pression chimique exercée par les atomes du réseau hôte sur l'hydrogène pouvait abaisser la pression de métallisation, tout en conservant de bonnes propriétés de supraconductivité [9]. En effet, la fréquence de Debye serait alors très élevée, du fait des atomes d'hydrogène, et la présence d'atomes plus lourds devrait renforcer le couplage électron-phonon. Si cette intuition se révéla vraie concernant la pression de métallisation, avec notamment la métallisation de l'hydrure de silicium SiH_4 à 60 GPa en 2008 [57], l'effet sur la supraconductivité de la forte pression d'hydrogène dans un réseau hôte est, nous allons le voir, plus subtil.

Cette nouvelle classe de matériaux est celle des "super-hydrures". Cette terminologie, introduite en 2009 par Zurek *et al.* [231], désigne des composés possédant une stœchiométrie anormalement élevée, et possédant des propriétés de supraconductivité haute T_C remarquables. Parmi les premiers polyhydrures synthétisés, nous pouvons citer les exemples de LiH_6 à 130 GPa [166], FeH_5 à 150 GPa [164] ou bien encore NaH_7 à 40 GPa et 2000 K [189]. Ils furent des démonstrations expérimentales de la possibilité de synthétiser des hydrures avec de telles stœchiométries, se rapprochant de l'idée d'Ashcroft de "doper" un réseau d'hydrogène avec des atomes métalliques [9]. Les premiers polyhydrures trouvés sous pression étaient formés avec des molécules H_2, mais ils s'avérèrent posséder une seconde famille de composés dans lesquels les atomes hôtes forment des liaisons métalliques avec les atomes d'hydrogène, organisés en réseaux denses d'ions H^-. Parallèlement, deux articles firent état de mesures de propriétés de supraconductivité haute T_C dans des polyhydrures : PH_3, avec une T_C de 100 K à 200 GPa [47], et H_2S, avec une T_C de 200 K à 150 GPa [45]. Cette dernière découverte est particulièrement importante pour deux raisons. D'une part, elle marque le début d'un intérêt nouveau pour les super-hydrures comme supraconducteurs haute T_C, tant théoriquement qu'expérimentalement. D'autre part, il s'agit de la première confirmation expérimentale d'une prédiction *ab initio* : H_2S se décomposant sous pression [68], une hypothèse probable pour expliquer la haute T_C mesurée est la présence de H_3S comme produit de décomposition, composé ayant été prédit supraconducteur haute T_C par Duan *et al.* à peine un an auparavant [48].

La confirmation expérimentale de la prédiction *ab initio* de Duan *et al.* a donné lieu à un véritable emballement des prédictions théoriques, avec des T_C et des stœchiométries toujours plus élevées. Les super-hydrures étant des supraconducteurs conventionnels (ils suivent la théorie BCS de la supraconductivité [12]), prédire leur T_C est plus aisé que pour d'autres classes de matériaux, telle que les cuprates. Ils peuvent ainsi faire l'objet d'une recherche systématique des propriétés de supraconductivité, afin de trouver les systèmes les plus prometteurs. Notons ici que contrairement à ce qu'avait proposé en premier lieu Ashcroft, T_C et stœchiométrie ne sont pas forcément corrélées. La figure 5 présente quelques T_C pour différents hydrures, avec une vaste gamme de stœchiométries. Comme nous pouvons le voir, l'analogie hydrure-hydrogène n'est pas complètement fondée. Les hydrures ne se comportent pas comme de l'hydrogène dopé, avec des propriétés se rapprochant asymptotiquement de celles de H métallique lorsque la stœchiométrie augmente.

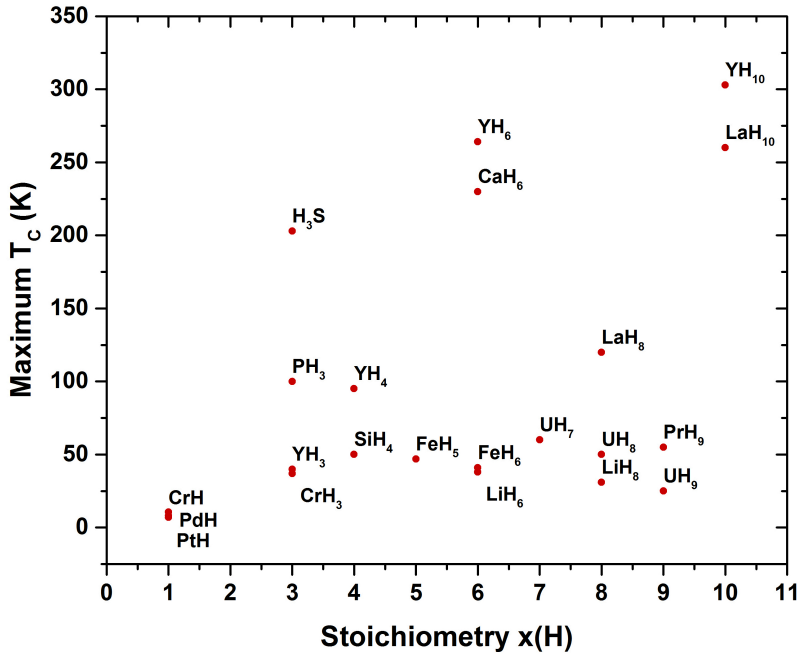

FIGURE 5 Températures critiques prédites de quelques super-hydrures, en fonction de leur stœchiométrie en hydrogène, d'après [45, 46, 57, 85, 108, 111, 122, 142, 185, 186, 208, 221, 225, 230].

Avec la récente découverte expérimentale d'une T_C de 260 K dans LaH_{10} à 200 GPa [46, 186], les super-hydrures pourraient définitivement s'imposer comme une avancée majeure en physique de la supraconductivité. La quasi-totalité de la classification périodique a d'ores et déjà été explorée grâce aux calculs *ab initio*, et a priori peu de super-hydrures d'éléments simples

pourraient maintenant détrôner LaH_{10}, si l'on en croit les prédictions théoriques.

Si ces prédictions se sont avérées justes pour H_3S et LaH_{10}, il est toutefois urgent de procéder à des vérifications expérimentales systématiques. Cela paraît indispensable d'une part afin de confirmer que les calculs sont suffisamment fiables et robustes, et peuvent à l'avenir se passer de l'expérience, mais aussi afin de créer une base de données expérimentales permettant de pousser plus loin l'effort prédictif en adoptant une démarche de type *materials by design*. Cette approche est la continuité logique des efforts de recherche actuels sur les super-hydrures. Cette recherche, jusque-là purement fondamentale, devra se déplacer vers la conception de supraconducteurs ayant des applications technologiques afin de mettre à profit les exceptionnelles découvertes de ces dernières années. Bien entendu, si la pression de synthèse de ces super-hydrures est considérablement plus basse que celle nécessaire à la métallisation de l'hydrogène, elle n'en demeure pas moins trop élevée pour ne serait-ce qu'imaginer une synthèse "gros volume". Ces phases n'existent par ailleurs que dans le domaine du megabar, et ne sont plus stables à pression ambiante. En plus de l'optimisation des propriétés de supraconductivité, il faut donc maintenant réfléchir à la métastabilité de ces composés, seule façon possible de leur donner une importance autre que purement fondamentale. Comme nous le verrons dans ce travail, des pistes existent, et méritent aujourd'hui d'être explorées. Les hydrures ternaires notamment paraissent être la suite logique vers laquelle doivent s'orienter les efforts théoriques et expérimentaux, afin, peut-être, de trouver un jour un super-hydrure supraconducteur aux conditions ambiantes – de température, mais aussi de pression.

Présentation de la thèse

Ce travail de thèse possède trois grands axes. Tout d'abord, nous nous sommes intéressés à la conception d'une cellule à enclumes de diamant permettant la mesure simultanée des propriétés de structure et de supraconductivité d'un hydrure, ceci afin de mener des études suffisamment fiables sur un système donné. Ensuite, nous nous sommes intéressés à un certain nombres de systèmes basés sur des éléments simples, tous présentant un comportement particulier, et ce afin de pousser plus avant l'échange théorie-expérience, étape nécessaire afin de valider les calculs *ab initio* et d'élaborer une base de données expérimentales. Enfin, nous avons mené des expériences préliminaires concernant différentes pistes qui aujourd'hui

s'offrent aux physiciens pour concevoir des hydrures avec de meilleures propriétés de supraconductivité, mais également de métastabilité.

Conception d'une cellule miniature amagnétique

La découverte de supraconductivité dans H_2S à une T_C record de 200 K a été rendue possible notamment grâce à l'utilisation d'un magnétomètre à SQUID [45]. D'une grande précision, cette technologie nécessite toutefois l'utilisation d'une cellule spéciale : miniature, et amagnétique. Si de telles cellules existent, elles ne permettent de réaliser que des mesures magnétiques. La caractérisation structurale doit être faite sur un second échantillon, dans une cellule classique. Ceci a notamment conduit à une controverse concernant l'origine de la supraconductivité dans H_2S : comment s'assurer que la phase supraconductrice est bien celle dont on fait par la suite la caractérisation structurale, puisque l'échantillon n'est pas le même ? Afin de pallier ce problème, nous nous sommes attachés à concevoir une cellule à enclumes de diamant qui serait à la fois compatible avec les magnétomètres à SQUID, mais également avec les outils de caractérisation usuels (spectroscopie Raman, diffraction des rayons X), afin d'obtenir des résultats fiables et proposer des hypothèses dont la crédibilité ne pourrait être remise en cause.

Hydrures d'éléments simples

L'hydrure de soufre H_3S est le super-hydrure par lequel ce domaine de recherches a connu un véritable essor. Toutefois, ce système conserve une part d'incertitudes, notamment liées au protocole expérimental initialement utilisé. Le sulfure d'hydrogène H_2S a été comprimé à froid, puis a subi un chemin thermodynamique complexe difficilement reproductible, avant de se révéler supraconducteur [45]. Se basant sur une prédiction *ab initio* publiée un an auparavant [48], les auteurs ont attribué ce phénomène de supraconductivité à la décomposition de H_2S, avec notamment H_3S comme produit de décomposition. Si des études structurales ont par la suite tenté de reproduire ce chemin thermodynamique, leurs conclusions étaient sujettes à controverse, tant les données expérimentales étaient de mauvaise qualité, du fait de la présence de nombreuses phases parasites nées de la décomposition de H_2S sous pression. Nous avons donc décidé d'élaborer un nouveau protocole expérimental, partant des éléments S et H, afin de synthétiser directement H_3S pur et de le caractériser sous pression. Deux études distinctes nous ont permis de déterminer les domaines de stabilité et métastabilité des différentes phases de H_3S sous pression, confirmant notamment l'existence de la phase

cubique supraconductrice *bcc* de H_3S à 150 GPa.

L'hydrure de palladium est, historiquement, la première démonstration de l'effet de la diffusion d'hydrogène sur la supraconductivité : le palladium n'est pas supraconducteur, alors que PdH l'est, avec une T_C aux alentours de 8 K à pression ambiante [185]. Il fut l'objet de nombreuses études, notamment du fait de l'effet isotopique inverse qu'il présente. En effet, le deutérure PdD possède une T_C plus élevée que PdH – elle est de l'ordre de 10 K [87]. Des physiciens ont cependant mesuré dans une récente étude une T_C de l'ordre de 60 K dans PdH [192]. Cette découverte vient donc défier la compréhension que l'on avait de ce système, notamment la structure que celui-ci adopte en présence d'hydrogène, ainsi que la possible existence de phases sur-stœchiométriques. Notre étude a donc eu pour but d'étudier le comportement des composés PdH et PdD jusqu'à une pression de 100 GPa et à haute température, afin d'étudier la stabilité du monohydrure. Ce travail a également été l'occasion de caractériser avec une grande précision la conséquence de l'effet isotopique sur les équations d'état de PdH et de PdD, et de mesurer leurs pressions d'équilibre. Des nanoparticules de palladium ont également été utilisées afin de détecter un possible effet de taille sur les propriétés de diffusion de H_2 et de supraconductivité.

Une étude extensive du système uranium-hydrogène a été menée, motivée par les calculs *ab initio* prédisant l'existence de super-hydrures UH_7 et UH_8 en dessous du megabar, avec une T_C relativement haute ($\sim$ 60 K pour UH_7) [108]. Nous avons étudié ce système jusqu'au megabar, synthétisant avec succès les hydrures UH_7 et UH_8. Les structures de ces hydrures ont pu être parfaitement déterminées, et confirment les calculs *ab initio* menés par Oganov *et al.* Nos données suggèrent par ailleurs l'existence d'une stœchiométrie intermédiaire, de type U_2H_{15}, et une étonnante analogie avec l'hydrogène métallique en terme de volume par atomes. L'uranium apparaît donc comme un cas d'école particulièrement intéressant pour caractériser les propriétés de l'hydrogène atomique, et ce en dessous de 100 GPa. L'étude de ce système a également été l'occasion de pousser le développement de notre cellule amagnétique pour magnétomètre à SQUID, afin de l'utiliser dans un domaine de pression plus important ($\sim$ 40 GPa) et de caractériser ainsi les propriétés magnétiques de UH_7.

Enfin, nous avons étudié le système plomb-hydrogène. Celui-ci ne forme aucun hydrure jusqu'à 140 GPa. L'hydruration n'est donc pas un phénomène intervenant pour la totalité des métaux, le plomb en étant le parfait contre-exemple, bien que l'hydrure PbH_4 soit prédit à basse pression par certaines études [28]. Ce travail est l'occasion d'illustrer le fait que malgré

l'émergence de toute une zoologie théorique de super-hydrures, tout élément ne possède pas forcément d'affinité particulière avec l'hydrogène, même à très haute pression, et il permet de compléter la base de données expérimentales déjà existante concernant l'hydruration des différents éléments de la classification.

Les systèmes simples explorés au cours de cette thèse et présentés dans ce manuscrit sont résumés dans le tableau suivant, avec les stœchiométries synthétisées et leur pression d'équilibre.

Hydrure	Stœchiométrie	Type	Pression d'équilibre
$(H_2S)_2H_2$	3	interstitiel	10 GPa
H_3S	3	composé	142 GPa
PdH	1	interstitiel	1,5 GPa
UH_3	3	interstitiel	0 GPa
UH_7	7	composé	37 GPa
U_2H_{15}	7,5	composé	80 GPa
UH_8	8	composé	94 GPa

Composés ternaires

LaH_{10} détient aujourd'hui le record de T_C pour un supraconducteur [46, 186]. Si cette découverte peut être vue comme l'apogée de la recherche sur les super-hydrures, elle pourrait en fait en constituer un tournant majeur. Deux points viennent en effet noircir le tableau. D'abord, la quasi-totalité de la classification périodique ayant été explorée grâce aux calculs *ab initio*, nous pouvons déjà affirmer que peu d'éléments peuvent aujourd'hui prétendre à rivaliser avec le lanthane. Le calcium et l'yttrium pourraient avoir des propriétés semblables [85, 120, 208]. De par leur conception, les super-hydrures n'offrent guère de possibilités d'optimiser leurs propriétés de supraconductivité, et apparaissent donc comme une impasse. Par ailleurs, la pression nécessaire à la synthèse de ces super-hydrures ($\sim$ 200 GPa dans le cas de LaH_{10}) ne leur donne qu'une portée limitée. S'ils permettent certes d'approfondir notre compréhension de la théorie de la supraconductivité et d'affiner les méthodes de calcul *ab initio*, les applications technologiques qui découleraient de l'existence de supraconducteurs à température ambiante sont condamnées à ne rester qu'une utopie si l'on ne parvient pas à étendre le domaine de stabilité de ces super-hydrures, et à diminuer leur pression de synthèse – l'idéal étant en dessous de 10 GPa pour envisager des synthèses "gros volume".

Pour contourner ces problèmes, une voie de recherche possible est l'utilisation de systèmes binaires à la place d'éléments simples. En effet, l'addition d'un troisième élément à un hydrure pourrait permettre de i) optimiser ses propriétés de supraconductivité de manière fine et augmenter la T_C, ii) rendre un hydrure métastable, iii) changer sa réactivité afin de diminuer sa pression d'équilibre. Il existe toutefois une infinité de possibilités de combinaisons d'hydrures ternaires, et les calculs *ab initio* devront jouer un rôle clé dans leur conception, nourris de données expérimentales. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés aux systèmes Fe-Al-H et Y-Fe-H. Des expériences préliminaires sur leur réactivité avec l'hydrogène ont permis de soulever les limites du protocole expérimental utilisé pour les hydrures simples, et de réfléchir ainsi à un protocole de synthèse de ces nouveaux hydrures ternaires.

Chapitre 1

Quelques éléments de théorie de la supraconductivité

1.1 Le phénomène de supraconductivité

C'est en 1911 que Kamerlingh Onnes découvrit le phénomène de supraconductivité [96]. Il observa alors une disparition de la résistivité du mercure à 4,2 K, et fit rapidement les mêmes constations pour l'étain et le plomb. Ce fut la première mise en évidence expérimentale d'une des propriétés fondamentales d'un supraconducteur : en dessous d'une certaine température critique (T_C) sa résistivité devient nulle, et le courant peut alors se propager dans le matériau sans aucune perte. La conductivité parfaite est donc la première caractéristique d'un supraconducteur, et elle est à l'origine des principales applications de ces matériaux (transmission de courants très intenses, production de forts champs). Mais cette propriété ne saurait à elle seule caractériser un supraconducteur : la seconde propriété fondamentale d'un tel matériau est l'effet Meissner [147]. Un supraconducteur se comporte comme un diamagnétique parfait, et lorsque l'on applique un champ magnétique les lignes de champ sont expulsées. Ce point le différencie d'un conducteur parfait, dans lequel un champ statique pourrait pénétrer : dans un tel métal, $\frac{\mathrm{d}\mathbf{B}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{0}$, tandis que dans un supraconducteur $\mathbf{B} = \mathbf{0}$.

L'induction magnétique $\mathbf{B}$ dans le matériau s'écrit :

$$\mathbf{B} = \chi\mathbf{M} + \mathbf{H} \tag{1.1}$$

où **H** est le champ magnétique appliqué, χ la susceptibilité magnétique et **M** l'aimantation. La contrainte $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ dans le matériau implique alors $\mathbf{H} = -\chi\mathbf{M}$ et donc $\chi = -1$.

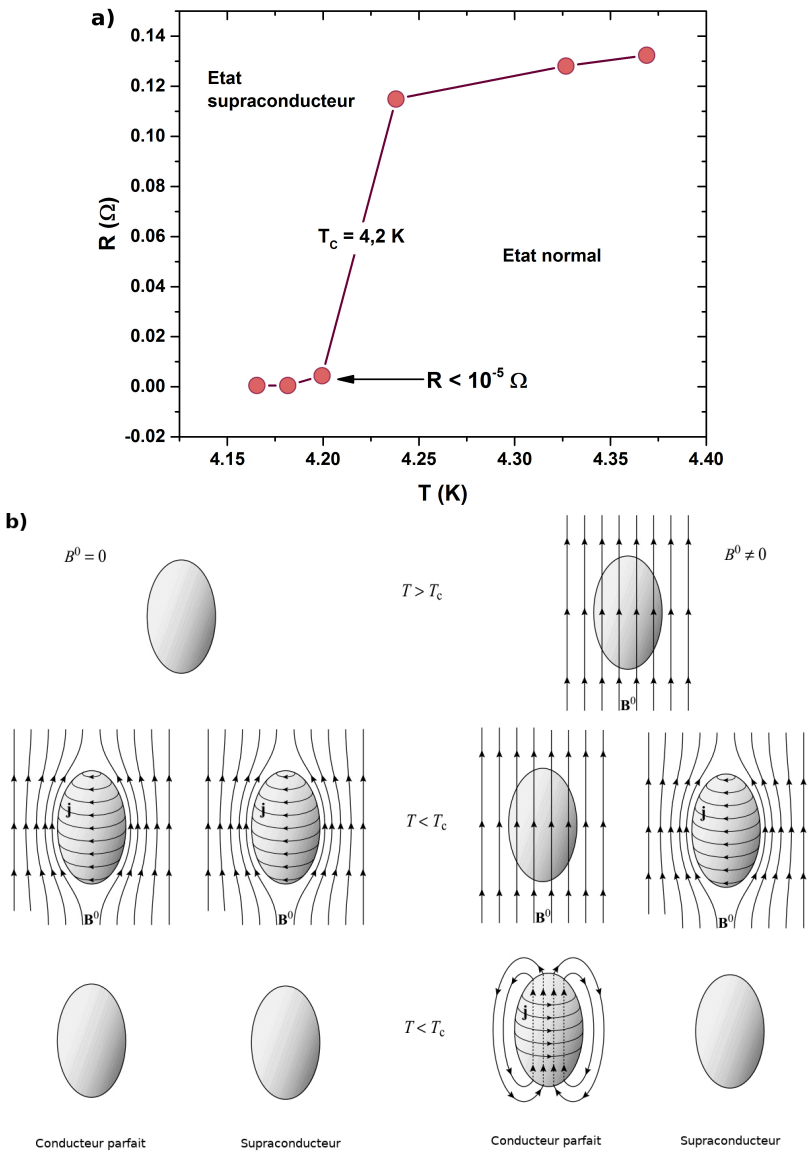

FIGURE 1.1 (a) Résistivité du mercure en fonction de la température, d'après [96, 135]. L'état supraconducteur correspond à une résistivité nulle. (b) Comportement d'un matériau transitant à T_C vers un état supraconducteur, ou vers celui de conducteur parfait, avec ou sans champ magnétique initial. Un supraconducteur expulsera toujours les lignes de champ, et le champ interne sera toujours nul. Dans le cas d'un conducteur parfait, le champ n'est expulsé que si celui-ci est appliqué après la transition ($T < T_C$). Sinon, avec un champ initial, les lignes de champs pénètrent dans le conducteur, et si le champ est coupé des courants induits sont générés.

La transition métal-supraconducteur n'est pas une transition structurale, et ne peut donc être détectée par diffraction des rayons X par exemple, ou par mesure de la densité volumique. Il s'agit d'une transition de phase du deuxième ordre, associée à une discontinuité de la chaleur spécifique du matériau.

Depuis la découverte de Kamerlingh Onnes, on s'est aperçu que de nombreux métaux et alliages sont en fait supraconducteurs, avec des T_C jusqu'à 18 K, faisant du mercure un cas loin d'être marginal. D'autres matériaux plus complexes ont depuis largement dépassé ces températures, ouvrant la porte à de nombreuses applications (stockage et transport de l'énergie, production de champs magnétiques intenses, informatique quantique notamment). Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons aux différents types de l'état supraconducteur et aux paramètres thermodynamiques qui le régissent. Nous poserons également les bases de la théorie dite "BCS" et son extension au couplage fort.

1.2 Différents types de supraconducteurs

Il existe deux types de supraconducteurs, comme le montre la figure 1.2. Comme nous l'avons vu précédemment, la température est un des paramètres thermodynamiques associés à l'état supraconducteur. Le second paramètre régissant cette transition est le champ magnétique H, et le comportement du matériau en fonction de H permet de définir le type de supraconducteur. Les supraconducteurs de type I (il s'agit de la plupart des métaux simples, sauf le vanadium, le niobium et le technétium) sont dans l'état supraconducteur pour $T < T_C$ et $H < H_C$. En dehors, le matériau est dans l'état normal. Le diagramme de phases d'un supraconducteur de type I est montré sur la figure 1.2. Dans le cas d'un supraconducteur de type I, on peut écrire une relation assez simple entre H_C et T. On a :

$$H_C(T) \approx H_C(0)\left(1-\left(\frac{T}{T_C}\right)^2\right) \tag{1.2}$$

Pour un supraconducteur de type II, dont le diagramme est montré sur la figure 1.2, on doit toujours avoir $T < T_C$, mais il existe cette fois deux champs critiques H_{C1} et H_{C2}. Pour $H < H_{C1}$ (≈ 1 kOe), le matériau se comporte comme un supraconducteur parfait, avec $\chi = -1$. Pour $H_{C1} < H < H_{C2}$, le matériau est dans un état mixte : bien que le champ magnétique puisse à nouveau pénétrer dans le matériau, des vortex d'état normal se forment.

Plus H augmente, et plus la taille des vortex diminue, jusqu'à H_{C2} où le matériau est dans l'état normal.

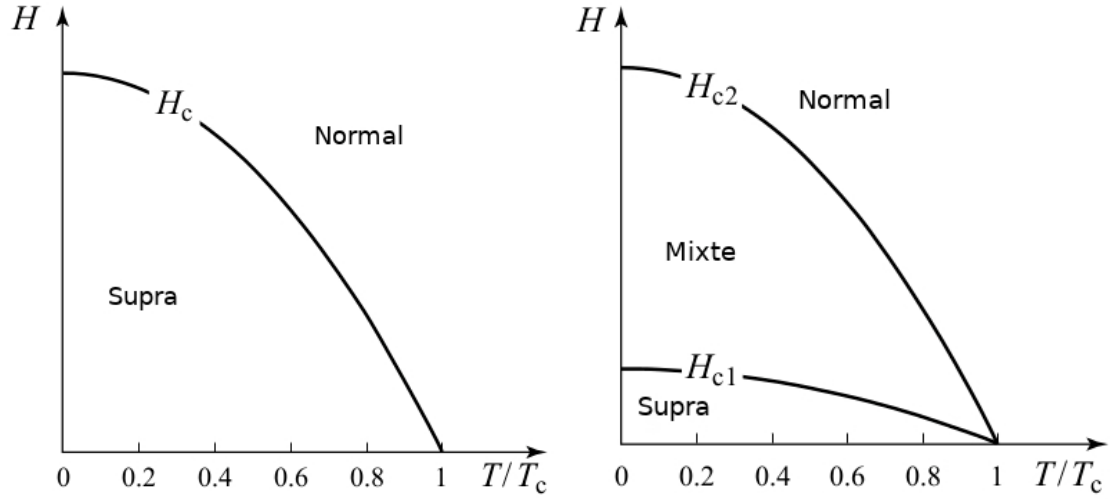

FIGURE 1.2 Diagrammes de phases pour les supraconducteurs de types I et II, adaptés de [135]. Les supraconducteurs de type II présentent un état mixte intermédiaire.

Il est à noter que H_{C2} peut être très grand devant H_{C1}, de l'ordre de plusieurs kOe, ce qui rend les supraconducteurs de type II particulièrement intéressants dans le cadre d'applications, puisque l'état supraconducteur persiste jusqu'au champ critique H_{C2}.

1.3 Les modèles de la supraconductivité

1.3.1 Modèle de London

Une première description de l'état supraconducteur fut proposée en 1935 par F. et H. London [124]. Cette approche phénoménologique est basée sur un jeu de deux équations décrivant le champ électromagnétique :

$$\mathbf{E} = \frac{\partial}{\partial t}(\Lambda \mathbf{J_S}) \tag{1.3}$$

$$\mathbf{H} = -c\ \mathbf{rot}(\Lambda \mathbf{J_S}) \tag{1.4}$$

où $\Lambda = 4\pi\lambda_L^2/c^2$. λ_L est appelée longueur de pénétration de London. En effet, en combinant la seconde équation avec l'équation de Maxwell $\mathbf{rot}(\mathbf{H}) = 4\pi\mathbf{J}/c$, on obtient :

$$\nabla^2\mathbf{H} = \frac{\mathbf{H}}{\lambda_L^2} \tag{1.5}$$

H peut donc être décrit comme une onde évanescente, pénétrant le matériau sur la longueur λ_L. De manière empirique, cette longueur dépend de la température selon :

$$\lambda_L(T) = \lambda_L(0)\left(1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^4\right)^{-\frac{1}{2}} \tag{1.6}$$

En réalité, on constate que la longueur de pénétration est toujours plus grande que $\lambda_L(0)$. Cette observation a conduit Pippard [167] à introduire le paramètre ξ_0, appelé longueur de cohérence. Elle est définie par :

$$\xi_0 = \frac{2\hbar v_F}{2\pi\Delta} \tag{1.7}$$

avec v_F la vitesse de Fermi et 2Δ l'énergie de gap. Cette énergie peut être vue comme l'énergie de création des paires de Cooper, que nous définirons dans une prochaine section. Ces paires d'électrons existent lorsque l'énergie thermique est inférieure à l'énergie de gap.

1.3.2 Modèle de Ginzburg-Landau

Les paramètres λ et ξ sont décrits dans un modèle phénoménologique macroscopique développé en 1950 par Ginzburg et Landau [73]. Cette approche se base sur les travaux de Landau concernant les transitions de phase du second ordre [113] et postule l'existence d'un paramètre d'ordre pour décrire le phénomène de supraconductivité. Il s'agit du paramètre ψ, fonction d'onde des électrons "condensés", nul dans l'état normal. La densité d'électrons supraconducteurs est alors donnée par $n_s = |\psi(x)|^2$. La densité d'énergie libre du système dans l'état supraconducteur peut s'écrire sous la forme d'un développement en puissances de ψ :

$$f_s = f_{n0} + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*}\left|\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e^*}{c}\mathbf{A}\right)\psi\right|^2 + \frac{h^2}{8\pi} \tag{1.8}$$

où $\mathbf{A}$ est le potentiel vecteur. Pour $\psi = 0$, on retrouve l'énergie libre de l'état normal $f = f_{n0} + \frac{h}{8\pi}$. Cette expression de f_s doit être minimisée, ce qui permet d'obtenir l'équation différentielle pour ψ :

$$\frac{1}{2m^*}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e^*}{c}\mathbf{A}\right)^2 \psi + \beta|\psi|^2\psi = -\alpha(T)\psi \tag{1.9}$$

Le supercourant $\mathbf{J}_s$ s'écrit quant à lui :

$$\mathbf{J}_s = \frac{e^*\hbar}{i2m^*}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*c}|\psi|^2\mathbf{A} \tag{1.10}$$

La théorie de Ginzburg-Landau permet d'étendre celle de London dans le cas où des champs magnétiques seraient suffisamment intenses pour faire varier n_s, et dans le cas où la densité n_s est spatialement non-uniforme. La longueur de cohérence ξ introduite précédemment s'écrit dans la cadre de la théorie de Ginzburg-Landau :

$$\xi(T) = \frac{\hbar}{|2m^*\alpha(T)|^{1/2}} \tag{1.11}$$

Pour $T << T_C$, on retrouve $\xi(T) \sim \xi_0$. La longueur de pénétration est elle aussi redéfinie comme :

$$\lambda^2 = \frac{m^*c^2}{4\pi|\psi|^2e^{*2}} \tag{1.12}$$

Le paramètre de Ginzburg-Landau est défini comme $\kappa = \lambda/\xi$. Il permet la classification des supraconducteurs de types I ou II, selon $\kappa < 1/\sqrt{2}$ (type I) ou $\kappa > 1/\sqrt{2}$ (type II). Lorsque $\kappa > 1/\sqrt{2}$, il y a alors la possibilité de voir se créer des vortex supraconducteurs de dimension ξ dans un état "mixte" comme le montre la figure 1.2. La théorie de Ginzburg-Landau permet ainsi d'étendre la théorie de London à certains cas plus complexes, mais échoue à donner une description microscopique du phénomène de supraconductivité. Elle fut donc dans un premier temps dénigrée, car purement phénoménologique.

1.3.3 Théorie BCS et extension aux interactions fortes

Un point de vue microscopique de la supraconductivité a été introduit par Bardeen, Cooper et Schrieffer [12] sept années après le travail de Ginzburg et Landau. Cette approche décrit

le phénomène de supraconductivité dans le cadre d'une instabilité de la surface de Fermi du matériau, née d'un couplage attractif entre les électrons et un boson. Tous les matériaux supraconducteurs ne suivent pas cette théorie. C'est par exemple le cas des cuprates, pour lesquels l'origine de la supraconductivité demeure controversée, les pnictures ou certains fermions lourds. Les hydrures suivent la théorie BCS, et c'est donc pourquoi nous ne considérerons que ce modèle dans ce travail. Dans ces supraconducteurs "classiques", les électrons interagissent avec les phonons du matériau au cours de leur propagation, comme le montre la figure 1.3. En effet, la déformation dynamique du réseau donne naissance à une charge positive locale. Via une interaction avec cette charge positive, les électrons forment des paires d'énergie caractéristique 2Δ, et d'extension spatiale de l'ordre de ξ_0. Le spin total étant 0 $(+1/2-1/2)$ ou ± 1 $(1/2+1/2)$, une analogie courante est faite avec une distribution de Bose-Einstein. En toute rigueur, les paires de Cooper ne suivent ni les équations d'une telle distribution, ni celles d'une distribution de Fermi-Dirac. L'énergie de gap 2Δ est reliée à la température critique via :

$$2\Delta(T=0) = 3{,}528 k_B T_C \tag{1.13}$$

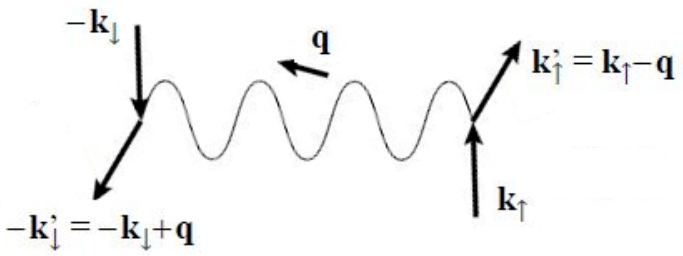

FIGURE 1.3 Diagramme de Feynman de l'interaction électron-phonon, adapté de [135]. Au temps t, un électron de vecteur d'onde $\mathbf{k}_\uparrow$ crée un phonon de vecteur d'onde $\mathbf{q}$, interagissant à $t+\delta t$ avec l'électron $-\mathbf{k}_\downarrow$. La paire de Cooper est alors constituée des électrons $\mathbf{k}_\uparrow - \mathbf{q}$ et $-\mathbf{k}_\downarrow + \mathbf{q}$.

L'utilisation d'un potentiel d'interaction de Coulomb n'est pas suffisante pour expliquer la supraconductivité, puisqu'il s'agit d'un potentiel d'interaction purement répulsif. Une approche simplifiée a été proposée par Fröhlich [66], où le milieu est décrit par un fluide d'électrons en mouvement dans un réseau d'ions positifs. Ce modèle donne pour le potentiel d'interaction :

$$V(\mathbf{q},\omega) = \frac{4\pi e^2}{q^2+k_s^2} + \frac{4\pi e^2}{q^2+k_s^2}\left(\frac{\omega_{\mathbf{q}}^2}{\omega^2-\omega_{\mathbf{q}}^2}\right) \tag{1.14}$$

où $\mathbf{q}$ est le vecteur d'onde d'un phonon, et k_s l'inverse de la longueur d'écrantage. Le premier terme est le potentiel d'interaction de Coulomb, le second provient de l'interaction avec les phonons, attractif pour $\omega < \omega_q$. Ce modèle saisit l'idée de la nécessité d'introduire un potentiel attractif, mais est trop simplifié pour être un critère pertinent. L'expression exacte de V dépasse le cadre de ce travail, et nous nous contenterons de l'utilisation d'un potentiel $-V$ négatif et constant aux alentours de l'énergie de Fermi, suffisant dans la théorie BCS. Ainsi, nous posons :

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = -V \text{ si } |\varepsilon_k|, |\varepsilon_{k'}| < \hbar\omega_D, \text{ ou 0 sinon} \tag{1.15}$$

L'état fondamental s'écrivant :

$$|\psi_F\rangle = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c^*_{\mathbf{k}\uparrow} c^*_{\mathbf{k}\downarrow}) \, |\psi_0\rangle \tag{1.16}$$

avec $c^*_{\mathbf{k}\uparrow}$ et $c^*_{\mathbf{k}\downarrow}$ les opérateurs création et annihilation respectivement, et $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$, on peut définir le gap $\Delta_{\mathbf{k}}$ et l'énergie d'excitation $E_{\mathbf{k}}$ par :

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} \tag{1.17}$$

$$E_{\mathbf{k}} = (\Delta_{\mathbf{k}}^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}}^2)^{1/2} \tag{1.18}$$

Ces deux quantités sont reliées par l'équation dite de gap :

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{E_{\mathbf{k}'}} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = -\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{(\Delta_{\mathbf{k}'}^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}'}^2)^{1/2}} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \tag{1.19}$$

Comme $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \approx -V$, on peut poser $\Delta_{\mathbf{k}} \approx \Delta$ pour $|\varepsilon_k| < \hbar\omega_D$ et l'équation de gap devient :

$$1 = \frac{V}{2}\sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{E_{\mathbf{k}}} \tag{1.20}$$

Enfin, en sommant sur les valeurs de $|\varepsilon| < \hbar\omega_D$ on a :

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\varepsilon}{(\Delta^2 + \varepsilon^2)^{1/2}} \tag{1.21}$$

où $N(0)$ est la densité d'état au niveau de Fermi. Après intégration :

$$\Delta = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh[1/N(0)V]} \approx 2\hbar\omega_D e^{-1/N(0)V} \tag{1.22}$$

Cette formule, vraie pour $T_C << \Theta_D$ (où Θ_D est la température de Debye), permet de calculer la température critique d'un matériau supraconducteur dans le cadre des interactions faibles :

$$T_C \approx 1{,}14\Theta_D e^{-1/N(0)V} \tag{1.23}$$

On voit que la T_C augmente si la fréquence de Debye augmente, ou si la constante de couplage $\lambda_{BCS} = N(0)V$ augmente. Ici, la dépendance étant exponentielle, toute prédiction est difficile : une erreur d'estimation minime d'un des paramètres peut entraîner une estimation de la T_C largement erronée. Dans le cadre du modèle des interactions fortes, cette approximation n'est toutefois plus valable, et il faut considérer un potentiel d'interaction V plus complexe du fait de l'interaction de Coulomb. On pose alors $V = V_{ep} - V_C$, donc $N(0)V = V_{ep}N(0) - V_C N(0) = \lambda_{BCS} - \mu$ où λ_{BCS} est la constante de couplage définie et utilisée précédemment dans le cadre de la théorie BCS. μ doit être renormalisée pour prendre en compte le fait que l'interaction de Coulomb n'a pas le même retard que l'interaction électron-phonon [53, 54], on pose alors :

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \ln\left(\omega_p/\omega_D\right)} \tag{1.24}$$

où ω_p est la pulsation plasma et ω_D la pulsation de Debye. Le rapport de ces pulsations rend compte des différents temps de propagation de l'interaction électron-phonon et de l'interaction de Coulomb électron-électron. On a ainsi $N(0)V = \lambda_{BCS} - \mu^*$. En 1968, McMillan étendit la théorie BCS au cadre des interactions fortes [146] en démontrant :

$$T_C \approx \frac{\Theta_D}{1{,}45} \exp\left[\frac{1{,}04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0{,}62\lambda)}\right] \tag{1.25}$$

Dans la formulation de McMillan, λ est défini grâce à la fonction spectrale d'Eliashberg $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ [53, 54, 146] :

$$\lambda = 2\int_0^\infty \frac{1}{\omega}\alpha^2(\omega)F(\omega)d\omega \tag{1.26}$$

où $\alpha^2(\omega)$ est une constante de couplage effective électron-phonon et $F(\omega)$ la densité d'état des phonons. Après calculs, on peut exprimer λ tel que :

$$\lambda = \frac{N(0)\langle I^2\rangle}{M\langle\omega^2\rangle} \tag{1.27}$$

où M est la masse ionique, $\langle I^2\rangle$ la moyenne quadratique de l'élément de matrice électronique et $\langle\omega^2\rangle$ la moyenne quadratique de la fréquence des phonons. Cette nouvelle formulation permit à McMillan de postuler l'existence d'une valeur maximale de la température critique, aux alentours de 30 – 40 K, en prenant $\lambda_{max} = 2$. Le travail d'Allen et Dynes [4] montra que cette limite pour λ était erronée, et qu'ainsi la température critique n'avait pas de limite mathématique. Ils proposèrent de corriger l'équation de McMillan pour la T_C par :

$$T_C = \frac{f_1 f_2 \omega_{\log}}{1{,}20}\exp\left(-\frac{1{,}04(1+\lambda)}{\lambda-\mu^*-0{,}62\lambda\mu^*}\right) \tag{1.28}$$

où f_1 et f_2 sont des facteurs correctifs du comportement de T_C/ω_{log} vis-à-vis de λ et $\omega_{\log} = \exp\left(\frac{2}{\lambda}\int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega}\alpha^2(\omega)F(\omega)\ln\omega\right)$.

C'est cette expression de la T_C qui est communément utilisée pour calculer la température critique des hydrures dans les travaux théoriques sur lesquels cette thèse s'appuie. Notons que dans la limite d'un couplage très fort ($\lambda > 2$ et $\mu^* \sim 0$) cette expression se simplifie [4, 77, 106] et devient :

$$T_C \sim 0{,}18\sqrt{\lambda\langle\omega^2\rangle} \tag{1.29}$$

La dépendance de la T_C en $\sqrt{\lambda}$, dans le cas d'un couplage suffisamment fort, rend cette classe de matériaux particulièrement intéressante pour une approche de type *materials by design*. En effet, dans le cadre de la théorie BCS, la dépendance en λ était exponentielle, rendant toute prédiction de T_C difficile du fait de la propagation exponentielle des erreurs. Ce n'est plus le cas dans le cadre des interactions fortes, et les prédictions *ab initio* sont alors beaucoup plus robustes et pertinentes. Il convient maintenant d'étudier l'influence de la pression, paramètre au cœur de notre étude, sur la température critique ainsi définie.

1.4 Effet de la pression

Si la pression a un effet certain sur le phénomène de supraconductivité, il est difficile de prédire son influence. Comme nous l'avons vu, la supraconductivité dépend de plusieurs paramètres fondamentaux, tant dans la théorie BCS que le formalisme d'Eliashberg. Bien souvent toutefois, une augmentation de la pression conduit à une diminution de la T_C.

Dans le cadre des interactions faibles (BCS), la T_C dépend de la densité d'état au niveau de Fermi, de la constante de couplage électron-phonon, et de la fréquence de Debye. De manière générale, la fréquence de Debye augmente avec la pression, du fait du durcissement des phonons. Mais l'effet de la pression sur $N(\varepsilon_F)$ est plus difficile à quantifier, et dépend de la topologie du niveau de Fermi pour un matériau donné. Il est encore plus difficile de décrire le comportement du couplage électron-phonon avec la pression du point de vue théorique.

Dans le cadre du couplage fort (Eliashberg), l'équation de McMillan modifiée par Dynes donne une approximation de T_C encore plus complexe. Le pseudopotentiel de Coulomb μ^* dépend de $N(\varepsilon_F)$, de ω_D la fréquence de coupure des phonons, de V_C l'énergie d'écrantage de Coulomb moyennée sur la surface de Fermi et de l'énergie de Fermi E_F. La constante de couplage λ dépend de la force de l'interaction électron-phonon, de la densité d'état des phonons, du potentiel cristallin... Ainsi, c'est le comportement de tous ces paramètres en fonction de la pression qu'il faut caractériser du point de vue théorique, et de nombreuses approximations sont nécessaires, rendant toute prédiction possible uniquement dans les cas théoriques les plus simples.

C'est par exemple le cas du plomb, pour lequel la T_C évolue en pression selon $\partial T_C/\partial P = -0{,}386$ K.GPa^{-1} [32] comme le montre la figure 1.4. Ce système a très bien été caractérisé expérimentalement dans le but de l'utiliser comme manomètre. Après de nombreuses approximations, notamment en négligeant l'effet de la pression sur μ^*, Hodder *et al.* ont pu calculer une dépendance en bon accord avec l'expérience [89].

On peut trouver dans la littérature différents exemples de comportement de $T_C(P)$. MgB_2 est un supraconducteur conventionnel "multi-gap" où la T_C diminue avec la pression [125], bien que la théorie ait d'abord prédit un comportement opposé [88] du fait de l'incertitude autour de l'explication théorique à apporter concernant l'origine de la supraconductivité dans ce

matériau. À l'inverse, LaBaCuO, comme tous les cuprates, présente une augmentation de sa T_C en fonction de la pression en dessous de 1,7 GPa [30]. YBaCuO, premier supraconducteur dont la T_C fut mesurée au-dessus de la température de liquéfaction de l'azote, a été découvert grâce à l'utilisation de l'effet de la pression. En remplaçant les atomes de lanthane par des atomes d'yttrium, plus petits, la compression chimique ainsi produite vient diminuer les paramètres de maille de la céramique, et la T_C augmente alors [220]. Les fermions lourds, composés intermétalliques formés à base de terres rares ou d'actinides, peuvent être des supraconducteurs conventionnels ou non, mais présentent tous un comportement similaire en pression : leur T_C augmente avec la pression puis diminue, formant une cloche caractéristique [141, 183]. Ainsi, l'effet de la pression sur la T_C d'un supraconducteur dépendra du matériau considéré.

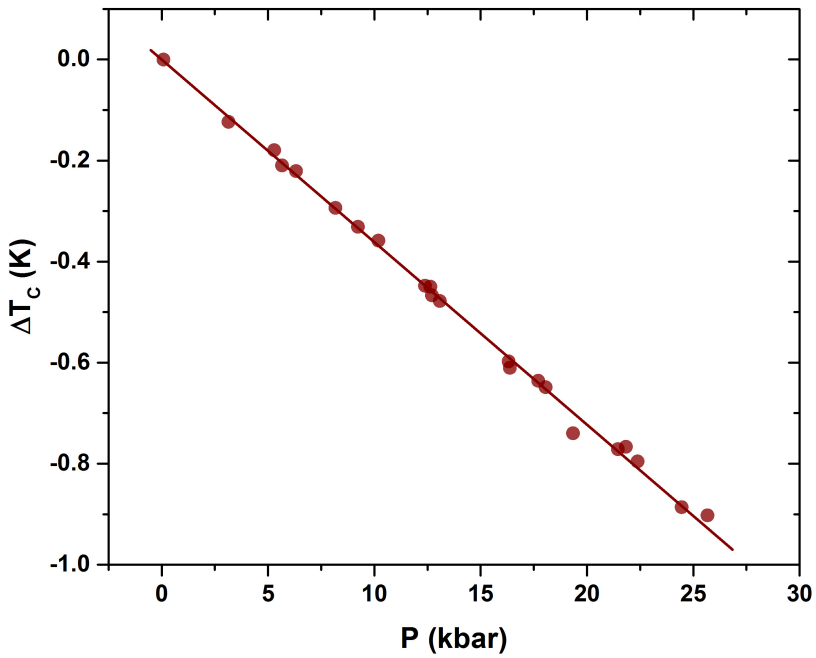

FIGURE 1.4 ΔT_C en fonction de la pression dans le cas du plomb, d'après [32].

Toutefois, là où l'effet de la pression peut devenir extrêmement intéressant, c'est en faisant transiter le matériau dans une nouvelle phase supraconductrice. Le meilleur exemple est celui de l'hydrogène métallique, prédit pour être supraconducteur à température ambiante dans sa phase métallique [8], celle-ci ne devenant stable qu'à 500 GPa environ. C'est également le cas du lithium : bien que supraconducteur à pression ambiante (avec une T_C de 0,4 mK [203]), dans sa phase dite "samarium", il transite à 8 GPa vers une structure cubique face centrée. Sa T_C est alors de 14 K à 30 GPa [188]. Au-delà de 60 GPa, la supraconductivité

disparaît, conséquence d'une nouvelle transition de phase, cette fois-ci de type métal-isolant. Le cas du fer est aussi particulièrement probant. Le ferromagnétisme étant antinomique de la supraconductivité conventionnelle, le fer ne peut être supraconducteur, mais il le devient à 15 GPa lorsqu'il transite vers une phase non magnétique [182]. De la même façon, la pression influe sur la réactivité chimique des éléments, et notamment celle de l'hydrogène. Elle va donc permettre de synthétiser de nouveaux matériaux plus riches en hydrogène, et notamment les super-hydrures décrits en introduction de ce travail, aux propriétés de supraconductivité particulièrement intéressantes.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

2.1 Génération de conditions extrêmes

2.1.1 La cellule à enclumes de diamant

C'est le prix Nobel de physique Percy Bridgman qui au début des années 1900 a grandement contribué au développement des techniques de génération de hautes pressions. Il utilisait alors une presse en carbure de tungstène, et les pressions atteignables étaient de l'ordre de la centaine de bars. En 1940, il développa un nouveau système [23] permettant d'atteindre la dizaine de kbars. Il faut attendre 1959 et le travail de Weir *et al.* [215] pour assister au développement des premières cellules à enclumes diamant (CED). Une telle cellule est montrée sur la figure 2.1.

De manière simplifiée, la pression pouvant être atteinte avec un tel dispositif dépend du diamètre de la table des diamants. En effet, on a $P = F/S$ ou P est la pression, F la force appliquée et S la surface d'appui. Le diamètre de la surface arrière du diamant étant de l'ordre de 5 mm, celui de la table de l'ordre de 100 μm, une pression de l'ordre de la centaine de bars est facilement convertie en une pression de l'ordre du Mbar dans la chambre expérimentale.

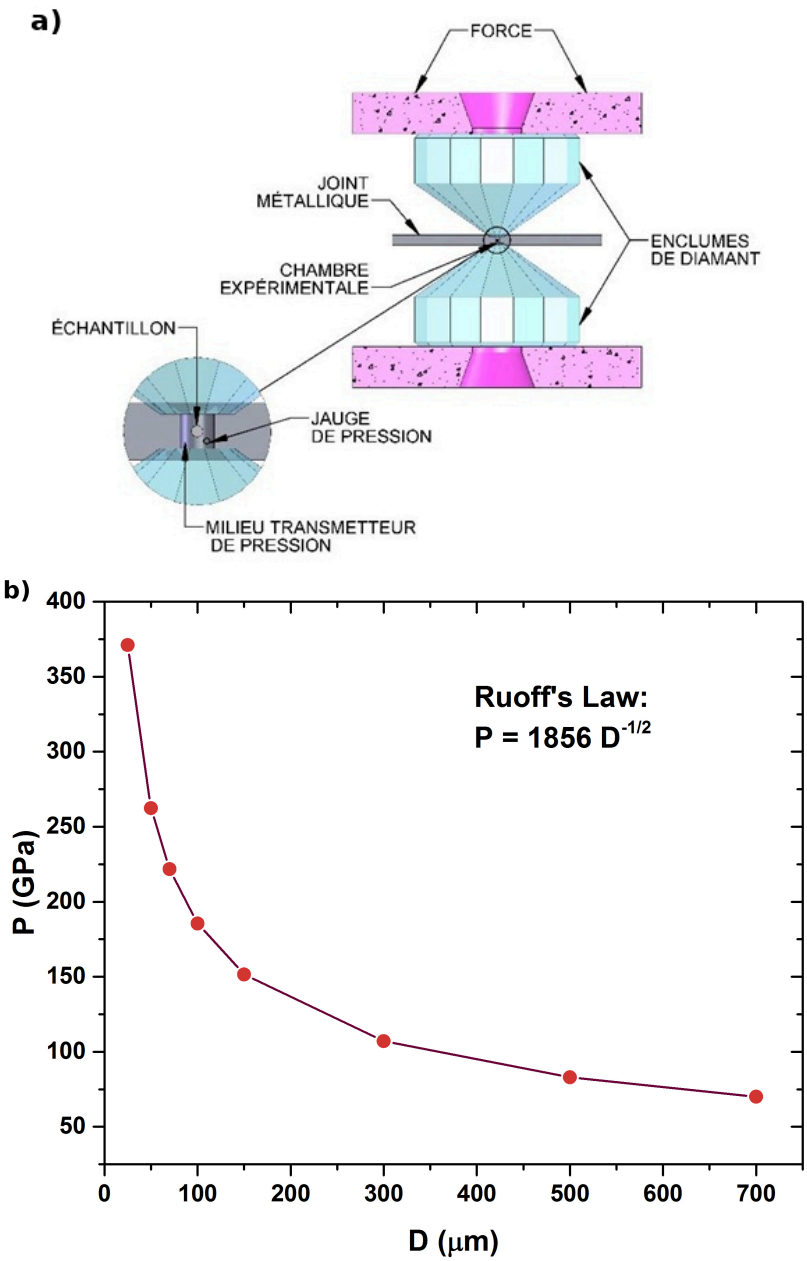

FIGURE 2.1 (a) Schéma d'une cellule à enclumes de diamant. (b) Loi empirique de Ruoff pour différentes tailles de culasses, adaptée de [176].

Si la pression maximale atteignable est étroitement liée à la dimension des tables utilisées, comme le montre la loi empirique de Ruoff présentée sur la figure 2.1, d'autres paramètres rentrent en fait en compte, notamment la géométrie des diamants. Toutefois, on peut d'ores et déjà voir sur la figure 2.1 que pour atteindre le megabar, des diamants possédant une table entre 300 μm et 150 μm devront être utilisés, soit une taille de cavité expérimentale variant entre 100 μm et 50 μm, conditionnant alors les expériences possibles si celles-ci sont

sensibles à la quantité d'échantillon. Les diamants sont généralement taillés avec 16 facettes, et on peut distinguer deux types de tailles couramment utilisées : la taille dite "Drukker" et celle "Almax-Boehler" [17]. Dans les deux cas, les diamants utilisés possèdent plusieurs pentes (double ou triple) pour atteindre des pressions plus élevées. Les diamants "Drukker" possèdent une géométrie relativement simple, et furent utilisés extensivement dans le cas des expériences de magnétométrie notamment. Il s'agit de cônes facettés possédant une base de 4 mm, et d'une hauteur de 2,8 mm. L'assise du diamant se fait à même la sphère d'alignement, comme le montre la figure 2.2. Pour que la surface d'appui soit suffisamment importante, afin de garantir une meilleure stabilité, il faut nécessairement que l'ouverture de la sphère soit la plus petite possible. L'ouverture angulaire est elle aussi limitée (35° environ), car la quantité de matière doit être suffisante pour supporter les forces appliquées à la cellule. Cette géométrie n'est donc pas idéale lorsque l'on souhaite travailler avec un faisceau non orthogonal (faisceau X diffracté ou chauffage laser dans certaines géométries notamment). La géométrie "Almax-Boehler" présente alors plusieurs avantages. Les diamants sont plus petits (base de 3,10 mm et hauteur de 1,72 mm) et donc moins coûteux, et reposent sur un cône plutôt que sur une surface plane, augmentant ainsi la surface de contact entre siège et diamant. Cela autorise alors une ouverture optique bien plus grande (environ 74°), particulièrement utile dans nos expériences.

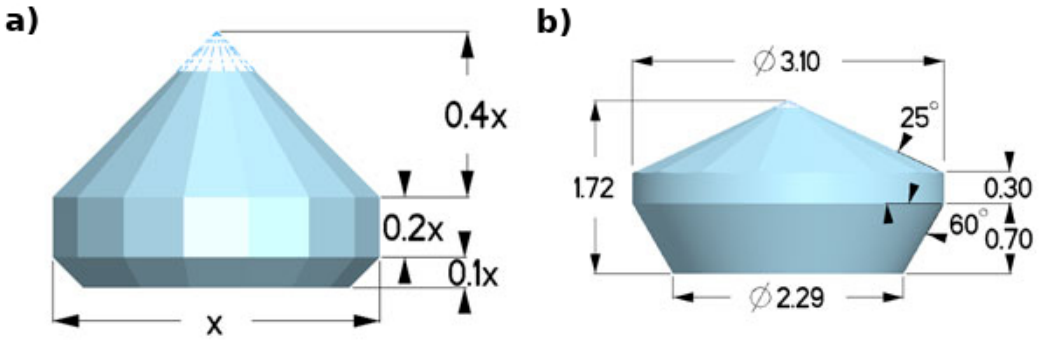

FIGURE 2.2 Diamants tailles Drukker (a) et Almax-Boehler (b), tels que vendus par [51]. Les diamants Almax-Boehler présentent un siège conique, autorisant ainsi une plus grande ouverture optique au niveau du siège tout en conservant une surface d'appui suffisante.

L'utilisation de diamants est également pertinente du point de vue expérimental. En effet, ils sont transparents hormis dans l'UV, et permettent donc l'utilisation de techniques expérimentales telles que spectroscopie Raman et Brillouin, spectroscopie d'absorption infrarouge, diffraction des rayons X et chauffage laser. Toutefois, la qualité des diamants les plus couramment utilisés, de type Ia, contient environ $2x10^3$ ppm d'azote. Ces impuretés

fluorescent sous l'action excitatrice d'un faisceau laser, et rendent donc certaines techniques de spectroscopie difficiles à mettre en œuvre. Dans ce cas, une qualité de pierre supérieure, de type IIa, pourra être utilisée, ne contenant qu'environ 1 ppm d'azote (il s'agit de diamants de synthèse, produits par dépôt chimique ou croissance haute pression haute température).

Aujourd'hui, de nouvelles géométries d'enclumes voient le jour. Il y a peu, une équipe aurait atteint le terapascal sur une surface de quelques micromètres de rhénium avec une cellule à géométrie dite "double-staged" [49]. Les diamants toroïdaux [41, 92] marquent également une avancée considérable puisqu'ils permettent d'atteindre des pressions de l'ordre de 600 GPa sur l'or [41], et de métalliser l'hydrogène à la pression de 450 GPa [127] avec des diamants de 25 μm (violant ainsi la loi de Ruoff). Cette forme d'enclumes n'a pas encore été utilisée pour la synthèse d'hydrures. En effet, elle est pour le moment usinée par FIB, processus lent et coûteux, et donc restreinte uniquement à de petites enclumes ($\sim$ 25 μm). Toutefois, le développement de l'usinage au laser femtoseconde laisse espérer la possibilité d'usiner de plus larges enclumes, et donc d'utiliser cette nouvelle technique pour la synthèse d'hydrures à plus haute pression.

2.1.2 Chambre expérimentale et joint métallique

La chambre expérimentale contient plusieurs éléments. Elle est confinée par les tables des diamants d'une part, et par un joint métallique (dont nous verrons les propriétés) d'autre part. Elle contient l'échantillon (ici un métal, de dimension $\sim$ 10 μm environ), une ou deux jauges de pression (par exemple un rubis, et une bille d'or), le tout plongé dans le milieu transmetteur. Dans la cas de la mesure d'équation d'état de métaux, nous avons utilisé l'hélium car très compressible et inerte. Lors de la synthèse d'hydrure, le milieu transmetteur sert également de réactif : il s'agit de l'hydrogène, chargé dans la cellule à 1400 bars. Une image d'une chambre expérimentale typique est montrée sur la figure 2.3.

La conception du joint métallique est particulièrement cruciale pour le bon déroulement d'une expérience de hautes pressions, en particulier lors de l'utilisation de l'hydrogène. Le joint doit posséder plusieurs propriétés :

— une grande dureté (ne doit pas s'amincir lors de la compression)

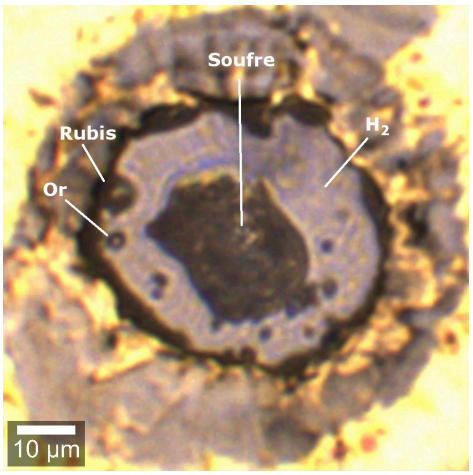

FIGURE 2.3 Chambre expérimentale contenant une échantillon de soufre, un rubis, et une bille d'or. Le joint en rhénium est doré afin de le préserver de la diffusion de l'hydrogène.

— une bonne ductilité (la chambre expérimentale doit pouvoir se déformer sans se déchirer)

— être inerte vis-à-vis de l'hydrogène (pour éviter la diffusion du milieu transmetteur)

Vérifiant les deux premiers critères, nous pouvons citer le rhénium ($K_0 = 360$ GPa), le tungstène ($K_0 = 300$ GPa) ou l'alliage cuivre-béryllium CuBe ($K_0 = 130$ GPa). D'autres matériaux possèdent effectivement un K_0 plus élevé, comme le diamant ou l'osmium [37], mais leur ductilité est très faible. Pour ce travail, nous avons donc utilisé le rhénium comme matériau pour nos joints. Cependant, celui-ci ne vérifie pas le troisième critère : l'hydrure Re_2H se forme spontanément dès 18 GPa [179] et les propriétés mécaniques du joint s'en trouvent modifiées. Par ailleurs, du fait de la diffusion de proche en proche à travers les parois de la cavité, l'hydrogène quitte peu à peu la chambre expérimentale lors de la compression, jusqu'à sa consommation totale. Pour pallier ce problème, lorsque la cavité expérimentale a été creusée, nous utilisons de l'or. En effet, ce métal est parfaitement inerte vis-à-vis de l'hydrogène. Il peut être utilisé soit sous la forme d'une couronne (épaisseur de quelques μm), soit déposé par Physical Vapor Deposition (ici avec un appareil Leica). C'est cette seconde technique que nous avons le plus souvent utilisée, de par sa rapidité : jusqu'à six joints peuvent être simultanément et automatiquement préparés ainsi.

La qualité du dépôt d'or est primordiale, et fut l'objet de nombreux tests quant à l'épaisseur de la couche nécessaire, son étendue, et sa texturation. Une épaisseur entre 700 et 1000 Å

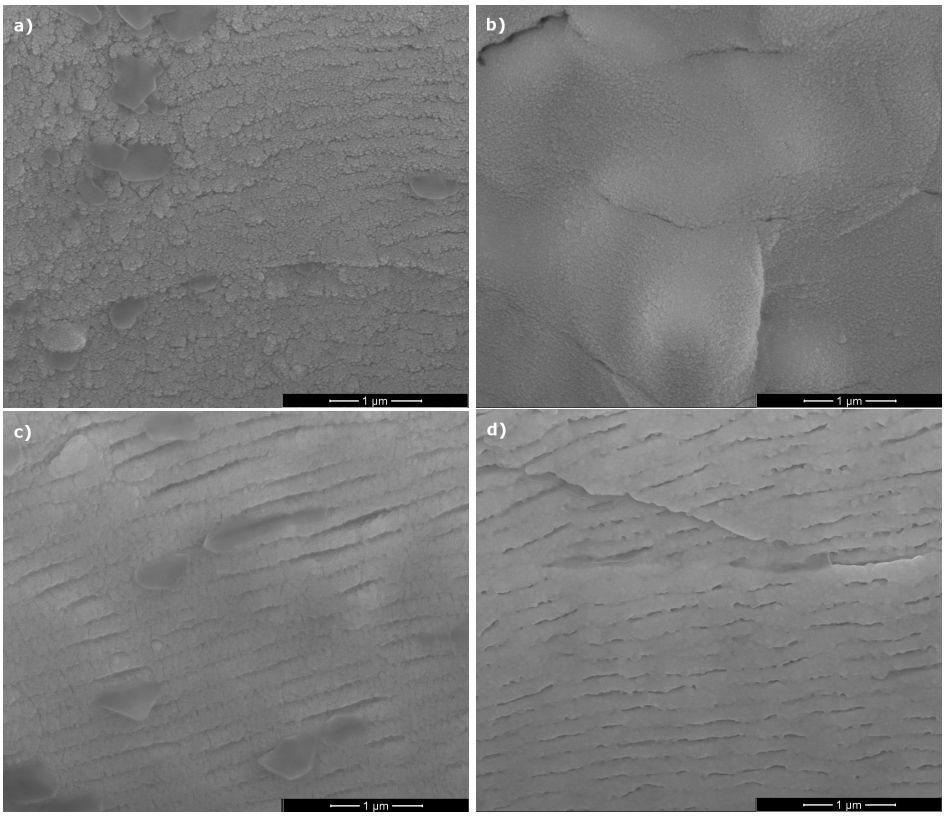

FIGURE 2.4 Différentes textures de dépôt d'or, selon l'épaisseur de la couche et la méthode de dépôt utilisée : (a) 1000 Å, (b) 2000 Å, (c) 1000 Å- vide poussé, (d) 1000 Å- recuit. Images prises au microscope électronique.

a généralement été retenue comme suffisante. Vraisemblablement, une couche d'épaisseur supérieure pourrait agir comme lubrifiant entre le joint et le diamant et favoriser l'instabilité de la cavité expérimentale lors de la montée en pression. Par ailleurs, la surface est alors parsemée de failles, probablement dues à l'effondrement de la couche du fait de sa faible densité. La figure 2.4 montre une comparaison des textures pour des couches de 1000 Å et 2000 Å d'épaisseur, ainsi qu'un dépôt réalisé avec une machine possédant un vide plus poussé. Les couches obtenues avec notre machine Leica possèdent une grande granulosité : la densité des particules d'or est faible, et elles forment des agrégats, là où le dépôt obtenu sous un vide plus poussé est bien plus homogène. Dans le cas du dépôt de 2000 Å, on observe bien des défauts de type dislocations dans la surface, ce qui apparaît comme dommageable pour la diffusion de l'hydrogène à travers la couche protectrice. Si la couche sous vide poussé paraît être celle de meilleure qualité, le temps requis pour un tel dépôt et les délais dans la préparation des expériences nous ont conduit à opter pour des dépôts de 1000 Å. Nous avons également essayé de recuire le dépôt au four à vide, à une température de 500°C pendant plusieurs heures. Le résultat est montré sur la figure 2.4 : si on constate une amélioration de

la texturation, les performances sous pression demeurent inchangées.

Il existe plusieurs méthodes pour percer la cavité expérimentale dans le joint métallique : l'électro-érosion, le laser nanoseconde, femtoseconde ou encore le FIB. Le laser femtoseconde est la technique que nous avons utilisée ici, car rapide et précise. La diamètre du trou dépend directement de la taille des diamants utilisés, et il faut prendre en compte le rétreint initial du joint en début de compression pour estimer la taille finale qu'aura la cavité. Une image d'une telle cavité est présentée sur la figure 2.5. Comme on peut le voir, l'utilisation d'un laser femtoseconde entraîne la formation de stries, l'ablation se faisant par pas descendants. Toutefois, après dépôt d'or et pour des têtes de diamants supérieures à 100 μm, cela n'influence pas la tenue du joint. Pour des tailles de cavités plus petites, la forme est ovalisée, et les stries semblent accélérer la diffusion de H_2 malgré l'or. Généralement, nous avons dans ces cas utilisé un FIB pour ablater une couronne de l'ordre de quelques μm, rendant l'état de surface de la cavité plus homogène, et la forme du trou plus adéquate.

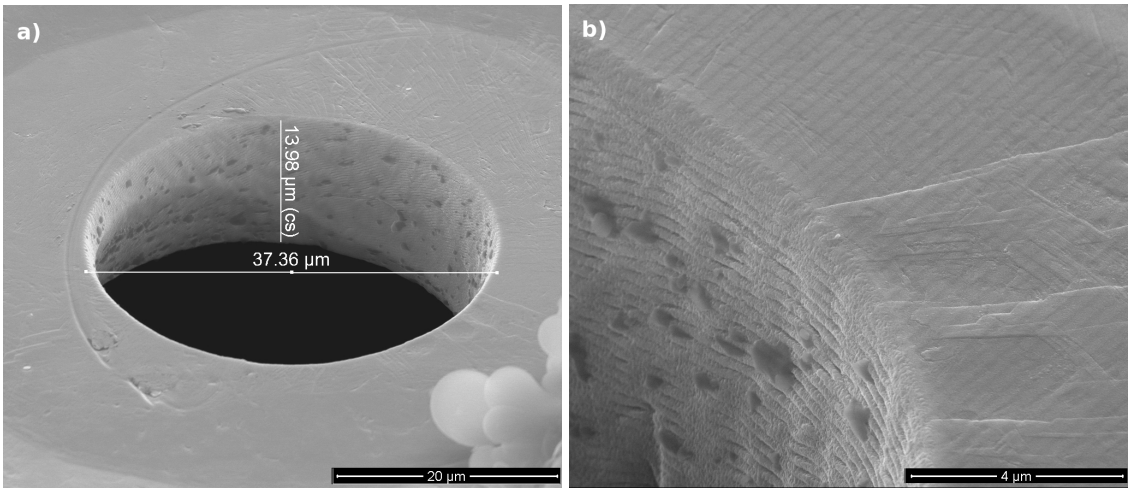

FIGURE 2.5 (a) Cavité expérimentale percée au laser femtoseconde avant reprise au FIB. (b) Les parois présentent des stries propres à ce mode de perçage pouvant compromettre la tenue du joint à l'hydrogène.

2.1.3 Jauges de pression

Il est évident que la mesure de la pression est une donnée fondamentale se devant d'être suffisamment précise. Nous l'avons vu, la loi $P = F/S$ est une vision trop simpliste pour déduire la pression et il est donc nécessaire de la mesurer *in situ* au moyen de jauges présentes

dans la chambre expérimentale avec l'échantillon.

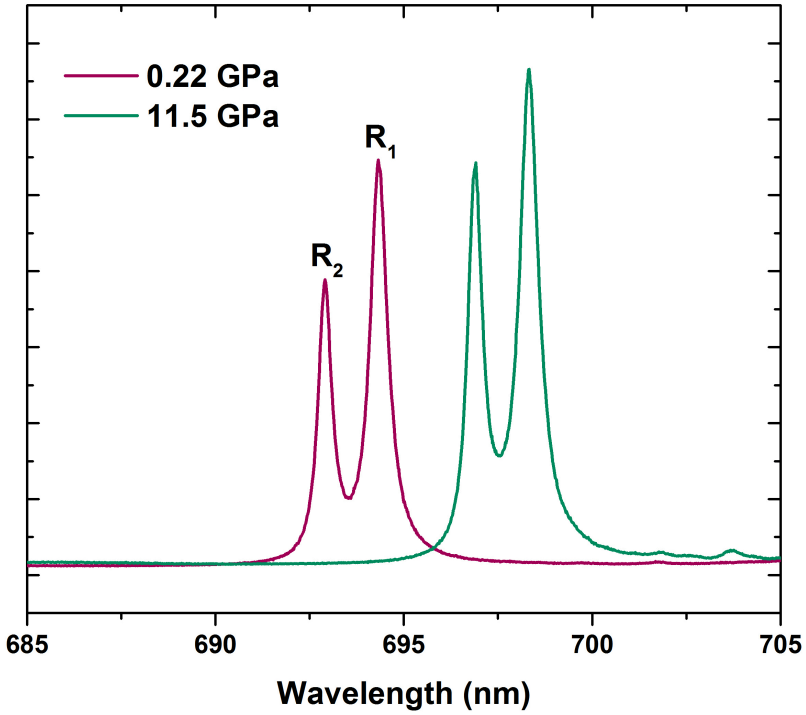

FIGURE 2.6 Spectre de luminescence d'un rubis, à 0,22 GPa et 11,5 GPa. La longueur d'onde des raies R_1 et R_2 augmente avec la pression.

Les jauges de pression par luminescence sont les plus couramment utilisées car elles ne demandent que peu de matériel : une source laser de faible puissance (quelques mW) et un spectroscope suffisent. Le principe de ces jauges repose sur la connaissance du comportement en pression de certaines raies de fluorescence de cristaux dopés par des ions métalliques. Parmi les plus utilisées, on peut citer le rubis (Al_2O_3:Cr^{3+}), le borate de strontium dopé au samarium (SrB_4O_7:Sm^{2+}) et le grenat d'yttrium et d'aluminium dopé au samarium ($Y_3Al_5O_{12}$:Sm^{3+}). Ici, nous nous sommes principalement servis du rubis, dont l'utilisation remonte à 1972 [65]. Celui-ci présente un doublet de raies, R_1 et R_2, présentées sur la figure 2.6, à 6942,48 et 6927,0 Å respectivement. Lorsque la pression augmente, ces raies se déplacent en longueur d'onde. En 1986, Mao *et al.* proposa une calibration du comportement de la raie R_1 [136], qui fut utilisée jusqu'en 2007, pour laquelle :

$$P = \frac{A}{B}\left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^B - 1\right] \tag{2.1}$$

avec $A = 1904$ GPa et $B = 7.665$. λ_0 dépend de la concentration en ions Cr^{3+} dans le cristal et varie donc un peu d'une expérience à l'autre, il est alors important de mesurer λ_0 à pression ambiante avant chaque expérience. La calibration proposée par Mao est valable jusqu'à environ 80 GPa. Au-delà, on a observé une sous-estimation de la pression de l'ordre de 6 GPa à 100 GPa, et de 17 GPa à 200 GPa. Un coefficient $B = 9{,}5$ fut d'abord proposé pour remédier à ce problème [40], puis $A = 1920$ GPa et $B = 9{,}61$ [42]. Ce sont ces derniers coefficients que nous avons utilisés ici. Notons que la luminescence du rubis présente l'inconvénient de dépendre également de la température. Entre 100°C et 600°C, celle-ci peut être considérée comme linéaire [172]. La mesure devient toutefois plus difficile à haute température du fait la superposition des raies R_1 et R_2, résultant de l'action des phonons du réseau cristallin. La luminescence du borate de strontium dopé au samarium est elle indépendante de la température et sera préférentiellement utilisée pour des mesures sous haute température.

Lors d'une expérience à très haute pression, la taille de la cavité expérimentale devient une contrainte telle qu'il est alors difficile d'y mettre un rubis, ou tout autre jauge luminescente. On peut alors utiliser une jauge Raman, telle que le vibron Raman de l'hydrogène (milieu transmetteur dans nos expériences) ou celui du diamant. Le comportement du vibron de l'hydrogène en pression est présenté sur la figure 2.7. Il s'agit d'une calibration purement empirique [126] mais néanmoins très précise au-delà de 60 GPa, le vibron se déplaçant alors de manière drastique avec la pression.

Le diamant peut également être utilisé, et on a pour le mode T_{2g} [2] :

$$P = A\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}\left[1 + \frac{1}{2}(B-1)\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}\right] \tag{2.2}$$

avec $A = 547$ GPa, $B = 3{,}75$ GPa et $\omega_0 = 1333$ cm^{-1}. Ce mode du diamant est montré sur la figure 2.7.

Enfin, il peut être pratique d'utiliser une jauge par diffraction. Il s'agit d'un métal suffisamment compressible, chimiquement inerte, et dont l'équation d'état est connue avec précision. Ces jauges trouvent toutes leur utilité lors d'une expérience de diffraction des rayons X sur synchrotron, où il n'y a pas forcément la possibilité de disposer d'un montage de spectroscopie *in situ*. L'or est la jauge la plus couramment utilisée. Il possède une structure *fcc* et ne subit aucune transition de phase jusqu'à 600 GPa au moins [41]. L'or ne forme aucun composé avec l'hydrogène et possède une bonne compressibilité ($K_0 = 167$ GPa [194]),

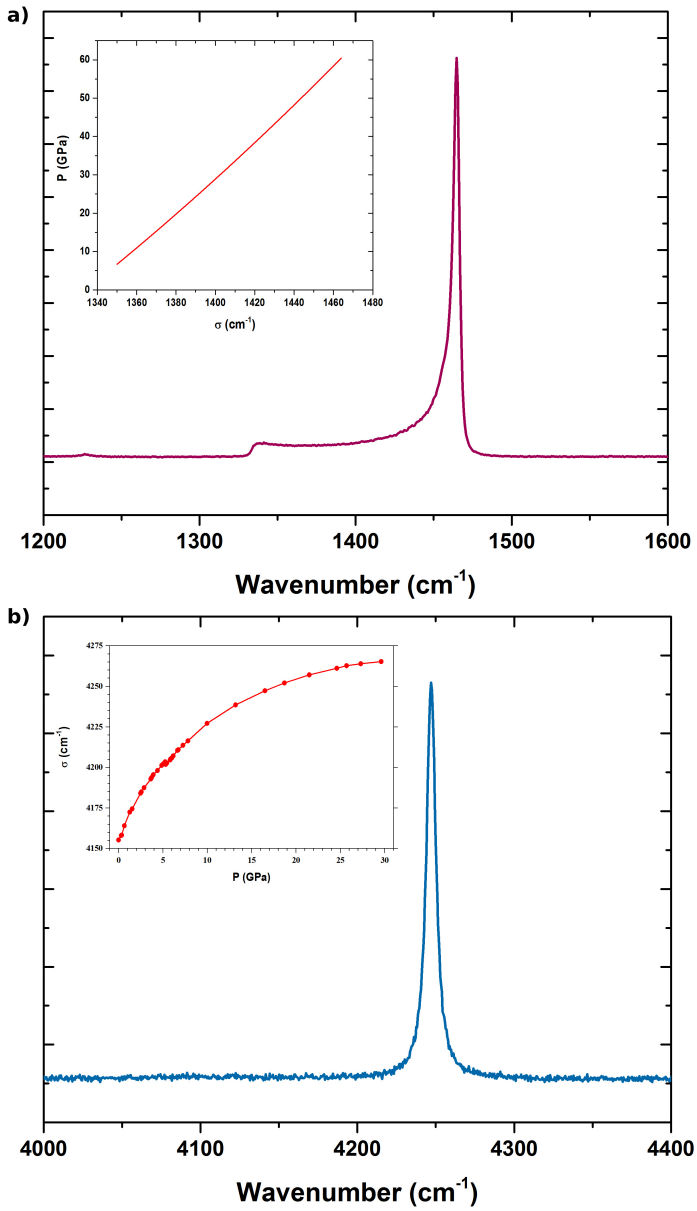

FIGURE 2.7 (a) Spectre Raman du diamant au 1er ordre, encart : droite de calibration de la pression en fonction de la fréquence du vibron. (b) Vibron Raman de l'hydrogène moléculaire, encart : courbe de calibration de la fréquence du vibron en fonction de la pression.

ce qui en fait une jauge très précise. Son équation d'état a été mesurée avec précision par Takemura *et al.* :

$$P = 3K_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-2/3} \left(1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3}\right) \exp\left[-\frac{3}{2}(K_0' - 1)\left(\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3} - 1\right)\right] \tag{2.3}$$

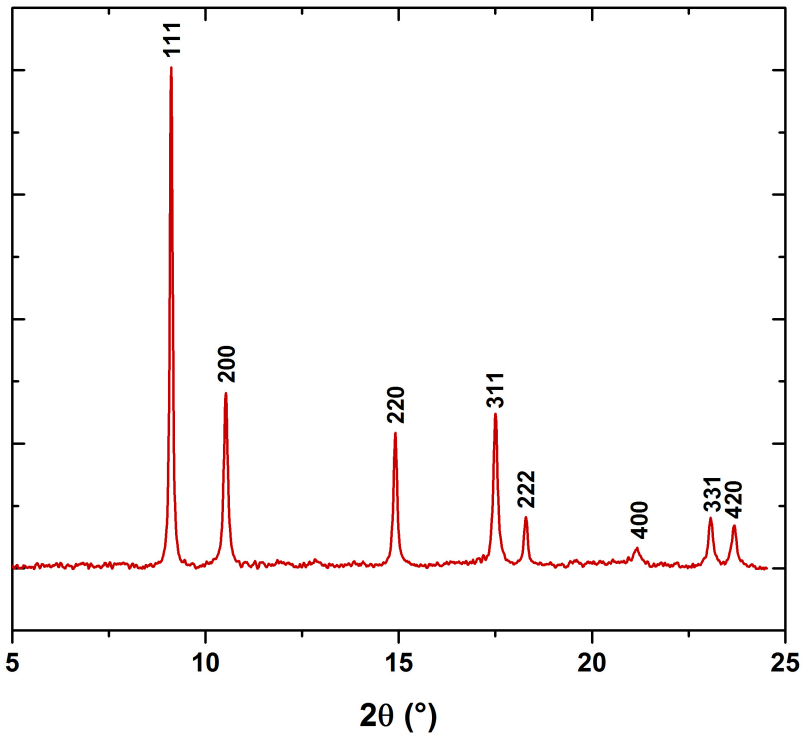

FIGURE 2.8 Diagramme de diffraction de rayons X de l'or, de structure $Fm\bar{3}m$ (pour $\lambda =$ 0.3738 Å).

avec $V_0 = 10{,}2144$ Å^3, $K_0 = 166{,}6$ GPa et $K_0^{'} = 5{,}9$ [194]. Il est à noter qu'une bille de l'ordre de 5 μm suffit car l'or est un excellent diffractant ($Z = 79$), ce qui est idéal pour les expériences à très haute pression. En pratique, lors d'une expérience de diffraction, un cliché de diffraction sur la bille d'or fournit un diagramme (comme le montre la figure 2.8) dont l'indexation permet de connaître le paramètre de maille a, et donc le volume $V = a^3$. Grâce à l'équation d'état, on peut alors calculer la pression $P = f(V)$ dans la chambre expérimentale.

2.1.4 Chauffage laser

Le chauffage est un élément incontournable de l'étude des hydrures sous pression. Il est utile pour initier une réaction entre le métal et l'hydrogène d'une part (réaction possédant une certaine barrière d'activation) et pour ensuite induire d'éventuelles transitions de phases vers la structure cristalline la plus stable. Pour chauffer un échantillon, il est possible d'employer plusieurs techniques, parmi lesquelles le chauffage résistif, inductif, ou laser. Le chauffage laser a été l'outil exclusivement employé pour nos études. En effet, il s'agit d'une technique ayant fait ses preuves pour la synthèse d'hydrures sous pression [163, 165], et

particulièrement facile à mettre en œuvre en parallèle de techniques de caractérisation, que ce soit par spectroscopie ou par diffraction des rayons X. Par ailleurs, il s'agit d'un chauffage local, et seuls l'échantillon et son environnement direct sont chauffés, ce qui limite donc la diffusion d'hydrogène dans le joint. Deux types de lasers continus sont couramment utilisés : le laser YAG, à 1064 nm, est utilisé pour les échantillons opaques et métalliques. Le laser CO_2, à 10600 nm, pour les échantillons transparents et isolants. Dans tous les cas, il faut s'assurer que l'échantillon absorbe effectivement dans cette longueur d'onde infrarouge, afin de chauffer de manière la plus efficace possible. De part la nature de nos échantillons, nous avons systématiquement utilisé un laser YAG.

La puissance utilisée lors de telles expériences dépend du seuil d'absorption de l'échantillon, lui-même dépendant de la pression. Elle n'a cependant jamais excédé 100 W. Bien souvent, le laser est disposé avec une incidence angulaire telle que le chemin optique n'est pas superposé avec celui d'autres faisceaux (X, sonde). L'homogénéité radiale du point de chauffe est assurée par le profil gaussien du laser (mode TEM_{00}), l'homogénéité axiale étant toutefois beaucoup moins bonne. En effet, l'absorption se faisant en surface de l'échantillon, un gradient de température important peut exister, dépendant de l'épaisseur du matériau, comme l'illustre la figure 2.9. On pourra alors utiliser deux faisceaux laser afin de chauffer les deux faces de l'échantillon. En plus d'améliorer grandement l'homogénéité du chauffage, cette technique a pour avantage de diminuer la puissance nécessaire pour atteindre le seuil de chauffage. Le risque d'endommager la cellule est donc moindre.

Le temps de chauffage nécessaire à la formation des hydrures est relativement court (n'excédant pas la minute). Ainsi, nous n'avons pas eu besoin de mesure précise de la température. Le dispositif optique mis en place tant en laboratoire que sur la ligne ID27 à l'ESRF ne permettant de voir qu'une thermoémission supérieure à 1300 K, nous avons utilisé ce critère visuel comme indice d'une réaction chimique. Bien souvent, il n'est en effet pas nécessaire de dépasser cette température pour obtenir la fusion de l'échantillon (signalée par un speckle changeant) et donc une réorganisation vers la phase la plus stable, ou une réaction avec l'hydrogène.

2.1.5 Protocole de synthèse d'un super-hydrure

Après avoir introduit la préparation de la cavité expérimentale ainsi que le chauffage laser, nous pouvons maintenant présenter le protocole de synthèse des super-hydrures sous pression. Celui-ci a été éprouvé sur plusieurs systèmes [137, 163] et peut être aisément transposé d'un

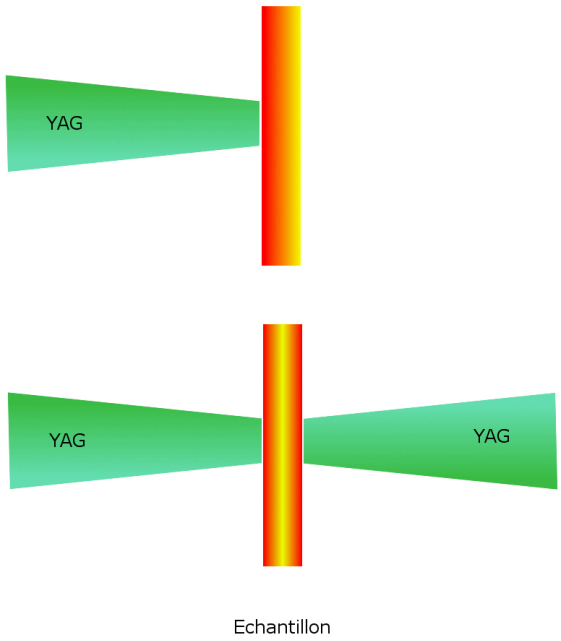

FIGURE 2.9 Chauffage avec un ou deux lasers : le gradient de température diminue lors de l'utilisation d'un second laser de chauffe : en surface, la température est maximale (rouge) et diminue en profondeur (jaune).

hydrure à un autre.

Considérons par exemple l'yttrium, dont on veut étudier la réactivité avec l'hydrogène. En amont de l'expérience, les calculs *ab initio* ont déjà exploré la stabilité des différentes stœchiométries du système Y-H. Une première étape est, à stœchiométrie fixée, de prédire une structure via un algorithme de recherche aléatoire. Une fois que chaque stœchiométrie possède une structure associée, il est alors possible de calculer l'enthalpie de formation de ce composé, donnant un diagramme d'enthalpie en fonction du ratio H:Y comme présenté sur la figure 2.10 dans le cas du système Y-H. Seules les stœchiométries reposant sur l'enveloppe convexe de ce diagramme seront considérées comme stables vis-à-vis de la décomposition. Ce diagramme est calculé à pression fixée, et changer le paramètre pression revient ensuite à explorer les domaines de stabilité des différents hydrures du système.

Afin d'obtenir des phases pures, il est nécessaire de synthétiser un hydrure en faisant réagir directement l'hydrogène avec un élément. Pour synthétiser YH_6, il faut par exemple faire réagir un échantillon pur d'yttrium avec H_2. Par ailleurs, il est nécessaire de s'assurer que l'hydrogène est en excès : la réaction de consommation d'hydrogène $Y+H_2 \rightarrow YH_x$ est alors déplacée dans le sens d'une consommation totale de l'échantillon. Cette méthode garantit

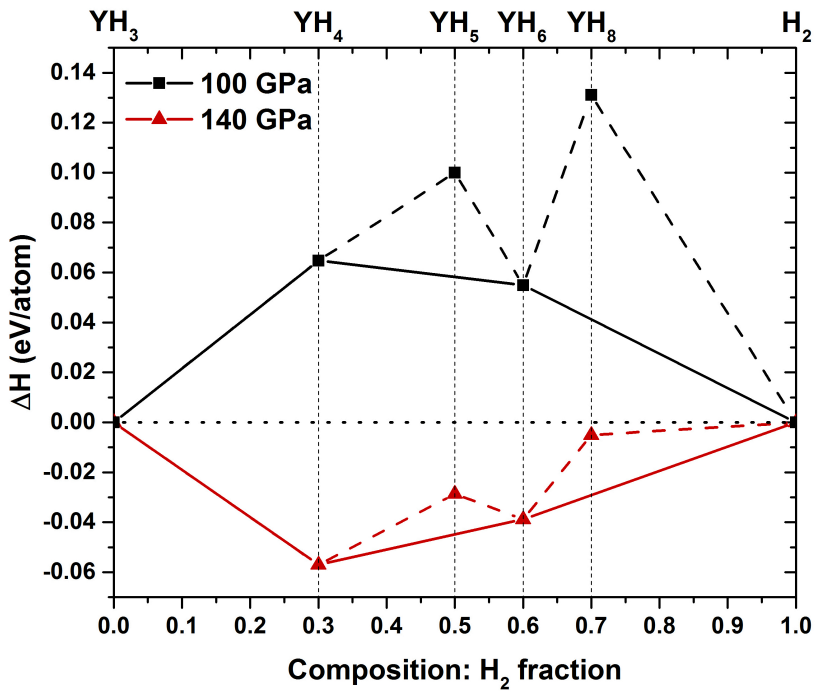

FIGURE 2.10 Diagrammes d'enthalpie vs YH_3+H_2 pour le système Y-H , adaptés de [120], à 100 GPa et à 140 GPa.

ainsi de toujours synthétiser l'hydrure stable de plus haute stœchiométrie à une certaine pression. Pour le système Y-H présenté sur la figure 2.10, à 100 GPa, on synthétisera donc YH_3. À 140 GPa, un nouveau chauffage laser permettra de synthétiser YH_6, puisque celui-ci est alors prédit comme stable. Si l'hydrogène venait à manquer, un mélange de phases YH_3/YH_4/YH_6 pourrait être synthétisé, ou bien seulement YH_4, voire même YH_3/YH_4, d'où l'importance cruciale d'un excès d'hydrogène.

Si cette technique permet d'obtenir des phases pures, simplifiant grandement l'interprétation des données tant structurales que magnétiques, elle possède un principal inconvénient : les phases de stœchiométrie intermédiaire ne sont pas accessibles. Dans le système Ca-H, cela pose par exemple problème. CaH_6 et CaH_{12} sont tous les deux prédits comme étant stables à 150 GPa, mais c'est l'hydrure CaH_6 qui possède les propriétés de supraconductivité les plus intéressantes [208]. Notre protocole ne permettant que la synthèse contrôlée de CaH_{12}, elle n'est dont pas compatible avec l'étude des propriétés de CaH_6. Par ailleurs, l'utilisation d'un échantillon solide rend les mesures résistives, nécessaires à la mesure d'une température critique de supraconductivité, difficile : le contact avec les électrodes est beaucoup complexe

à assurer que dans le cas d'un échantillon remplissant toute la cavité, tel que H_2S liquide [45].

Enfin, notons que les différents échantillons se couplent plus ou moins bien avec le laser YAG dont nous disposons habituellement, possédant une longueur d'onde de 1064 nm. La synthèse d'hydrures pour certains systèmes sera donc plus difficile avec ce protocole, et la puissance laser nécessaire à l'initiation d'une réaction avec l'hydrogène sera plus élevée (c'est par exemple le cas des éléments Cu ou Al, qui réfléchissent 97% et 85% respectivement à cette longueur d'onde [14]). Par ailleurs, l'absorption des matériaux change avec la pression, et il faut donc prendre en compte ce paramètre lors de la définition d'une pression de synthèse. La courbe de fusion de l'hydrogène atteignant son maximum vers 70 GPa, toute synthèse haute pression est périlleuse, l'hydrogène risquant de fondre et étant alors beaucoup plus réactif.

2.2 Diffraction des rayons X

2.2.1 Principe de la diffraction sur poudre

La diffraction des rayons X est une technique expérimentale permettant de résoudre la structure atomique des matériaux. Elle est basée sur la diffusion élastique des ondes électromagnétiques, de longueur d'onde comparable aux distances interatomiques ($\sim$ Å), par le nuage électronique des atomes. La figure 2.11 présente une approche simplifiée de la maille cristalline et de son interaction avec une onde incidente de longueur d'onde λ, et d'angle d'incidence θ.

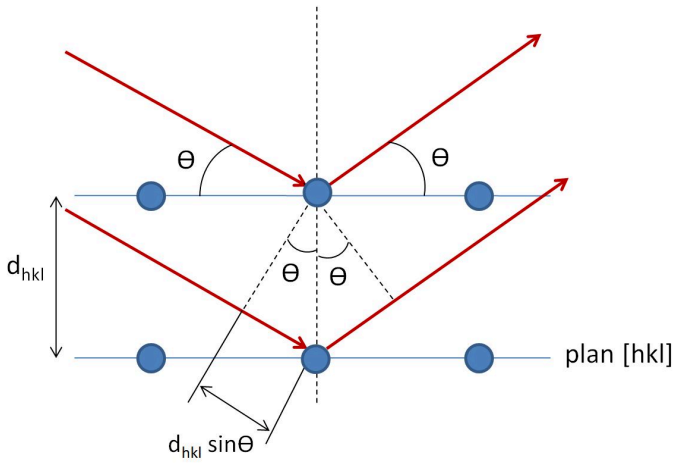

FIGURE 2.11 Schéma de principe de la diffraction d'une onde par un réseau 3D périodique, pour l'établissement de la condition de Bragg des interférences.

La distance entre deux plans est notée d_{hkl}. La différence de marche entre une onde diffractée par le premier plan et une onde diffractée par le second plan vaut :

$$\delta = 2d_{hkl}\sin(\theta) \tag{2.4}$$

On peut alors définir la condition d'interférences constructives, pour lesquels le déphasage entre les deux ondes $\Delta\phi$ doit être un multiple de 2π, soit $\Delta\phi = 2n\pi$ avec n un entier. Sachant que $\Delta\phi = 2\pi\delta/\lambda$, on obtient la loi de Bragg pour la diffraction :

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \tag{2.5}$$

Ainsi, à une longueur d'onde λ fixée, une certaine famille de plans définie par les indices de Miller $[hkl]$ va diffracter l'onde incidente selon un angle θ, dont la mesure permet de calculer directement d_{hkl} pour cette famille de plans. En toute rigueur, il convient de noter que ce ne sont pas les plans atomiques qui diffractent la lumière, mais les plans interréticulaires dans l'espace réciproque. d_{khl} est relié aux dimensions cristallines de l'espace réel par [103] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2}\begin{bmatrix} h & k & l \end{bmatrix}\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \tag{2.6}$$

Les éléments de matrice s_{ij} et V étant définis par :

$$V^2 = a^2b^2c^2(1-\cos^2(\alpha)-\cos^2(\beta)-\cos^2(\gamma)+2\cos(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma)) \tag{2.7}$$

$$s_{11} = b^2c^2\sin^2(\alpha) \tag{2.8}$$

$$s_{22} = a^2c^2\sin^2(\beta) \tag{2.9}$$

$$s_{33} = a^2b^2\sin^2(\gamma) \tag{2.10}$$

$$s_{12} = s_{21} = abc^2(\cos(\alpha)\cos(\beta)-\cos(\gamma)) \tag{2.11}$$

$$s_{23} = s_{32} = a^2bc(\cos(\beta)\cos(\gamma)-\cos(\alpha)) \tag{2.12}$$

$$s_{13} = s_{31} = ab^2c(\cos(\alpha)\cos(\gamma)-\cos(\beta)) \tag{2.13}$$

où a, b, c, α, β et γ sont les paramètres de maille.

Dans le cas de la diffraction sur poudre, l'échantillon est constitué de cristallites avec une orientation aléatoire. Pour une collection suffisamment grande de cristallites, on peut donc

considérer que lorsqu'une onde interagit avec l'échantillon, tous les plans $[hkl]$ diffractent simultanément, et une seule mesure permet d'obtenir l'ensemble des pics de Bragg. Par ailleurs, comme l'orientation est aléatoire, le diagramme possède une symétrie de révolution autour du faisceau incident, comme le montre la figure 2.12. Le diagramme résultant, dans le cas idéal, est donc une collection d'anneaux homogènes (dits anneaux de Debye-Scherrer) à une certaine distance 2θ de l'origine dépendant du plan de diffraction $[hkl]$.

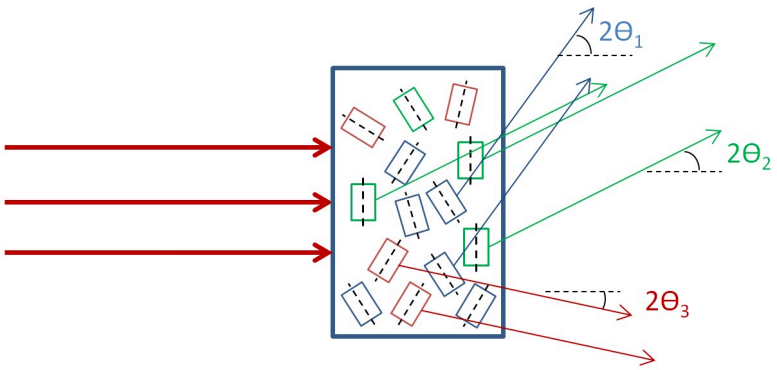

FIGURE 2.12 Schéma de principe de la diffraction des rayons X sur poudre. Ici, ont été représentés trois réseaux cristallines d_{hkl} diffractant une même longueur d'onde λ pour des conditions différentes (bleu, vert et rouge, diffractant à θ_1, θ_2 et θ_3 respectivement). Les cristallites ne diffractent que si leur orientation le leur permet, mais une collection aléatoire suffisamment grande permet de mesurer tous les angles de diffraction θ_i.

En plus de la position 2θ des réflexions, le diagramme de diffraction contient une seconde information : l'intensité relative des pics intégrés. Celle-ci est régie par le facteur de structure $\vec{F}_{hkl}$, et on a l'intensité I d'une réflexion $[hkl]$ telle que $I \propto |\vec{F}|^2$. Soit un atome j en $\vec{r}_j = x_j\vec{u}_x + y_j\vec{u}_y + z_j\vec{u}_z$, avec $(x_j, y_j, z_j) \in [0,1]$, le facteur de structure est défini par :

$$\vec{F}_{hkl} = \sum_{j=1}^{n} f_j(hkl) e^{-2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \tag{2.14}$$

où f_j est le facteur de forme de l'atome j :

$$f_j(\theta) = \int_0^{\infty} r\rho_j(r) G_j(r,\theta) dr \tag{2.15}$$

avec ρ_j la densité électronique et $G_j(r,\theta) = 2\lambda \sin\big(4\pi r \sin(\theta)\big)/\sin(\theta)$ le facteur de diffusion atomique. Dans le cas d'une poudre parfaite, la mesure des intensités relatives des réflexions permet donc la connaissance de la nature des diffractants, ainsi que leur position au sein de la maille cristalline.

2.2.2 Analyse des données de diffraction

Les données de diffraction des rayons X ont été traitées selon plusieurs étapes, propres à la diffraction sur poudres (bien que souvent il ne s'agisse plus d'échantillons mal cristallisés que de poudres à proprement parler). Les données sont d'abord visualisées grâce au logiciel Dioptas [169]. Celui-ci permet :

— l'affichage du diagramme de diffraction 2D tel que mesuré par le détecteur

— la création d'un masque afin de corriger les défauts du cliché

— l'intégration du diagramme 2D en diagramme 1D, représentant l'intensité intégrée en fonction de l'angle de diffraction,

— la soustraction du bruit continu

— l'exportation du diagramme 1D

Il est ensuite nécessaire de connaître la structure (jusqu'au groupe d'espace) de l'échantillon. Celle-ci peut avoir été prédite par calculs *ab initio*, auquel cas il suffira de raffiner les paramètres de maille comme nous le verrons plus loin. Si la structure est inconnue, il est d'abord nécessaire d'indexer les différents pics de Bragg. Ensuite, grâce à des algorithmes tels que DICVOL et TREOR [20, 218], il est possible de trouver une (ou plusieurs) mailles cristallines avec les paramètres de maille associés. Le logiciel CHEKCELL [27] permet de visualiser ces solutions, et de proposer des groupes d'espace plausibles par analyse des extinctions systématiques. Si une solution convient, on peut ensuite affiner les paramètres de maille, grâce à un algorithme de Le Bail. C'est encore une fois le logiciel FULLPROF qui est utilisé (et son extension Winplotr [174]). Un ajustement Le Bail consiste en l'ajustement de chaque réflexion par une pseudo-voigt, combinaison linéaire d'une gaussienne (réponse du détecteur) et d'une lorentzienne (faisceau X), par la méthode des moindres carrés. L'intensité ajustée est décorrélée de celle des autres réflexions. En effet, celle-ci est normalement directement liée aux positions atomiques, qu'un ajustement de Le Bail ne permet pas de raffiner. Lorsque le paramètre χ^2 est satisfaisant, on obtient un jeu de paramètres de maille ajustés, comme le montre la figure 2.13.

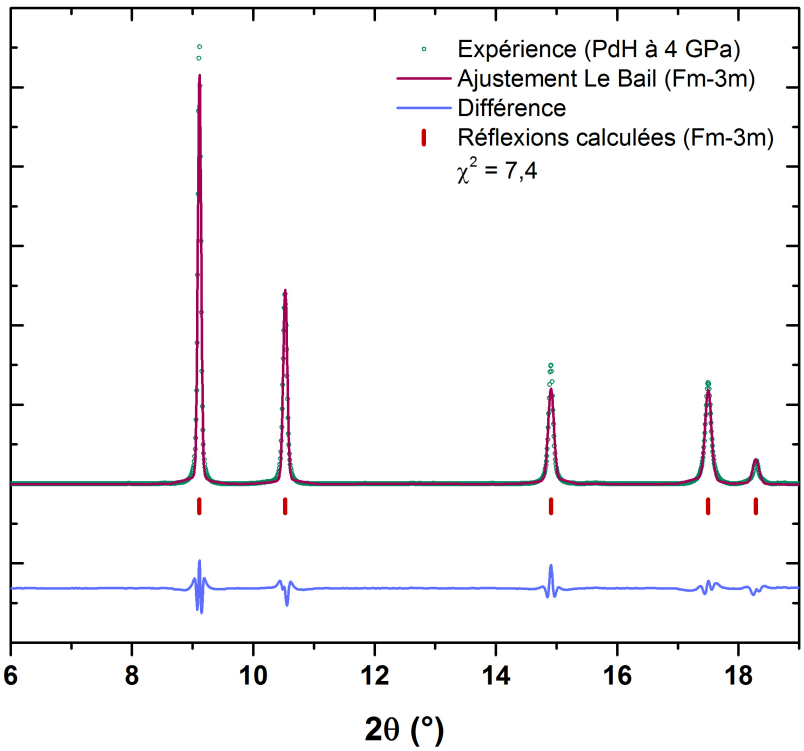

FIGURE 2.13 Exemple d'ajustement Le Bail pour un échantillon de palladium dans l'hydrogène à 4 GPa.

Une dernière étape serait l'ajustement des données par la méthode de Rietveld [173], afin d'obtenir les positions atomiques. Une fois les paramètres de maille établis par la méthode de Le Bail précédemment décrite connus, la méthode de Rietveld permet d'ajuster l'intensité relative des réflexions avec comme variables les positions atomiques. Néanmoins, cette technique nécessite une poudre parfaite. En effet, dans le cas d'un échantillon mal cristallisé et texturé, les intensités relatives sont faussées par la présence d'une orientation préférentielle, et ne sont donc plus uniquement dépendantes des positions atomiques. Bien que la prise en compte d'une éventuelle orientation soit prévue dans l'algorithme de FULLPROF, les résultats obtenus par ajustement de Rietveld dans ce travail ne sauraient être pertinents. Bien souvent, la connaissance des paramètres de maille suffit aux calculs *ab initio* pour prédire de façon suffisamment précise les sites occupés par les atomes.

2.2.3 Limites relatives aux hautes pressions

Le principale conséquence d'une étude à haute pression est la taille de l'échantillon. Dans nos expériences, celle-ci était généralement comprise entre 20 μm et 5 μm. L'utilisation de

diffractomètres de laboratoire est donc impossible, les sources n'étant pas assez brillantes. Toutes les mesures de diffraction présentées ici ont été réalisées à l'ESRF, sur la ligne ID27, ou à SOLEIL sur la ligne PSICHÉ. Le rayonnement synchrotron possède une grande brillance, et le faisceau X peut être focalisé jusqu'à 5 μm (sur ID27 uniquement), idéal dans nos expériences afin d'avoir le meilleur rapport signal sur bruit possible.

Néanmoins, la taille de l'échantillon n'est pas la seule limitation. En effet, la cellule elle-même introduit de nombreux facteurs à prendre en compte. L'ouverture angulaire par exemple est limitée du fait des sièges. Il existe des matériaux, tel que TiB_2, transparents aux rayons X, mais l'on utilise bien souvent du BN ou des carbures pour leurs excellentes propriétés mécaniques. Ainsi, le faisceau diffracté ne peut être collecté pour un angle supérieur à 20° dans le cas de diamants Drukker. La géométrie Almax-Boehler permet une plus grande ouverture, 70°. Cette contrainte angulaire pourra également impacter le faisceau incident, dans le cas de l'étude de monocristaux, où il est nécessaire de faire pivoter l'échantillon (et donc la cellule) autour d'un axe de rotation vertical.

Hormis l'échantillon, le faisceau X va également traverser les deux diamants, ainsi que l'environnement immédiat de l'échantillon (milieu transmetteur, jauges, joint métallique). Les diamants sont des monocristaux, et vont donc produire d'intenses tâches de diffraction sur le diffractogramme. Ces tâches sont d'autant plus présentes si l'on fait tourner la cellule, car d'autres plans cristallins peuvent alors diffracter le faisceau. Ces tâches sont toutefois très bien localisées et donc faciles à éliminer en post-traitement. L'environnement de l'échantillon est lui aussi responsable de signaux parasites. En effet, si l'hydrogène est un mauvais diffractant ($Z = 1$), ce n'est pas le cas de l'or (jauge de pression, $Z = 79$) ni du rhénium (joint métallique, $Z = 75$). La jauge de pression, placée à proximité directe de l'échantillon mais de taille réduite, ne se verra que si le faisceau est mal focalisé ou si l'échantillon s'est déplacé au contact de la jauge lors de la montée en pression. Le joint quant à lui va, dans les expériences de très hautes pressions, régulièrement perturber la mesure. En effet, il est fréquent de travailler avec des dimensions de cavités de l'ordre de 15 μm de diamètre ou moins, pour des têtes de 70 μm. Dans ce cas, même avec un faisceau bien focalisé, le rhénium va systématiquement diffracter (notamment si l'on fait tourner la cellule). La signature du rhénium est très reconnaissable, et consiste en une paire de pics diffus aux alentours de 10° à $\lambda = 0{,}3738$ Å. Ces pics sont néanmoins intenses, et peuvent facilement couvrir des pics de diffraction de l'échantillon.

Beaucoup de bruit de fond est également généré par effet Compton lors du passage du faisceau X à travers les diamants. Le rapport signal sur bruit s'en trouve très affecté, comme on peut le voir sur la figure 2.14, et il peut être difficile de résoudre la structure d'éléments légers en CED. L'utilisation de fentes de Soller est une solution permettant de réduire l'influence de l'effet Compton, au prix d'une diminution de l'intensité du signal utile [16].

Enfin, une conséquence de la synthèse en CED sous hautes pressions est la qualité aléatoire de l'échantillon. S'il est commode en diffraction X de travailler sur des poudres, la texturation de l'échantillon complique le problème. Sans aller jusqu'à parler de monocristaux (qui peuvent avoir leur intérêt mais pour lesquels la résolution du diagramme est beaucoup plus compliquée) les échantillons possèdent des orientations préférentielles marquées, comme on peut le voir sur la figure 2.14. Lors d'une réaction chimique brève, ou une transition de phase, la réorganisation simultanée de plusieurs zones de l'échantillon peut permettre l'obtention d'une poudre de qualité.

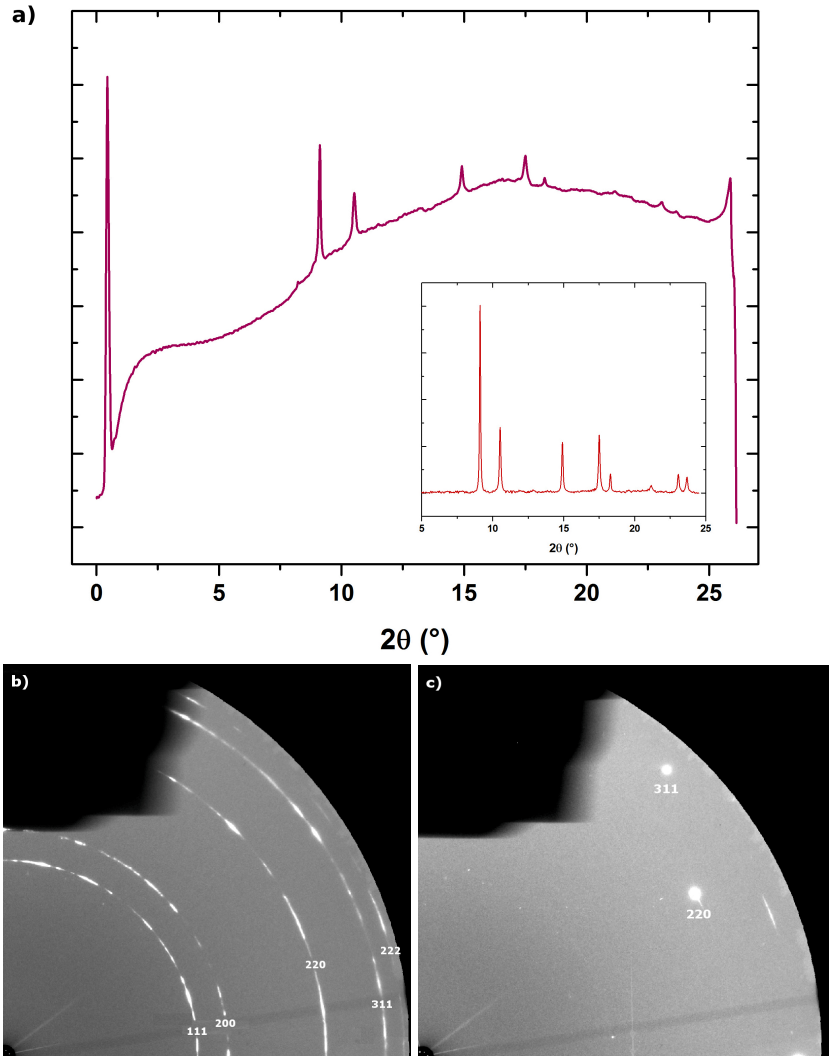

FIGURE 2.14 Diagramme de diffraction avant soustraction du bruit dû à l'effet Compton (a). Cliché de diffraction pour une poudre (b), et un monocristal (c), obtenus pour un même échantillon de palladium dans l'hydrogène à 4 GPa avant et après chauffage laser.

2.3 Mesures magnétiques

2.3.1 Caractérisation d'un supraconducteur

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, un supraconducteur présente deux propriétés remarquables : une résistivité nulle, et un caractère diamagnétique parfait (effet Meissner). Il faut, pour prouver qu'un matériau est supraconducteur, démontrer l'existence simultanée de ces deux propriétés. Le caractère de conducteur parfait se démontre par une mesure de

résistivité 4-fils. En CED, cette mesure est faisable, mais devient de plus en plus difficile à mesure que l'on veut atteindre une pression élevée. En effet, les électrodes se déforment, à tel point que cela peut donner lieu à des faux contacts et des courts circuits, faussant ainsi la mesure. Les contacts entre échantillon et électrodes, avec notre technique de synthèse, sont également difficiles à réaliser, et sources d'erreurs. Toutefois, c'est cette méthode expérimentale qui reste la plus utilisée aujourd'hui pour caractériser les supraconducteurs sous pression [45, 46, 186]. Les mesures magnétiques, permettant de caractériser l'effet Meissner, sont encore très peu développées. Plusieurs méthodes existent, parmi lesquelles la mesure de la susceptibilité magnétique AC au moyen de bobines microscopiques [98], la mesure de fluorescence de centres NV implantés dans les diamants [117], la mesure de gap par réflectivité IR [26] ou l'utilisation d'un magnétomètre à SQUID (Superconducting QUantum Interference Device). La technique de mesure basée sur la fluorescence des centres NV est peut-être la plus élégante dans le cadre de la physique des hautes pressions : les centres NV – des impuretés d'azote – sont implantés directement dans le diamant de la CED. Ces centres sont fluorescents, et la présence de champ magnétique permet, par effet Zeeman, de lever la dégénérescence de la transition associée. Cette transition est pompée au moyen d'une bobine RF, et il suffit alors de sonder les centres NV avec une longueur d'onde adéquate pour obtenir une mesure du champ magnétique. Implantés sur toute la surface du diamant, les centres NV permettent même de cartographier le champ magnétique dans la chambre expérimentale. Toutefois, cette technique en est à ses balbutiements, et nécessite encore beaucoup de développement. La mesure par réflectivité IR est plus contestée. Si elle permet de mesurer directement la valeur du gap supraconducteur, sa mise en œuvre en physique des hautes pressions est plus ardue. La taille du faisceau est bien souvent supérieure à la dimension de la cavité expérimentale, d'où la présence importante de bruit de fond, notamment à basse énergie – là où se mesure normalement le gap. Si la T_C n'est pas préalablement connue, cette technique paraît hasardeuse, et ne saurait en donner une mesure fiable. Dans le cas de H_3S, elle n'a d'ailleurs servi que de confirmation [26]. Le magnétomètre à SQUID, utilisé lors de la caractérisation de H_3S sous pression [45], apparaît donc comme une des techniques les plus fiables et précises, et relativement facile à mettre en œuvre du fait de l'utilisation d'un appareillage commercial équipant de nombreux laboratoires. Elle nécessite néanmoins, comme nous le verrons, l'utilisation d'une CED différente des enclumes classiques. Si la technique de mesure via un magnétomètre à SQUID a été retenue, c'est avant tout pour sa facilité de mise en œuvre une fois une cellule adéquate réalisée. C'est à la conception d'une telle cellule que ce travail de thèse a en partie été consacré.

2.3.2 Le magnétomètre à SQUID (Superconducting QUantum Interference Device

Le magnétomètre utilisé dans ce travail est un SQUID-VSM MPMS 3, fabriqué par Quantum Design [39]. Cet appareil, dont un schéma de principe est présenté sur la figure 2.15, permet de contrôler la température entre 2 K et 400 K. Deux dewars sont présents, pour l'hélium et l'azote respectivement, ce dernier étant connecté à un écran qui permet de limiter les pertes par rayonnement thermique. Le dewar d'hélium est relié à la chambre expérimentale par un capillaire. Celle-ci peut être pompée, abaissant la température de 4 K (vaporisation de l'hélium) à 2 K. Une résistance chauffante, ainsi que le capillaire relié au dewar, permettent ainsi d'imposer finement la température dans la chambre expérimentale. Le champ magnétique est quant à lui généré par une bobine supraconductrice entourant la chambre expérimentale. L'utilisation de bobines NbTi permet la génération d'un champ magnétique homogène pouvant valoir jusqu'à 7 T. Les bobines de génération sont plongées dans les vapeurs d'hélium, garantissant ainsi leur caractère supraconducteur. Le SQUID possède un bouclier magnétique supraconducteur, confinant les champs magnétiques, et protégeant la mesure de sources parasites. Le gradiomètre est également plongé dans le bain d'hélium : il est en effet constitué de spires de détection supraconductrices, et d'une boucle de détection SQUID. L'utilisation d'une telle boucle de détection SQUID est ce qui rend possible la précision exceptionnelle de ce type de magnétomètres (pouvant détecter des variations de l'aimantation de l'ordre de 10^{-8} emu sous 7 T).

La boucle de détection SQUID est basée sur l'effet Josephson, découvert en 1962 par le physicien éponyme [93], pour lequel il a obtenu le prix Nobel de Physique. L'état supraconducteur est un état quantique macroscopique, et l'on peut à ce titre définir une fonction d'onde macroscopique ainsi qu'une phase associée. Lorsque deux supraconducteurs sont séparés par une fine couche non supraconductrice, les paires de Cooper peuvent passer au travers par effet tunnel. Si cette couche, pouvant indifféremment être un métal ou isolant, est trop fine, les deux supraconducteurs posséderont la même phase et aucun courant Josephson ne circulera. Si elle est trop épaisse, les paires de Cooper ne pourront pas passer au travers par effet tunnel. Un tel système est appelé jonction Josephson. Le courant ainsi créé dépend de la différence de phase entre les deux supraconducteurs, et on a :

$$i(t) = i_c \sin\big(\Delta\Phi_J(t)\big) \tag{2.16}$$

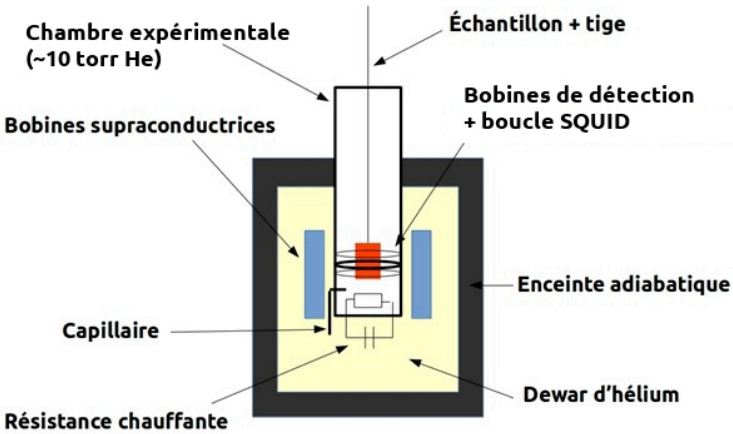

FIGURE 2.15 Schéma de principe d'un magnétomètre à SQUID de type MPMS.

où $\Delta\Phi_J$ est la différence de phase, et i_c le courant critique de la jonction. Une boucle SQUID est constituée de deux jonctions Josephson en série, comme le montre la figure 2.16. Le flux du champ magnétique traversant la boucle est également à l'origine d'un déphasage $\Delta\Phi_B$, du fait de la circulation du potentiel vecteur dans la boucle. Il s'agit de l'effet Aharonov-Bohm [1], et on peut écrire :

$$\Delta\Phi_B = \frac{2\pi\Phi}{\Phi_0} \tag{2.17}$$

où Φ est le flux du champ magnétique à travers la boucle, et $\Phi_0 = h/(2e)$ le quanta de flux magnétique. Dans le cas d'un SQUID-dc polarisé en courant, un courant I passe au travers de la boucle. Dans chacune des branches, le courant vaut donc $I/2 \pm i$ où i est un courant s'ajustant de telle sorte à ce que le déphasage total dans la boucle soit un multiple de 2π. À champ nul, $i = 0$, et on a directement $\Delta\Phi_J = n\pi - \pi\Phi/\Phi_0$, les deux jonctions étant identiques. Soit δ le déphasage induit par la présence du champ dans une jonction, on a $\Delta\Phi_{J1/2} = n\pi - \pi\Phi/\Phi_0 \pm \delta$, et l'équation du courant Josephson s'écrit dans chaque branche :

$$I/2 \pm i = \pm i_c \sin\left(n\pi - \frac{\pi\Phi}{\Phi_0} \pm \delta\right) \tag{2.18}$$

En sommant ces deux courants, on obtient alors la relation :

$$I = 2i_c \cos\left(\pi\left(n - \frac{\Phi}{\Phi_0}\right)\right)\sin(\delta) \tag{2.19}$$

Le courant maximal qu'il est possible de faire passer dans la jonction est :

$$I_{max} = 2i_c \cos\left(\pi\left(n - \frac{\Phi}{\Phi_0}\right)\right) \tag{2.20}$$

Celui-ci dépend directement du flux du champ magnétique Φ traversant la boucle. Lorsque le courant dépasse I_{max}, une différence de potentiel apparaît aux bornes de la boucle, elle-même proportionnelle à Φ. La mesure de cette différence de potentiel permet donc de connaître Φ, avec une précision allant jusqu'à $10^{-5}\Phi_0$.

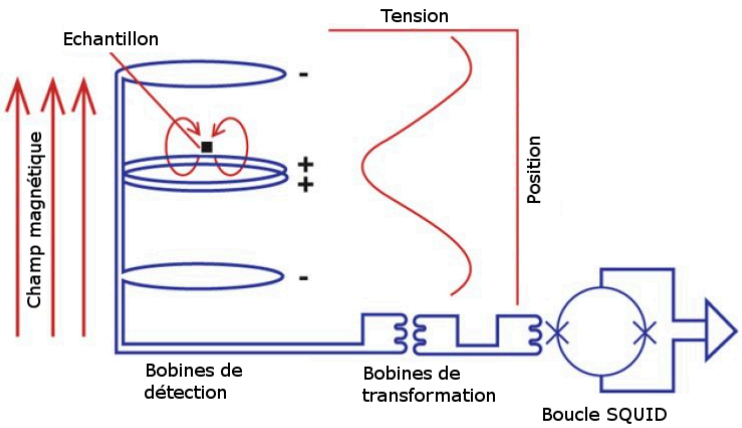

FIGURE 2.16 Schéma de principe du circuit de détection associé au circuit de mesure SQUID, adapté de [39].

La boucle SQUID, permettant de convertir un flux magnétique en une tension, est reliée au circuit de détection via un transformateur de flux, comme le montre la figure 2.16. Ce circuit de détection, appelé gradiomètre, est constitué de trois bobines supraconductrices au centre desquelles va être placé l'échantillon. Elles font 17 mm de diamètre, et sont espacées de 16 mm. Les bobines externes ne sont constituées que d'une spire alors que la bobine centrale est double, de sens inverse par rapport aux bobines externes. Un tel gradiomètre est dit de second ordre, car il ne détectera pas les champs magnétiques constants, ni les variations du premier ordre (non-uniformité spatiale linéaire). On mesurera ainsi les variations du champ magnétique lorsque l'échantillon est déplacé aux travers du circuit de détection.

D'après la loi de Lenz, une variation de flux magnétique induit une force électromotrice dans le circuit de détection. On a :

$$e = -\frac{d\Phi}{dt} = -\iint_S \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}.\vec{n}\, dS \tag{2.21}$$

or e vaut également $L\frac{dI}{dt}$ où L est l'inductance équivalente du circuit et I l'intensité du supercourant dans les spires. Ainsi, après intégration, on obtient :

$$LI + \iint_S \vec{B}.\vec{n}\, dS = \text{cste} \tag{2.22}$$

Ainsi, le flux magnétique intégré sur le circuit doit être maintenu constant. Lorsque l'échantillon se déplace dans les bobines de détection, celui-ci est nécessairement modifié. Apparaît alors une modification du supercourant parcourant le circuit, donnant lieu à un champ magnétique induit s'opposant parfaitement à celui qui lui a donné naissance. La construction du circuit est telle que ce champ ne sera induit qu'au sein du transformateur de flux (faisant partie intégrante du circuit de détection total), et est ainsi directement transmis à la boucle SQUID par induction.

Le signal de sortie pour un échantillon de palladium cylindrique de 5 mm de diamètre est montré sur la figure 2.17. On retrouve la symétrie du système de détection : un pic central positif, d'intensité double par rapport aux pics externes négatifs (deux spires contre une seule, avec le bobinage en sens inverse). Cette tension est obtenue en mode dit extraction DC : un champ magnétique uniforme est appliqué (ici 1000 Oe), puis l'échantillon est déplacé au travers des bobines de détection. Cet échantillon de référence sert à la calibration du SQUID. En effet, le magnétomètre doit être capable de mesurer une aimantation. Cette mesure est donc indirecte : c'est à travers la courbe de tension que l'on peut extraire cette information. La courbe présentée ici pour le palladium peut être modélisée ainsi [39] :

$$A + Bz + C\left(\frac{2}{[R^2+z^2]^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{[R^2+(\Lambda+z)^2]^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{[R^2+(-\Lambda+z)^2]^{\frac{3}{2}}}\right) \tag{2.23}$$

où R est le rayon des spires, et Λ leur espacement. A est le décalage en tension, et B une dérive linéaire du SQUID lors de la collecte des données. Le paramètre C dépend directement de l'aimantation M du matériau, par un facteur multiplicatif où interviennent des paramètres propres au magnétomètre (facteur correctif, facteur de sensibilité, calibration SQUID et

facteur de régression longitudinale [39]). Ainsi, après avoir ajusté les constantes A, B, et C pour l'échantillon de palladium, l'appareil est capable de mesurer directement l'aimantation d'un matériau – si sa géométrie ne s'écarte pas trop du cas idéal décrit ici. La sensibilité de cette méthode est de 8.10^{-8} emu d'après le fabriquant. C'est celle qui a été utilisée dans ce travail. D'autres méthodes plus avancées (AC, VSM) sont également possibles, mais du fait de la nature de nos échantillons elles se sont avérées inadaptées. La technique VSM consiste à déplacer l'échantillon sur une courte distance à haute fréquence, afin de n'ajuster que la partie centrale de la courbe présentée sur la figure 2.17. Cela entraîne dans notre cas de brusques variations de température si la cellule n'a pas été correctement thermalisée, du fait de la masse métallique importante. Par ailleurs, du fait de cette masse inhabituellement grande pour ce système, les moteurs ne supportent que difficilement un fonctionnement haute fréquence. La technique AC, basée sur l'application d'un champ magnétique oscillant, induit des courants de Foucault au sein de la cellule (fabriquée dans un matériau conducteur). Ceux-ci peuvent alors écranter le champ magnétique et perturber la mesure. Nous n'avons réussi à utiliser la technique AC (qui permet normalement une mesure directe de la susceptibilité magnétique) que pour des fréquences d'oscillation et amplitudes de champs faibles ($\sim$ 11 Hz, $\sim$ 4 Oe respectivement).

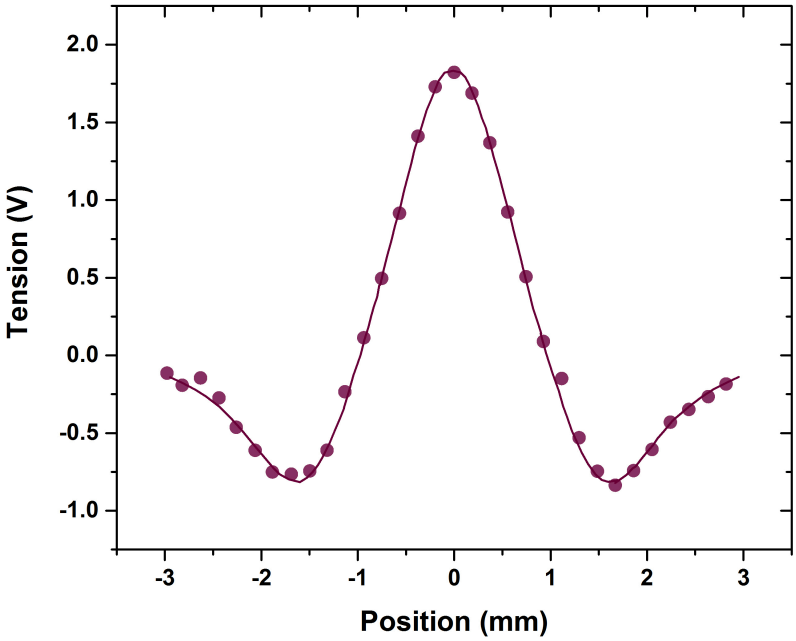

FIGURE 2.17 Tension de sortie brute du circuit de mesure SQUID en fonction de la position de l'échantillon dans le gradiomètre, avec l'ajustement automatique réalisé par le logiciel.

2.3.3 Design d'une nouvelle cellule : besoins, matériaux et géométrie

2.3.3.1 Cahier des charges

L'utilisation d'un magnétomètre à SQUID nécessite l'utilisation d'une CED spéciale. De telles cellules existent [105, 204, 207], mais un cahier des charges strict nous a conduit a concevoir notre propre CED. Nous avons pu définir les besoins comme suit :

— Les dimensions de la cellule doivent être compatibles avec celles de la chambre échantillon du magnétomètre. À titre de comparaison, une cellule classique possède un diamètre de 50 mm. Le diamètre interne de la chambre échantillon est de 9 mm, il faut donc nécessairement miniaturiser la cellule.

— Le signal magnétique de la cellule doit être le plus faible possible, pour améliorer au mieux le rapport signal sur bruit. Cela se traduit sur le choix du matériau d'une part, où l'on va privilégier un matériau de faible susceptibilité, mais aussi sur la géométrie de la cellule.

— Le signal de sortie, et donc la cellule, doit être symétrique, afin de le traiter de manière automatique en température. Bien qu'éloigné du cas idéal décrit plus haut, un signal symétrique peut être ajusté et des écarts relatifs dans la valeur de l'aimantation facilement détectés.

— Du point de vue mécanique, la cellule doit pouvoir supporter des forces telles que l'on puisse atteindre, idéalement, le megabar. Cela représente grossièrement 1000 kg pour des diamants de 150 μm. Au même titre que la minimisation du bruit magnétique, tant le choix des matériaux que la géométrie sont importants ici, et un compromis devra être trouvé.

— Les diamants doivent pouvoir être alignés avec précision. Ce critère est en effet particulièrement important pour atteindre de hautes pressions, où la moindre erreur d'alignement peut entraîner la perte prématurée de l'échantillon (voire des diamants), du fait des importantes forces en jeu.

— La cellule devra être compatible avec l'équipement présent au laboratoire (chargement en gaz, gonfleurs, chauffage laser) mais également avec les techniques de

caractérisation classiques (spectroscopies Raman et IR, diffraction des rayons X). La possibilité de caractériser l'échantillon du point de vue structural en parallèle d'une caractérisation magnétique est peut-être le critère le plus important de ce cahier des charges. En effet, les études précédentes [46, 186] ne présentent aucune donnée de diffraction, laissant ainsi subsister une ambiguïté quant à la nature du matériau supraconducteur. Cela se traduit par une ouverture géométrique suffisante.

2.3.3.2 Concept et géométrie de la cellule

La compatibilité de la cellule avec le matériel de laboratoire et les outils de mesures classiques impose déjà une conception particulière. Les cellules pour magnétomètre existantes, miniatures, ne permettent en effet pas cela [105, 204, 207] : il s'agit de cellules de type piston/écrou, avec augmentation de la pression par vis de serrage. Nous avons décidé d'opter pour une approche novatrice, une conception en deux parties mère/fille adaptée sur une CED classique. La cellule mère reprend les parties piston et cylindre d'une CED classique, permettant ainsi de l'utiliser au laboratoire et sur synchrotron. Au sein de cette cellule mère est insérée la cellule fille, de conception comparable aux cellules miniatures [138]. Les diamants sont collés sur des sièges intermédiaires, enchâssés dans un corps amovible. Après chargement en hydrogène et une fois la pression souhaitée atteinte, la cellule fille peut être retirée pour être insérée dans le magnétomètre. Des pièces d'adaptation permettant de rendre la cellule symétrique sont prévues. Une fois la mesure faite, le corps peut être remis en place dans la cellule mère et la pression modifiée à nouveau. L'utilisation d'une CED mère permet également l'alignement complet des diamants. Les sièges intermédiaires étant montés sur les sphères de la cellule mère, ainsi que sur une platine xy pour le siège cylindre, on peut aisément régler le parallélisme et la concentricité des diamants. La géométrie de la cellule est décrite plus en détails dans l'article présenté ci-après.

2.3.3.3 Choix des matériaux

Le choix des matériaux est crucial, puisqu'il faut en effet trouver un compromis entre tenue mécanique et aimantation. Différents matériaux ont été utilisés pour de telles études magnétiques sous pression [105, 204, 207]. La différence principale avec notre cellule tient de l'utilisation de diamants. En effet, la plupart des cellules pour magnétomètre fonctionnant dans un régime de basse pression, celle-ci est appliquée par un système piston/cylindre gros

volume, réalisé dans un unique matériau en contact avec l'échantillon. Le matériau sera alors dans un régime proche de son point de rupture, et doit posséder une grande ductilité. Ces propriétés doivent par ailleurs être conservées à basses températures, domaine où la mesure des propriétés magnétiques sera effectuée. Peu de matériaux remplissent ces conditions mécaniques, tout en gardant une susceptibilité magnétique inférieure à 10^{-5} emu, comme le montre le tableau suivant :

Matériau	Susceptibilité (emu.g^{-1})	Limite élastique (MPa)	Module d'Young (GPa)	Références
Cu-3Ti	5.0e-8 (2 K)	1300	127	Exp, [78, 149, 211]
Cu-2Be	8.8e-6 (3 K)	1400	130	Exp, [5, 36, 211]
NiCrAl	3.6e-5 (3 K)	1760	75	Exp, [204, 211, 62]
Re	3.6e-7	2300	463	[35]

Du point de vue magnétique, l'alliage le plus pertinent est le Cu-3Ti. Le cuivre est diamagnétique, et l'ajout de titane paramagnétique rend cet alliage particulièrement intéressant pour notre application. Sa susceptibilité a été mesurée à 5.10^{-8} emu à 2 K [78, 211]. Après traitement, sa limite élastique est de 1300 MPa [149], ce qui le rend légèrement moins résistant que l'alliage Cu-2Be. Celui-ci apparaît comme un bon candidat, mais la réglementation concernant l'utilisation du béryllium impose l'ajout de nickel, de cobalt et de fer à l'alliage. Ainsi, sa susceptibilité magnétique est un ordre de grandeur supérieure à celle de Cu-3Ti et peut varier selon la provenance de l'alliage [36, 211]. L'alliage Ni-40Cr-3.5Al (NiCrAl) possède la résistance mécanique la plus élevée de ces matériaux. Nous avons pu nous procurer un lot d'origine ukrainienne [62], fabriqué en Russie. Celui-ci est de moindre qualité que le NiCrAl produit au Japon, du fait de la présence d'impuretés. Une mesure de son aimantation est présentée sur la figure 2.18 : à basse température, celle-ci augmente jusqu'à un ordre de grandeur par rapport au NiCrAl d'origine japonaise [211]. Enfin, le rhénium recuit présente des caractéristiques idéales : faible magnétisme, et résistante mécanique supérieure à celles des autres matériaux présentés ici [35]. Toutefois, son coût prohibitif ne nous a pas permis de considérer cette option dans un premier temps. Le matériau retenu fut le Cu-3Ti, comme présenté dans l'article ci-après. Suite à ce travail, différents tests ont été réalisés sur des cellules composites en Cu-3Ti avec sièges en rhénium, dans le but d'augmenter la pression maximale atteignable tout en gardant un coût de production raisonnable. En effet, la cellule

présentée dans l'article ne permettait pas de dépasser 40 GPa, limite à laquelle les diamants cassaient invariablement. Une hypothèse probable est le traitement thermique du Cu-3Ti, produit en Inde dans des conditions inconnues, et qui n'aurait pas la résistance mécanique espérée pour cet alliage.

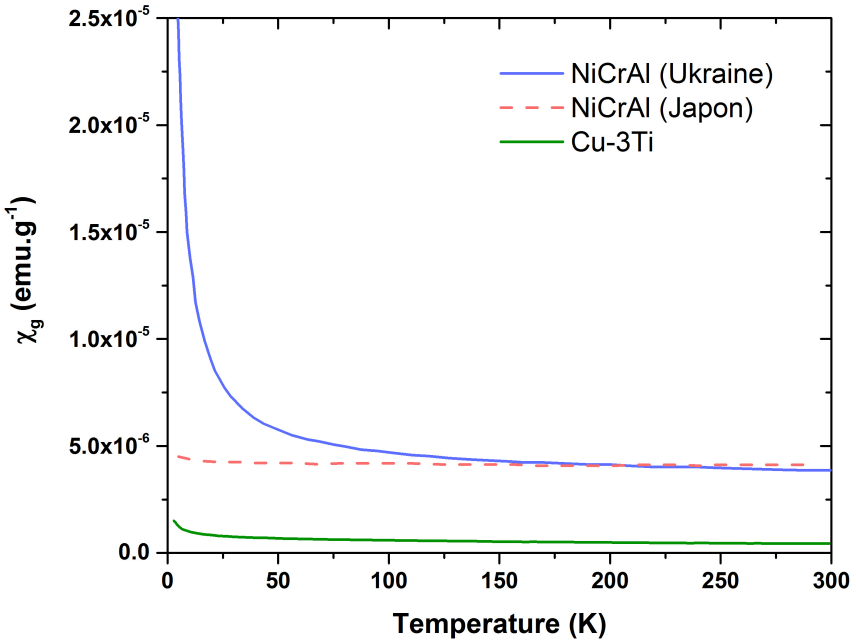

FIGURE 2.18 Susceptibilité magnétique en fonction de la température des matériaux candidats pour la construction de notre cellule : NiCrAl en provenance d'Ukraine, NiCrAl en provenance du Japon [204] et Cu-3Ti.

2.3.4 Article

Cet article, présenté dans la revue *High Pressure Research*, décrit en détails le fonctionnement de la cellule et ses caractéristiques techniques. Une démonstration est faite avec la mesure de la température critique de PdH sous pression.

HIGH PRESSURE RESEARCH, 2017
VOL. 37, NO. 4, 465–474
https://doi.org/10.1080/08957959.2017.1387255

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Check for updates

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]

[a]CEA, DAM, DIF, Arpajon, France; [b]LPEM, 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 3.4×10^4 µm^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 synthetize 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

CONTACT Paul Loubeyre paul.loubeyre@cea.fr CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France
© 2017 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group

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 $\chi_g = 8.10^{-8}$ 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

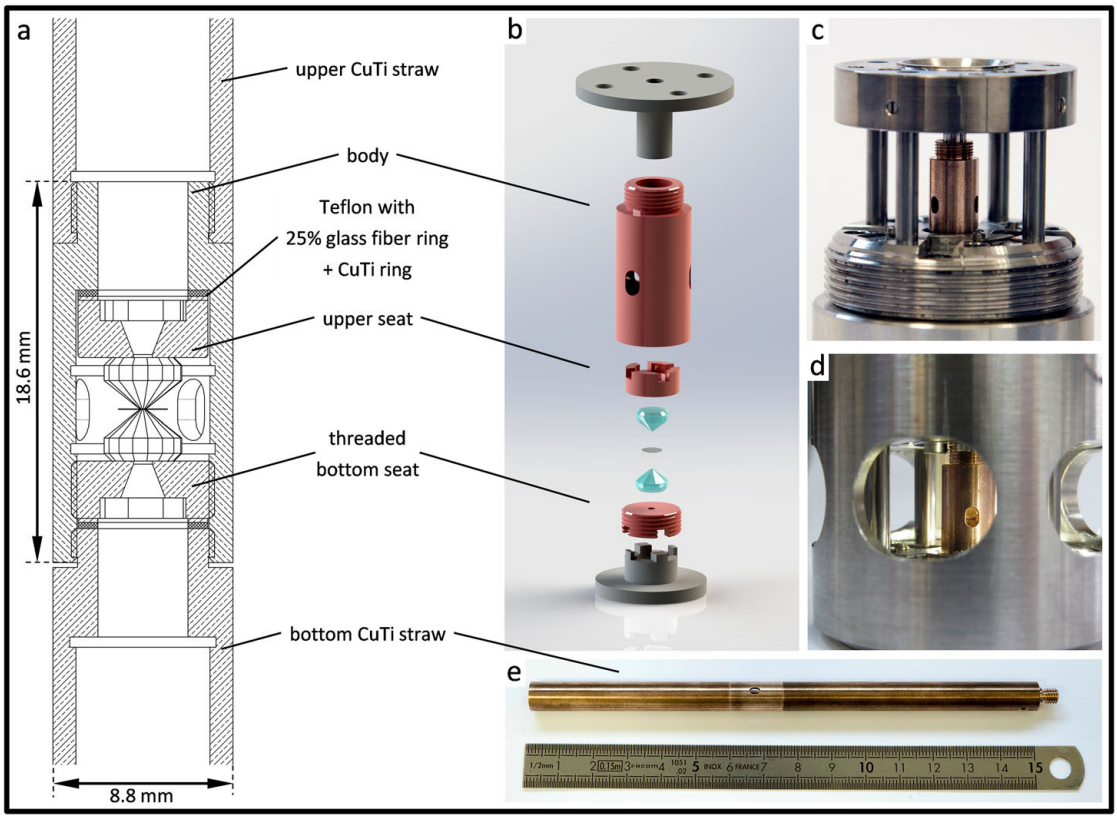

Figure 1. (a) Overall cross-sectional view of the mDAC with straws attached to the body (magnetic measurement configuration). (b) Exploded view of the standalone mDAC (the Teflon and CuTi rings were removed for clarity). The bottom grey part is the claw fastened to the cylinder hemispherical seat of 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 Ø100 × 35 μm (2.7×10^5 μm^3) and a smaller one measuring Ø35 × 35 μm (3.4×10^4 μm^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

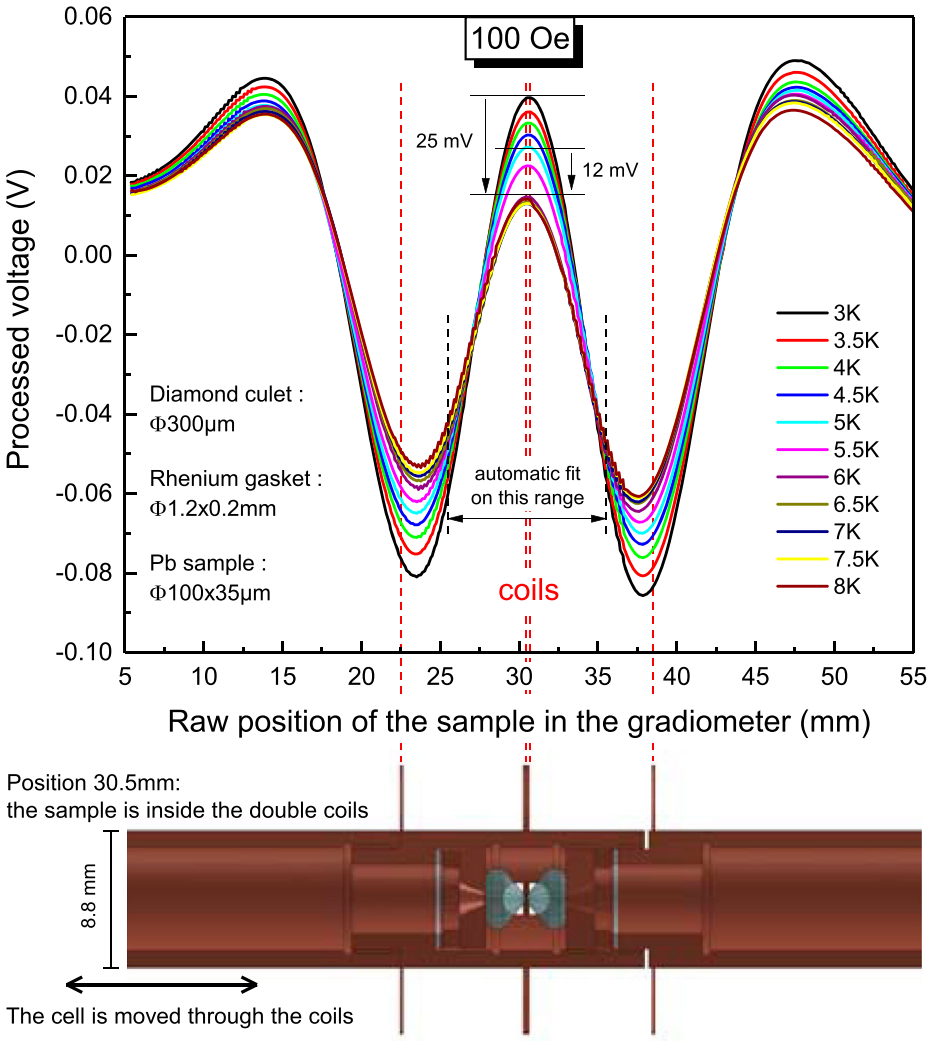

Figure 2. Processed voltage of the mDAC loaded with a Ø100 × 35 μm sample along with a cutaway view of the DAC positioned with the sample centred in the double coils (centring position).

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.

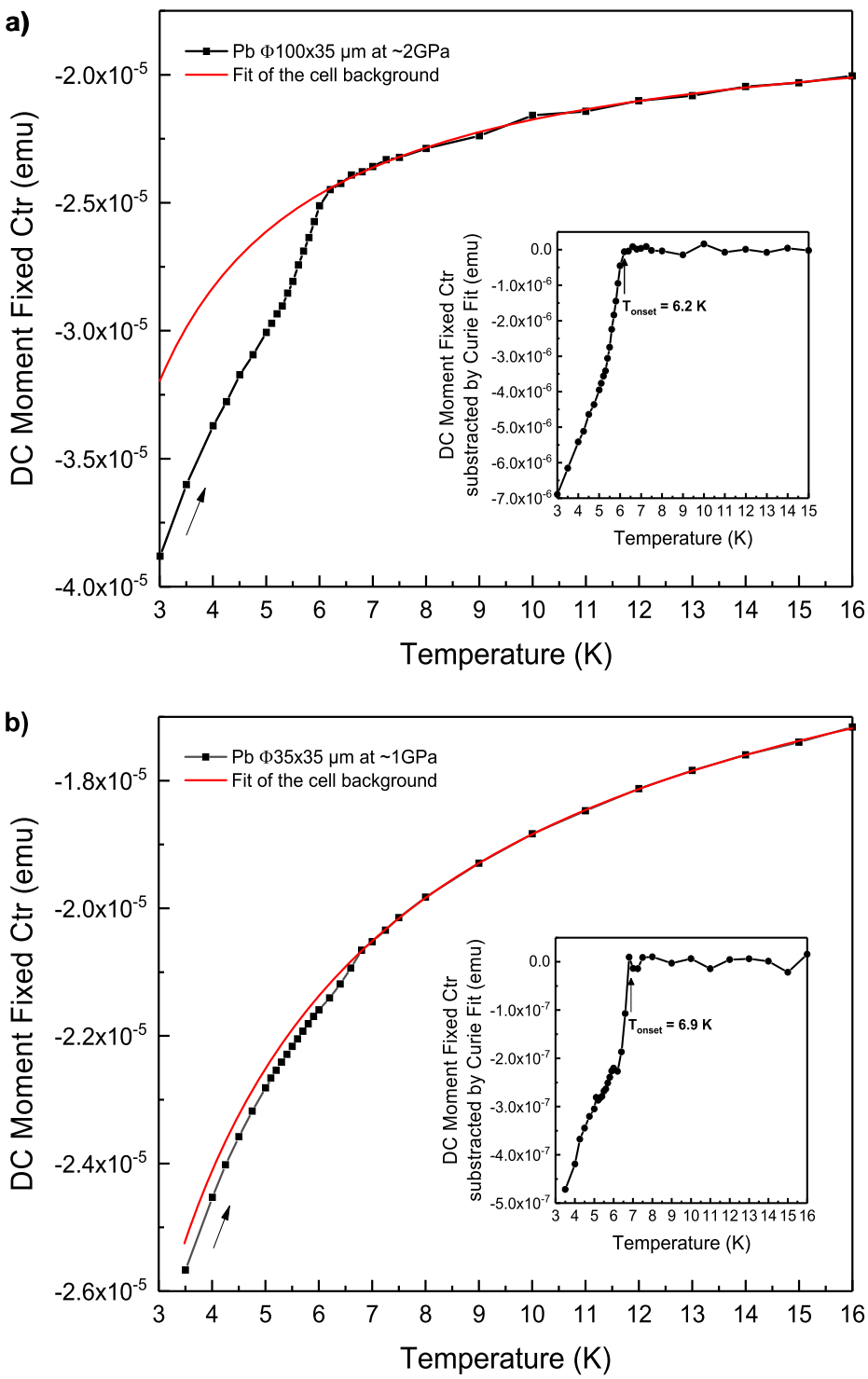

Figure 3. MPMS fitted moment over a 10 mm scan centred on the centring position as a function of the temperature for (a) the Ø100 × 35 µm and (b) the Ø35 × 35 µm lead samples under a 100 Oe field. The insets show the subtraction of the experimental data by a fit of the magnetic background of the cell.

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 3.4×10^4 µm^3 lead sample is expected to have a magnetic moment of about 2.7×10^{-7} emu in a 100-Oe magnetic field strength [$m(\text{emu}) = M(\text{emu.cm}^{-3}) * V_{\text{ech}}(\text{cm}^3) = H(\text{Oe}) * V_{\text{ech}}(\text{cm}^3)/(4\pi)$]. 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 Ø80 × 50-µm 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

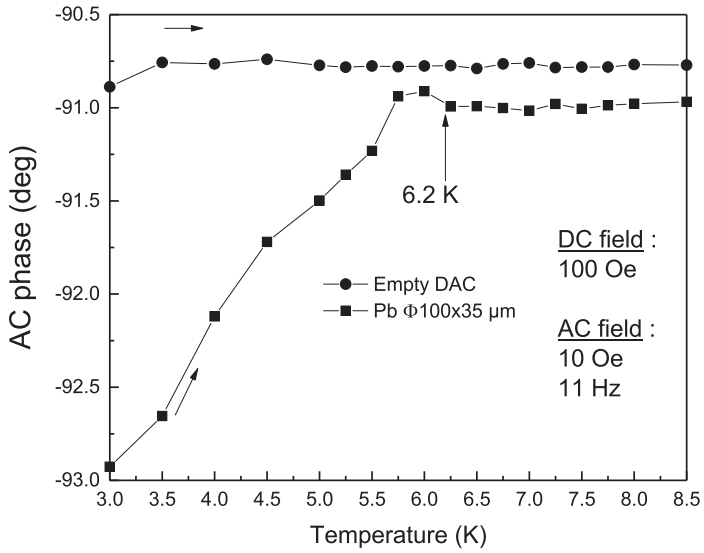

Figure 4. AC phase given by the MPMS software as a function of the temperature during the AC measurements of the empty mDAC and of the mDAC with the Ø100 × 35 µm lead sample.

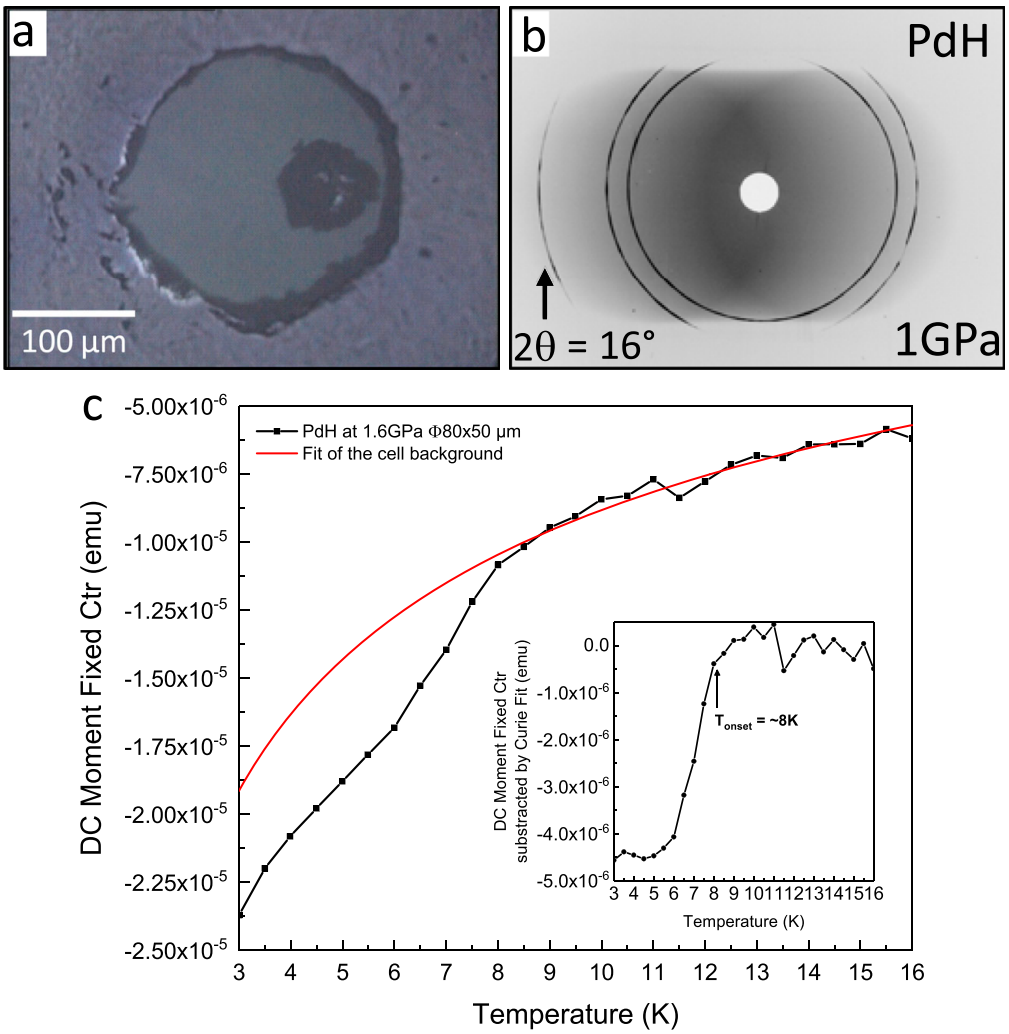

Figure 5. (a) Photograph of a palladium sample of 80 µm in diameter loaded with hydrogen using 500 µm culets. (b) X-ray diffraction plate produced with the same palladium sample at 1 GPa. (c) ZFC automatic DC measurements at 100 Oe as a function of the temperature for a PdH sample of Ø80 × 50 µm at 1.6 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+H_2 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 3.4×10^4 μm^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-Tc 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] Giriat 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.almax-easylab.com/TypeIaStandardDesign.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 Tc 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 Tc of superconducting stoichiometric PdH and PdD synthesized and measured in a diamond anvil cell. Phys Rev B. 1989;39:4110–4118.

2.3.5 Développements consécutifs

Si cette cellule miniature a pu être utilisée avec succès pour la caractérisation d'hydrures à basse pression, nos efforts se sont ensuite portés vers son fonctionnement dans le domaine des 40 GPa, notamment pour la synthèse de l'hydrure UH_7 auquel se consacre une partie de cette thèse. Jusqu'à aujourd'hui, nous ne sommes pas parvenus à dépasser la pression charnière de 40 GPa, malgré plusieurs changements décrits ci-après.

Il s'est avéré que l'alliage utilisé dans la fabrication de notre premier prototype, le Cu-3Ti, n'avait probablement pas suivi le traitement thermique adéquat. Ces propriétés mécaniques, et notamment sa dureté, se sont donc trouvées être inférieures à ce que nous attendions. Les diamants reposant directement sur des sièges en Cu-3Ti, la première hypothèse fut donc que le diamant s'enfonçait dans son siège lors de la montée en pression, et que la perte de parallélisme entre les deux diamants entraînait leur rupture. Nous avons donc changé les matériaux pour les sièges, utilisant d'abord du NiCrAl, puis du rhénium pur recuit. Dans un cas comme dans l'autre, cette modification n'a pas semblé améliorer les performances de notre cellule. La figure 2.19 présente deux images prises au profilomètre à interférences de la surface d'un siège en Cu-3Ti récupéré après rupture du diamant piston à 40 GPa. On peut voir que le siège semble s'être plié selon un certain axe : d'une surface initialement plane, la différence entre un bord et le milieu du siège est de 5 μm de part et d'autre de cet axe, suffisant pour entraîner une perte de parallèlisme et la rupture prématurée des diamants. Cette déformation pourrait venir de la dureté insuffisante du matériau, et diminuer les forces est donc nécessaire.

Afin de diminuer les forces appliquées aux diamants, nous avons décidé d'utiliser des joints plus fins. Systématiquement en rhénium recuit, ceux-ci étaient initialement d'une épaisseur de 200 μm. Nous avons utilisé des épaisseurs de 150 μm puis 100 μm par la suite afin de voir l'influence d'une diminution des forces appliquées au diamant sur sa tenue en pression. Comme le montre la figure 2.20, tous nos tests se sont terminés par la rupture d'un des diamants, en dessous de la pression limite de 40 GPa. Les mesures à basse pression ont été effectuées en utilisant des diamants avec des colettes de 500 μm, là où les expériences à plus haute pression utilisaient des diamants de 300 μm. Dans le cas des expériences basse pression, aucune rupture prématurée des diamants n'a eu lieu, et la pression membrane a pu être augmentée jusqu'à 70 bars environ. Une différence fondamentale entre ces deux configurations est la tenue du diamant dans le joint : une colette de 500 μm est bien mieux maintenue mécaniquement et sera donc moins prompt à se déplacer latéralement sous l'effet

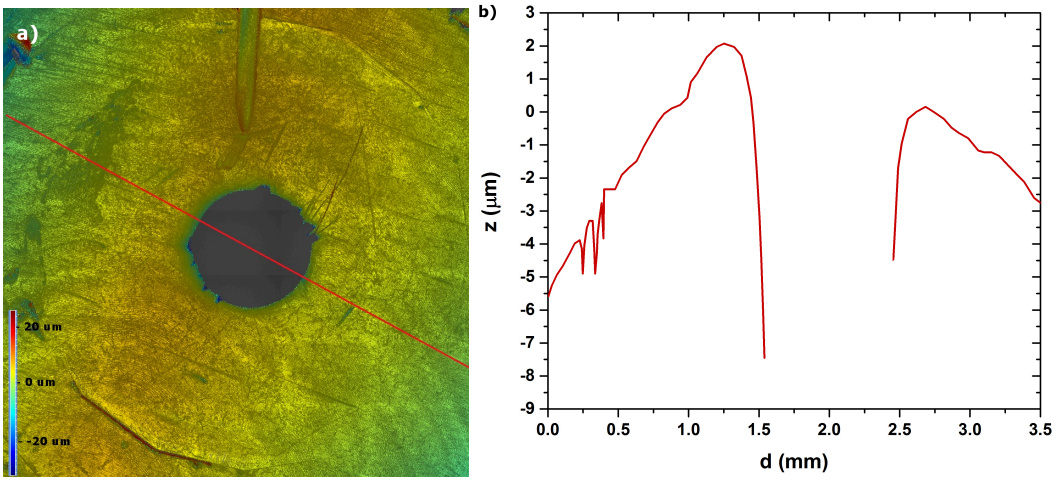

FIGURE 2.19 (a) Image prise au profilomètre de la surface d'un siège en rhénium récupéré après être monté à 40 GPa. La ligne rouge indique la direction de coupe pour le profil z. (b) Profil z selon la ligne de coupe.

d'une force qui ne serait purement dirigée dans le sens de la translation du piston. Nous avons donc également utilisé un joint de 250 μm, afin de mieux maintenir les pentes du diamant lors de la montée en pression, sans succès.

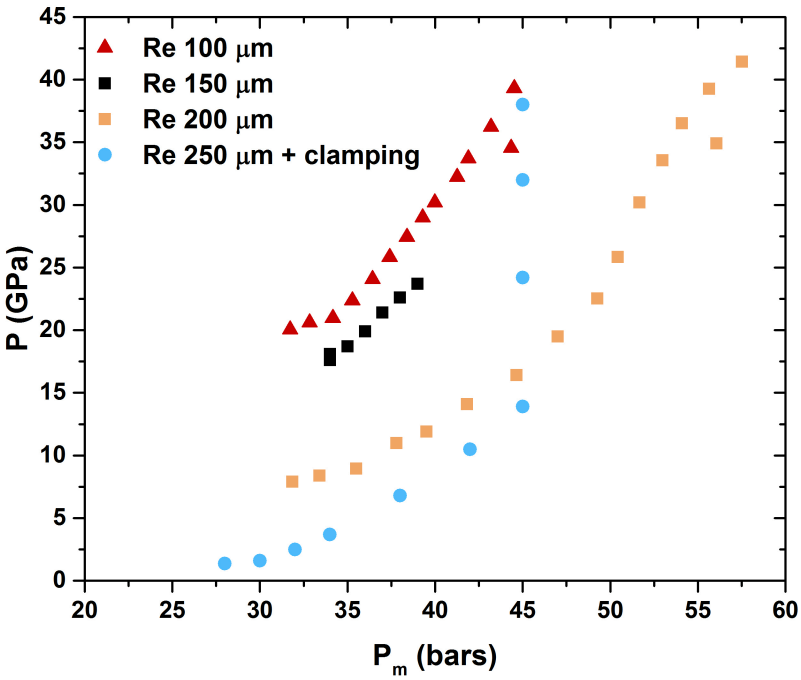

FIGURE 2.20 Courbes de montée en pression P en fonction de la pression membrane appliquée à la cellule, pour différentes configurations.

Une autre hypothèse est celle de l'application d'une force non homogène à l'arrière du diamant cylindre, entraînant sa déformation puis sa rupture. En effet, le siège cylindre repose sur une pièce mécanique qui n'est pas isotrope. Elle présente quatre protubérances venant s'insérer dans le siège afin de bloquer sa rotation éventuelle. Ainsi, on peut imaginer que le fait de n'appliquer une force qu'en quatre points du siège entraîne sa déformation selon deux directions orthogonales. Le diamant étant en contact direct avec le siège, il se déformerait également, et romprait selon une de ces directions. C'est ce qui a été observé : la rupture du diamant se fait généralement de manière nette selon un plan bien défini. Si changer le matériau du siège pour un alliage plus dur n'a pas eu de succès, nous avons également voulu changer la méthode de montée en pression. Celle-ci peut effectivement se faire au moyen de la membrane de la cellule "mère", ou bien mécaniquement par rotation du corps de la cellule. Cette seconde méthode n'impliquant pas les pièces sus-citées, et amenant également la rupture des diamants à 40 GPa comme le montre la figure 2.20, nous avons pu éliminer cette hypothèse.

Ainsi, si beaucoup d'efforts ont été fournis pour porter cette cellule au-delà de 40 GPa, ceux-ci se sont révélés être infructueux. L'hypothèse la plus probable pour expliquer la rupture prématurée des diamants reste la perte progressive du parallélisme lors de la montée en pression, mais la cause de ce phénomène demeure inexpliquée. Néanmoins, notre cellule n'en est pas moins capable d'atteindre une pression que peu de cellules pour magnétomètre sont capables d'égaler, et est donc un choix pertinent pour l'étude d'hydrures synthétisables dans ce domaine de pression.

Deuxième partie

Étude d'hydrures d'éléments simples sous pression

Chapitre 3

H_3S : synthèse directe à partir des éléments S et H

3.1 Introduction

L'hydrure de soufre, H_3S, est le système qui a lancé la course vers la supraconductivité à température ambiante. En 2015 paraît un article par Drozdov *et al.* dans la revue Nature [45], dans lequel les auteurs expliquent avoir observé un phénomène de supraconductivité dans H_2S comprimé à 150 GPa, avec une température critique de 203 K. Cette découverte est sensationnelle : le record de température des cuprates [71], à 160 K, est battu, et les hydrures sous pression gagnent alors un crédit immense en tant que potentiels supraconducteurs à température ambiante.

Le sulfure d'hydrogène, H_2S, est à pression ambiante un gaz toxique à l'odeur d'œuf pourri caractéristique, que l'on peut trouver naturellement dans les volcans, ou bien certaines algues en décomposition. Analogue moléculaire de l'eau, la présence de fortes liaisons hydrogène, associée aux atomes de soufre (dont la phase pure est parmi les plus riches en termes de polymorphisme [206]), lui assurent un diagramme de phase complexe. Sa solidification à température ambiante donne naissance à une phase plastique (dans laquelle les molécules sont en rotation, du fait des liaisons hydrogène) fcc, appelée phase I, à laquelle succèdent les phases II puis III avec l'abaissement de la température et le gel progressif des rotateurs libres [34]. L'augmentation de la pression conduit à une transition de phase à 8 GPa vers la phase cubique I', puis IV à 10 GPa [55, 56, 67]. Si certains travaux ont annoncé avoir trouvé

les phases V et VI de H_2S, avec sa métallisation à 96 GPa [69], le consensus actuel veut que H_2S se décompose dès 27 GPa. Les produits de décomposition pourraient être le soufre pur et l'hydrogène, expliquant ainsi la phase métallique à 96 GPa comme étant celle du soufre [68], voire des produits plus complexes. Dans un article théorique, l'équipe de Li *et al.* réfute toutefois l'hypothèse de la décomposition de H_2S sous pression, et prédit l'existence d'une phase supraconductrice à 160 GPa, associée à une T_C de 80 K [119].

C'est motivée par ce dernier article que l'équipe de Drozdov *et al.* choisit d'étudier le système H_2S sous pression. Le chargement se fait par cryogénie, et H_2S (liquide) remplit alors toute la chambre expérimentale. Des électrodes sont amenées dans la cavité, afin de faire une mesure 4-fils de la résistivité de l'échantillon en parallèle de la montée en pression. Le chemin thermodynamique choisi permet d'éviter la décomposition de H_2S : la montée en pression se fait à froid (200 K), et l'échantillon devient alors conducteur dès 50 GPa. À 100 GPa, la résistivité chute brutalement, ce qui peut être interprété comme une transition vers une phase supraconductrice. La T_C atteint 50 K à 150 GPa, en bon accord avec les prédictions de Li *et al.* Toutefois, lorsque l'échantillon est ramené à température ambiante, puis refroidi pour un nouveau cycle de mesure, la T_C a changé, et vaut 203 K. Ce résultat est par ailleurs confirmé par des mesures de susceptibilité magnétique dans un magnétomètre à SQUID. L'absence de données structurales empêche cependant d'identifier la phase responsable de cette supraconductivité record.

Un an auparavant, l'équipe de Duan *et al.* publie une étude *ab initio* du composé de Van der Waals $(H_2S)_2H_2$ (stœchiométrie H:S 3:1) [48], étudié expérimentalement par Strobel *et al.* en 2011 [187] et synthétisé par réaction de H_2S avec H_2. Il serait supraconducteur avec une T_C de 130 K à 160 GPa, allant même jusqu'à 200 K à 200 GPa. Ce travail purement théorique prend une ampleur nouvelle avec la découverte de Drozdov *et al.* : H_2S pourrait se décomposer en H_3S+S sous pression, ce qui expliquerait l'émergence d'un phénomène de supraconductivité avec une T_C si élevée. Le diagramme de phase prédit par Duan *et al.* comporte une phase $P1$ à basse pression, puis une phase orthorhombique $Cccm$ jusqu'à 111 GPa. À cette pression, le composé deviendrait métallique, et la délocalisation des électrons favoriserait la formation d'une structure $R3m$, formée d'entités H_3S, comme le montre la figure 3.1. L'augmentation de la pression voit apparaître la symétrisation des liaisons H-S, et la transition continue vers la structure $Im\bar{3}m$ supraconductrice haute T_C. Ainsi, la découverte de Drozdov *et al.* bat non seulement un record en terme de T_C, mais est également le premier travail expérimental venant confirmer une prédiction *ab initio* a posteriori, et faisant ainsi

gagner une grande crédibilité aux calcules théoriques de prédiction de structures et des T_C associées.

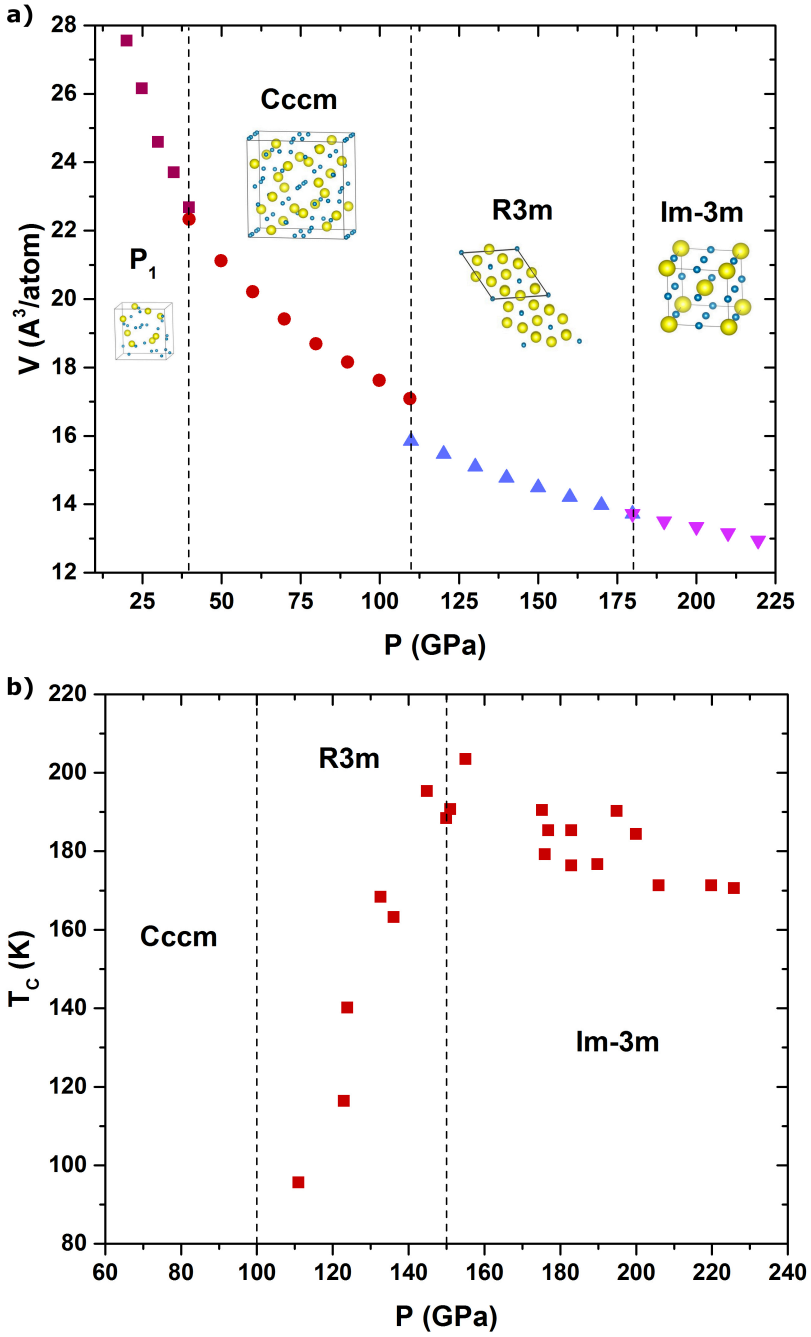

FIGURE 3.1 (a) Diagramme de phase et équation d'état théoriques de H_3S, d'après [48]. (b) Température critique mesurée en fonction de la pression, d'après [52]. Les variations de comportement de la T_C permettent de déduire les transitions de phase.

Ainsi, il devint vite urgent de confirmer cette hypothèse séduisante par des méthodes de caractérisation structurale. C'est ce que firent trois équipes différentes, avec plus ou moins de succès. Einaga *et al.* suivirent un chemin thermodynamique similaire [52]. Les échantillons de H_2S se révélèrent être amorphes lors de la compression à froid. Après une montée en température à 260 K, l'échantillon cristallise dans une maille cubique *bcc* pouvant être identifiée comme étant H_3S $R3m$ ou $Im\bar{3}m$. Le volume de la maille correspond en effet à celui prédit par Duan [48], malgré de grandes incertitudes sur la position des réflexions de Bragg. Par ailleurs, l'échantillon semble quasi-monophasé : seuls les pics de cette maille cubique sont visibles sur le diffractogramme. Des réflexions apparaissent après un certain temps, identifiées comme étant celles du soufre IV. L'étude de Li *et al.* prédit l'existence de plusieurs produits de décomposition tels que H_2S_3, H_3S_2, HS_2 ou H_4S_3. Un cliché de diffraction X de H_2S à température ambiante permet d'indexer les phases H_2S (partiellement décomposé), H_3S cubique, H_4S_3 et S. Enfin, une dernière étude expérimentale de Goncharov *et al.* observe une phase cubique pouvant être H_3S mais seulement après le recuit de l'échantillon au laser [74]. Ils observent également une phase amorphe à basse température, qui dans leur cas persiste à température ambiante, et ne disparaît qu'après recuit. Ces trois études ont en commun l'utilisation de H_2S comme échantillon de départ, et une qualité des données très moyenne : réflexions très larges en 2θ, indexation du diffractogrammme par au moins quatre phases différentes, réflexions non indexées... Par ailleurs, en dépit de l'absence de confirmation expérimentale crédible, plusieurs études *ab initio* sont apparues pour expliquer la présence de la phase $Im\bar{3}m$ de H_3S à 150 GPa, notamment en prenant en compte les effets de point-zero et l'anharmonicité [60, 61]. Des différences de 70 GPa par rapport à l'étude initiale de Duan [48] ont été calculées pour les pressions de transition entre les différentes phases de H_3S, ceci afin d'expliquer au mieux les résultats de Drozdov à 150 GPa [45] en conservant la thèse de la décomposition en H_3S et autres produits.

Pour interpréter ces clichés de diffraction complexes, d'autres hypothèses ont également vu le jour. Parmi elles la phase dite "Magnéli", alternance périodique de domaines H_3S et H_2S [3], ou une phase H_5S_2 [90]. Réfutant totalement l'existence de H_3S, une étude propose, par analogie avec l'eau, une structure de type pérovskite $(HS)^-(H_3S)^+$ qui conserverait ainsi la stœchiométrie H:S 2:1 initiale. Les atomes de soufre étant toujours disposés dans une maille cubique, les clichés de diffraction pourraient être interprétés de la sorte, puisque les atomes d'hydrogène ne peuvent être vus [76]. Reste le problème des pics de diffraction "parasites", jusque-là annexés par du soufre ou des entités de type H_xS_y. Majumdar *et al.* propose alors une phase périodique, dans le même esprit que la phase "Magnéli", mais avec une alternance de phases $(HS)^-$ et $(H_3S)^+$, ceci toujours afin de conserver la stœchiométrie initiale [133].

Cette dernière alternative permet d'indexer tous les pics de diffraction observés dans les différentes études, mais sa stabilité est remise en cause par de nombreuses équipes.

Dans ce contexte, il est apparu nécessaire d'imaginer une nouvelle approche afin de déterminer sans ambiguïté le diagramme de phase de H_3S. Notre laboratoire possédait déjà un savoir-faire dans la synthèse d'hydrures à partir des éléments simples [163, 165], savoir-faire que nous avons transposé pour les besoins de cette étude. Plutôt que de synthétiser H_3S via la décomposition de H_2S, nous avons choisi de partir d'un échantillon de soufre pur dans de l'hydrogène en excès. D'après le calcul *ab initio* des enveloppes convexes pour le système H-S, H_3S est l'hydrure de soufre possédant la plus haute stœchiométrie [60, 121]. Ainsi, en faisant réagir du soufre avec de l'hydrogène en excès, la réaction $2S+3H_2 \rightarrow H_3S$ est déplacée vers la droite, dans le sens d'une consommation totale de S. Dans une première étude, présentée dans le premier article à la fin de ce chapitre, nous avons porté le soufre à 75 GPa ou 100 GPa selon les cas, à température ambiante, puis procédé au chauffage de l'échantillon au moyen d'un laser YAG. Le choix de chauffer à cette pression trouve son origine dans la courbe de fusion "en cloche" de l'hydrogène [229] : en se plaçant dans un domaine ou la température de fusion de H_2 est maximale, les chances de le liquéfier sont moindres. Le chauffage laser a systématiquement permis une réaction chimique entre S et H_2, avec comme produit le composé $(H_2S)_2H_2$ (stœchiométrie H_3S) parfaitement pur, et une structure identifiée comme étant *Cccm*. La pression a pu être augmentée jusqu'à 160 GPa, sans qu'aucune transition de phase n'ait lieu, et un dernier chauffage à 120 GPa n'a pas permis de transiter dans la phase métallique *bcc* prédite stable par les calculs *ab initio* [48, 60], et soi disant synthétisée dans les autres travaux expérimentaux [52, 74, 121]. Deux principales hypothèses permettent d'expliquer notre travail :

— H_3S n'est pas responsable de la supraconductivité observée à 150 GPa par Drozdov [45], car toujours dans sa phase isolante *Cccm* à cette pression, et il est nécessaire d'envisager un autre candidat tel que les phases périodiques de stœchiométrie H_2S [133].

— La phase *Cccm* est fortement métastable, et le chauffage effectué à 120 GPa n'est pas suffisant pour faire transiter l'échantillon dans sa phase métallique *bcc*. Cette hypothèse, à la vue des fortes métastabilités dans les différentes phases du soufre et celles induites dans les systèmes avec liaisons hydrogène, paraît plausible. Toutefois, il est difficile d'expliquer le fait qu'aucun chauffage n'ait été nécessaire pour

observer la supraconductivité à 150 GPa. Mais la transition *Cccm* → *R*3*m* pourrait très bien être catalysée par la présence d'impuretés, notamment de soufre, du fait de la décomposition de H_2S.

Suite à notre étude, l'équipe de Goncharov *et al.* a renouvelé une série d'expériences en suivant notre protocole de synthèse [75]. Ils parviennent quant à eux à synthétiser la phase cubique *bcc* de H_3S, bien que partant d'un échantillon de soufre pur dans l'hydrogène. Toutefois, le chemin thermodynamique est légèrement différent : ils compriment leur échantillon à 200 K, et n'obtiennent cette phase *bcc* qu'après avoir chauffé à 150 GPa – soit dans le domaine de stabilité prévu pour la phase cubique – plutôt qu'à plus basse pression – dans le domaine de la phase *Cccm* de H_3S. Ainsi, en initiant la réaction hors du domaine de stabilité de la phase isolante *Cccm*, ils pourraient s'être affranchis des problèmes liés à une éventuelle métastabilité de ce composé. Néanmoins, une autre hypothèse peut être émise : la géométrie de la chambre expérimentale n'est à aucun moment discutée. Ainsi, il se pourrait que l'hydrogène ne soit pas en excès. Dès lors, s'il n'y a pas assez d'hydrogène, la réaction $S+H_2 \rightarrow H_2S$ peut avoir lieu, et l'on se retrouve dans le même cas de figure que les études partant de H_2S pur, et donc avec des clichés de diffraction pour une maille cubique interprétable sans avoir à invoquer la phase $Im\bar{3}m$ de H_3S.

Il fallut donc reproduire à nouveau ces mesures, avec un recuit à haute pression, tout en ayant la garantie que l'hydrogène était bien en excès. C'est ce que nous avons réussi à faire, les résultats étant présentés dans le second article à la fin de ce chapitre. En chauffant le soufre dans l'hydrogène à 160 GPa, nous avons synthétisé la phase *bcc* de H_3S (*R*3*m* ou $Im\bar{3}m$, la diffraction ne permettant pas de les différencier à cette pression). Nous avons ensuite diminué la pression, et un recuit à 127 GPa nous a permis d'observer une transition vers la phase *Cccm*. Une nouvelle compression à 145 GPa, et un recuit au laser, fait transiter à nouveau H_3S dans sa phase cubique supraconductrice, qui s'avère ensuite métastable jusqu'au megabar. Ainsi, nous avons pu obtenir de manière assez fine le domaine de stabilité et métastabilité de ces phases *Cccm* et $R3m/Im\bar{3}m$ de H_3S. Cela nous permet de faire le lien avec notre précédente étude : la phase *Cccm* est bien métastable jusqu'à 160 GPa, et stable à température ambiante jusqu'à 130 GPa, ce qui explique pourquoi nous n'avions pu la synthétiser, contrairement à l'équipe de Goncharov avec un chauffage à plus haute pression [75]. La stabilité de la phase isolante à 130 GPa est étrange au regard des mesures de supraconductivité dans H_2S dès 90 GPa [45], mais peut s'expliquer par une transition vers la phase métallique de H_3S à

plus basse pression catalysée par les impuretés de décomposition de H_2S, ou par un effet de température, les expériences ayant eu lieu à 200 K et 300 K respectivement.

3.2 Premier article

Dans ce premier article, nous présentons la première synthèse de H_3S pur à partir des éléments S et H. Cette méthode de synthèse nous a permis d'étudier le diagramme de phase de H_3S jusqu'à 160 GPa. Ici, seule la phase *Cccm*, isolante, a pu être observée. Ce résultat semble alors en contradiction avec les travaux expérimentaux prenant H_2S comme système de départ [52, 74, 121], qui eux affirment voir une phase cubique dans ce même domaine de pression.

PHYSICAL REVIEW B **95**, 020104(R) (2017)

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

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 H_3S+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 $(H_2S)_2H_2$ (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

 ©2017 American Physical Society

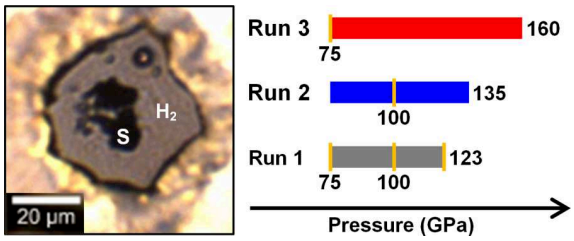

FIG. 1. Left: Picture of the experimental chamber (run 1) taken at 65 GPa. In the middle, one can see the metastable sulfur, surrounded by solid H_2. A ruby, two gold micromarbles, and *c*-BN grains are also present. A rhenium gasket with a gold coating of about 700 Å prevents the diffusion of H_2 outside 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 8*l* (0.756,0.0701,0.5) and 8*l* (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

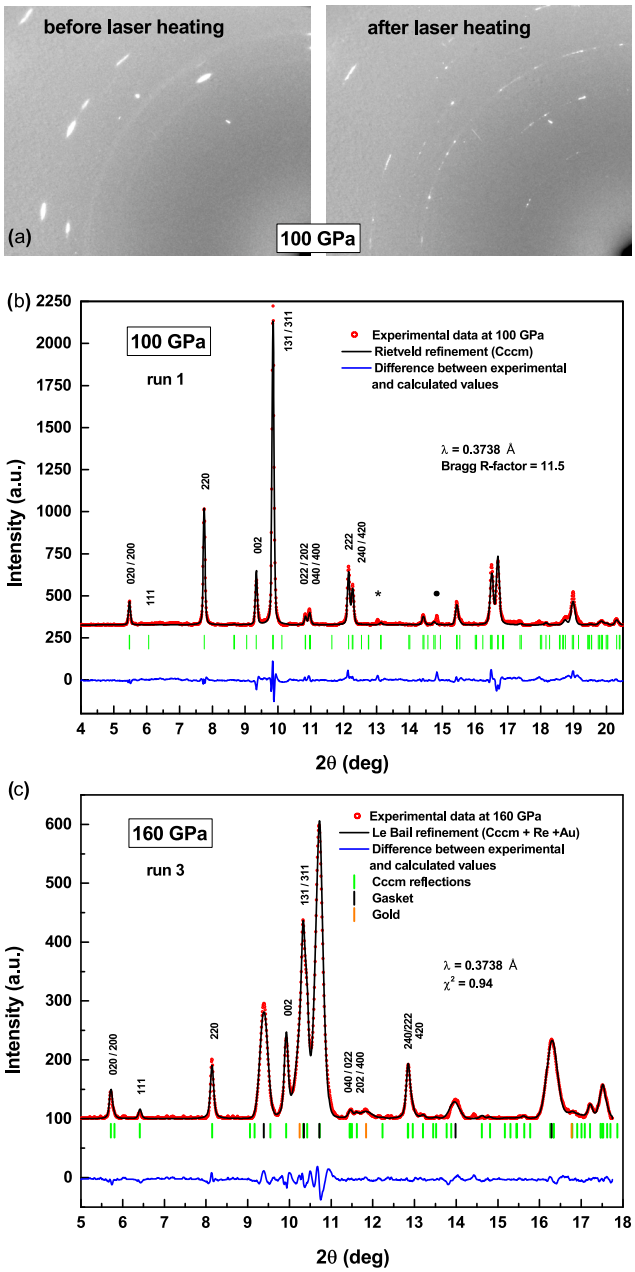

FIG. 2. (a) Comparison of image plates before and after laser heating at 100 GPa (run 2). (b) Rietveld refinement at 100 GPa. The star indicates the hydrogen peak and the dot indicates an impurity line which does not come from the sample. H_3S is described as a *Cccm* unit cell ($a = 7.81$ Å, $b = 7.83$ Å, $c = 4.59$ Å) with S atoms in positions 8*l* (0.756,0.0701,0.5) and 8*l* (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

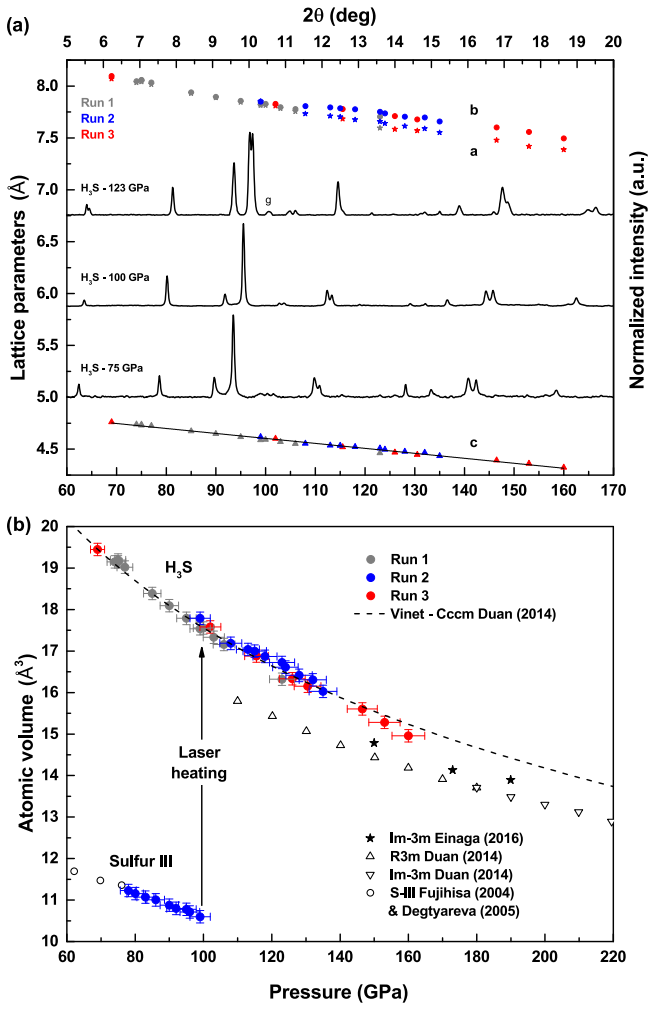

FIG. 3. (a) Top and bottom: Evolution of the lattice parameters of the $Cccm$ structure as a function of pressure. Middle: Evolution of the normalized x-ray pattern as a function of pressure. (b) Atomic volume as a function of pressure. Experimental data for H_3S with the $Cccm$ symmetry are represented together with literature data [3,4,14,15]. The uncertainty in pressure is ±3% and in volume ±0.15 $Å^3$/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 distorsion as in our experiment. Moreover, the main difference between these two structures is the orientation of the H_2S and H_2 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 H_3S.

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 $Å^3$ per S atom. Assuming that H_3S is formed, the volume expansion per H atom is thus about +2.3 $Å^3$, 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 H_3S is in strong agreement with the calculated volume of $Cccm$ H_3S [3]. That is a strong indication of the formation of a trihydride H_3S, 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 $Cccm$ H_3S 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 H_3S into the predicted $R3m$ above 110 GPa or into $Im\bar{3}m$ above 150 GPa phases was detected. Thus, this $Cccm$ structure is the thermodynamically stable phase of H_3S up to at least 160 GPa. As seen in Fig. 3(b), the expected volume of the metallic phases of H_3S, $R3m$ or $Im\bar{3}m$, 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 H_3S 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 $Cccm \rightarrow R3m \rightarrow Im\bar{3}m$. 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 H_3S 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, H_2S is loaded at around 180 K, and the pressure is increased. When

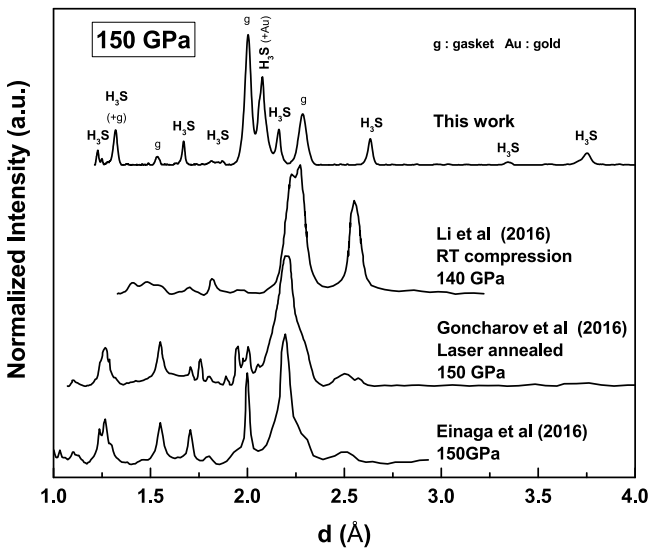

FIG. 4. Comparison of the XRD pattern obtained at 150 GPa in this experiment with those obtained in other works by directly compressing H_2S (from Refs. [4–6]).

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 the 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 $Im\bar{3}m$ 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 $Im\bar{3}m$) 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 $Im\bar{3}m$) 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 $(HS^-)(H_3S^+)$ is thermodynamically more stable than the H_3S $Im\bar{3}m$ 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 $Im\bar{3}m$), 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 $Im\bar{3}m$ 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. Eremets, 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. Eremets, 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).

3.3 Second article

Dans ce second article, nous présentons de nouveaux résultats concernant H_3S : suivant le même protocole de chargement que précédemment, nous avons pu synthétiser H_3S cubique en chauffant le soufre pur à plus hautes pressions que dans notre précédente étude (150 GPa). Nous avons pu déterminer le domaine de stabilité de cette phase, et compléter celui de la phase *Cccm*. Ces nouveaux résultats permettent d'approfondir notre compréhension du phénomène de supraconductivité découvert en 2015 dans H_2S sous pression.

Stability domain of *bcc*-H_3S with respect to pressure at 300 K : new findings and implications

Bastien Guigue
LPEM, ESPCI Paris, PSL Research University, CNRS, Sorbonne Université, 75005 Paris, France and CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

Adrien Marizy and Paul Loubeyre*
CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

Volodymyr Svitlyk
ESRF, The European Synchrotron, 71 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France
(Dated: July 2, 2019)

The cubic *bcc* of H_3S, thought to be superconducting with a high critical temperature, was successfully synthesized from S and H elements above 150 GPa using laser-heating. We investigated its stability domain using synchrotron x-ray diffraction. The cubic *bcc* phase is stable down to 142 GPa, and metastable down to 101 GPa. Below 142 GPa, H_3S transits to its insulating *Cccm* phase. These findings shed a new light on the phase diagram of H_3S, and give some insights about the mechanisms that led to high temperature superconductivity in compressed H_2S, in Drozdov *et al.*'s 2015 work. Seemingly, the impurities that come from the disproponation of H_2S into H_3S and other by-products could have catalyze the insulating-to-metallic transition of H_3S, happenning at 90 GPa instead of 142.

Two years ago, high critical temperature (T_C) superconductivity was discovered in compressed H_2S at 150 GPa [1]. Only few experiments have succeeded in reproducing this measurement [2, 3] and the origin of such peculiar behavior remains unclear. Indeed, the main hypothesis is the disproponation of H_2S into H_3S+S, with *bcc*-H_3S being responsible for the superconductivity [4]. Though several x-ray diffraction (XRD) experiments on compressed H_2S seemingly show the spontaneous appearance of a cubic *bcc* phase at 90 GPa [2, 5, 6], identified as metallic H_3S (either $R3m$ or $Im\bar{3}m$), some theoretical studies proposed that these diffraction patterns could be interpreted by the formation of a more complex phase (like the so-called "Magnéli" phase [7], or a perovskite-like H_3S^+-HS^- structure [8, 9]). More recently, we synthesized H_3S from the direct reaction of S and H elements, as to get rid of H_2S disproponation by-products, and found that the insulating *Cccm* phase of H_3S was stable up to 130 GPa and at least metastable up to 160 GPa at 300 K, challenging the interpretation of superconductivity in compressed H_2S [10]. A later work using the same method but a different thermodynamical path claimed the successful synthesis of pure *bcc*-H_3S at 150 GPa, and retrieved it at 100 GPa [11]. However, laser-heating a metal embedded in hydrogen is a good method to synthesize hydrogen-rich polyhydrides only if there is enough hydrogen to fully transform the metal, and one way to control it is to visually check for the presence of remaining H_2 after the reaction. The lack of such information in Goncharov *et al.*s work asks the question whether H_2S or H_3S was formed through direct synthesis from S+H_2. The fact that they actually formed H_2S and that they compressed it at 180 K would be enough to explain the formation of a cubic phase, already seen in the works focusing on H_2S [2, 5]. Thus, this system called for another study at 300 K in order to complete our previous attempts to synthesize *bcc*-H_3S using the same synthesis protocol (pure H_3S from S embedded in H_2 in excess) determine the stability domains of the insulating and metallic phases of H_3S.

The samples were prepared following a similar protocol to the one used in our previous study [10]. As shown in Fig. 1, a solid sulfur sample of about 5 μm was loaded in a diamond anvil cell with 70 μm culets and embedded in hydrogen in excess as a pressure medium. A rhenium gasket was used, with a gold coating of about 700 Å in order to prevent the loss of hydrogen by diffusion. Pressure was measured using the equation of state of a small piece of gold loaded close to the sulfur sample [12]. 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. Contrarily to our other study, in laser-heated the sample at 160 GPa. Indeed, since a strong metastibility of *Cccm*-H_3S was one of the possible explanations for the failure of our previous attempt of synthesizing *bcc*-H_3S, we chose to laser-heat directly in the assumed stability domain of *bcc*-H_3S above the T_C measurement at 150 GPa [1]. 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 pro-

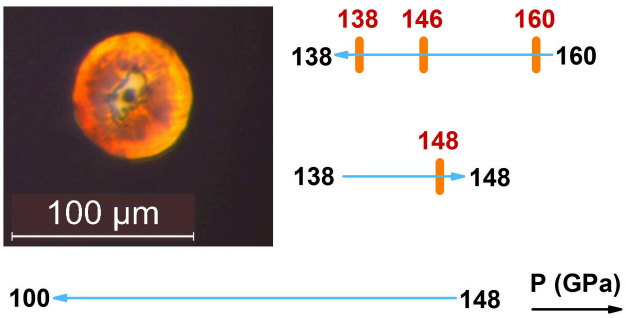

FIG. 1. (left) Picture of the experimental chamber taken at 30 GPa. In the middle, the sulfur sample is fully embedded in H_2. The yellowish color of the gasket is due to the gold coating of about 700 Å. (right) Representation of the compression/decompression runs. The orange bars represent laser-heatings.

cess is at least 1300 K, which corresponds to the weakest thermoemission one can roughly observe through the camera setup. After the reaction between sulfur and hydrogen, the cell was decompressed to about 130 GPa, with two laser-heatings (146 and 138 GPa). We then compressed the sample again, with a laser-heating at 148 GPa, and reaching 160 GPa we finally decompressed it to 96 GPa. The compression/decompression runs are displayed in Fig. 1. XRD data was collected at the ID27 beamline of the ESRF with a wavelength of 0.3738 Å. The XRD data was then analyzed using Dioptas [13] and the FULLPROF software suite [14].

After laser-heating at 160 GPa the sulfur sample, we obtained a new phase whose integrated XRD diagram is shown in Fig. 2. A Le Bail refinement of this diagram gives a *bcc* structure (here $Im\bar{3}m$) with $a = 3.06$ Å. Unfortunately, we could not avoid the presence of rhenium and gold, because of the size of the experimental chamber (about 10 μm at 160 GPa). However, one can see that a multi-phases Le Bail with $Fm\bar{3}m$ Au, $P6_3/mmc$ Re and $Im\bar{3}m$ H_3S nicely fits our data. We were able to take a picture of the sample at 160 GPa, as shown in Fig. 2b. On the upper left corner, the picture was taken with transmitted light only. One can see that the sulfur sample is still embedded in solid hydrogen, a solid clue of the full transformation of S into H_3S (as the reaction $S+H_2$ is shifted toward the full consumption of S). The back picture was taken with reflected light only. The slopes of the diamonds are clearly visible, because of the high pressure. The H_3S sample is reflecting light, which seems to indicate that it became metallic, in agreement with the $Im\bar{3}m$ phase properties.

The cell was decompressed to 138 GPa, with a first laser-heating process at 146 GPa and a second one at 138 GPa. At 146 GPa, we did not witness any phase transition, as shown on Fig. 3b, thus confirming the

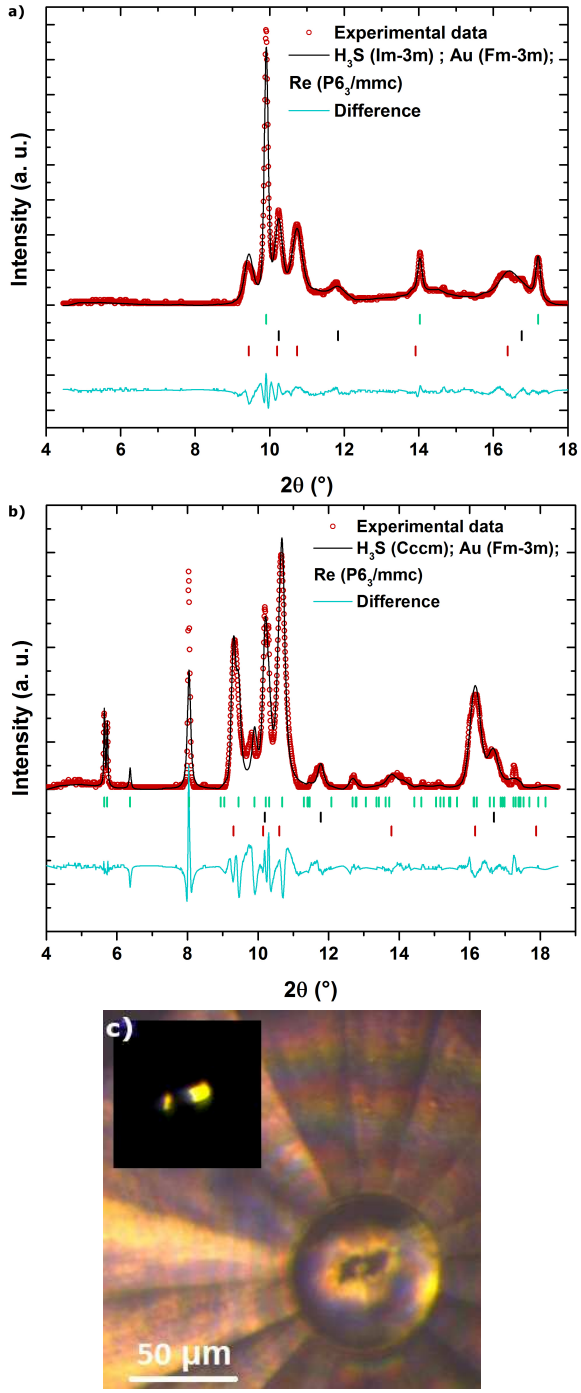

FIG. 2. (a) Integrated XRD diagram at 160 GPa. The experimental data is plotted in red dots, and the fit is represented with a plain black line. The difference is plotted in blue. H_3S is described with a $Im\bar{3}m$ unit cell with $a = 3.06$ Å and is combined with hydrided rhenium (red reflexions) and gold (black reflexions). (b) Integrated XRD diagram at 147 GPa. The experimental data is plotted in red dots, and the fit is represented with a plain black line. The difference is plotted in blue. H_3S is described with a $Cccm$ unit cell with $a = 7.59$ Å, $b = 7.48$ Å and $c = 4.33$ Å; and is combined with hydrided rhenium (red reflexions) and gold (black reflexions). (c) Pictures of the sample taken at 160 GPa. Upper left, the picture was taken with transmitted light only. Back, the picture was taken with reflected light only.

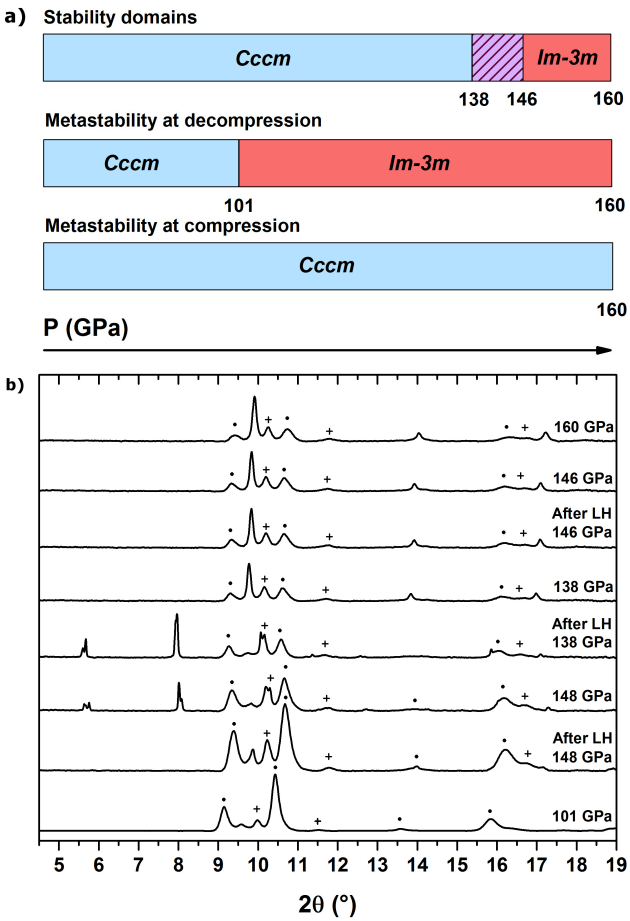

FIG. 3. (a) Representation of the stability and metastability domains with respect to pressure. *bcc*-H_3S is represented in red, *Cccm*-H_3S in blue. Up, the stability domains determined using laser-heating. There is an uncertainty of 8 GPa around the transition pressure (142±4 GPa). Middle, the metastability of *bcc*-H_3S determined with the athermal decompression of *bcc*-H_3S. It transforms spontaneously into *Cccm*-H_3S at 101 GPa. Down, the metastability of *Cccm*-H_3S determined in our previous work (ref. [10]). *Cccm*-H_3S is metastable up to at least 160 GPa. (b) XRD diagrams obtained from the compression/decompression cycles, before and after laser-heating processes (at 146, 138 and 148 GPa). Bragg peaks from rhenium are marked with dots, Bragg peaks from gold are marked with crosses.

fact that *bcc*-H_3S is thermodynamically stable at this pressure. At 138 GPa, the sample transformed into *Cccm*-H_3S as shown on Fig. 3b. A multi-phased Le Bail fit could be performed, and is shown on Fig. 2b, with the *Cccm* symmetry. Though the powder is heavily textured, and combined with gasket Re and gold, one can recognized the apparition of the characteristic double peaks around 5.7°. This is in perfect agreement with our previous study, where we claimed that *Cccm*-H_3S was stable up to 130 GPa at least and metastable up to 160 GPa. Compressing the sample again, another heating

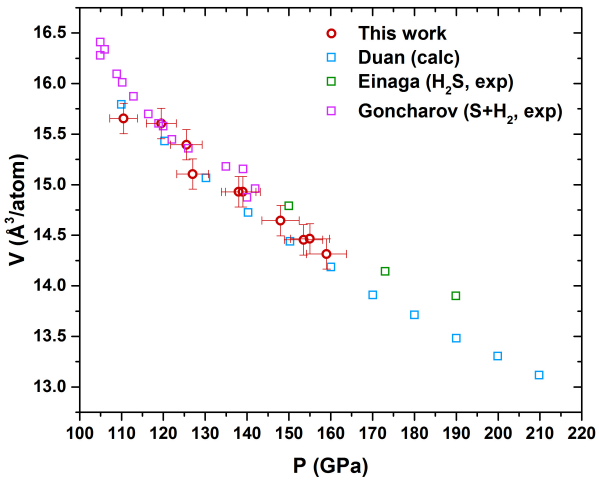

FIG. 4. Atomic volume as a function of pressure. Experimental data for *bcc*-H_3S is represented with red dots and plotted alongside experimental and theoretical data from ref. [2, 4, 11]. The uncertainty in pressure is 3% and in volume ±0.15 $Å^3$/S.

at 148 GPa transformed the sample back to *bcc*-H_3S. Eventually, a decompression run without laser-heating allowed the recovery of metastable *bcc*-H_3S down to 101 GPa where it seemingly transformed into *Cccm*-H_3S Though the XRD pattern is dominated by broad peaks from rhenium and gold, we were able to observe textured spots with soft intensity on the raw XRD plate, indicating the possible apparation of *Cccm*-H_3S in our sample. From these runs, we were able to draw the stability and metastability domains of H_3S *Cccm* and $Im\bar{3}m$ as shown on Fig. 3a.

This work completes the picture first drafted in our previous work. It is now safe to assume that at 300 K the transition pressure between *Cccm* and *bcc*-H_3S is of 142 ± 4 GPa. The equation of state is plotted in Fig. 4, and one can see the good agreement with *ab initio* calculations and other experimental works. Lower pressure data points seem to diverge from the EOS, and this could be explained by a rhombohedral distortion due to the $Im\bar{3}m$-to-$R3m$ phase transition. However, our data does not allow a clear distinction of these two phases and we assume it kept the *bcc* symmetry to measure its volume. This structural study at 300 K seems at odds with magnetic measurements achieved in other works [1, 2] where superconductivity is detected as low as 90 GPa, suggesting an insulating-to-metallic transition that we only witness at 142 GPa from structural considerations. Two main hypothesizes are conceivable to explain this discrepancy. For the magnetic studies, the sample (H_2S) is compressed at 180 K. It is then possible that the transition pressure from *Cccm* to *bcc*-H_3S is lower at 180 K than at 300

K, with a shift of about 50 GPa in 120 K. This would explain the T_C measurements, and the structural data obtained from H_2S where seemingly a cubic phase with a lattice constant in agreement with our findings appears at 90 GPa. Nonetheless, such a strong shift of the transition pressure with respect to temperature is quite rare. Alternative hypothesizes regarding the XRD data obtained from H_2S explain the Bragg reflexions peaks with a perovskite structure H_3S^+-HS^- with a volume similar to the one that would have cubic H_3S at these pressures [8, 9, 15]. Small non-indexed peaks are also explained by the perovskite structure, which gives credit to this explanation. Though 0 K *ab initio* calculations predict the stability of *bcc*-H_3S at 90 GPa [4, 16, 17], our study shows that at 300 K the transition pressure is way higher. This is not a surprise as *ab initio* calculations tend to lower the metallization pressure, and being performed at 0 K there is always a shift. Goncharov *et al.*s study of H_2-embedded sulfur might be the most difficult to understand from this point of view. Using a similar protocol, there findings tend to agree with the ones made on H_2S. However, they followed a complex thermodynamical path, and never athermally compressed there sample at 300 K which would have linked their study to ours. They do not provide pictures of the sample, bringing doubts regarding the stoichiometry of the sample. If the hydrogen was not in excess, then H_2S could have formed instead of H_3S, which would explain their agreement with H_2S-based studies. Another point that can be raised in favor of "alternative" hypothesizes is the strong metastability of *Cccm*-H_3S, first revealed in our previous study and confirmed in this work. Though laser-annealing allowed the apparition of a cubic phase in H_2S and S+H_2 at 90 GPa in other structural studies, the T_C measurements were achieved with athermal compressions. They suggest that the sample is able to transform from its insulating phase to the metallic one spontaneously at 90 GPa, which is apparently not the case for H_3S at least at 300 K.

We report here the stability domain of pure *bcc*-H_3S with respect to pressure at 300 K. Though metastable down to 101 GPa, its transition pressure is about 142 GPa, at odds with T_C measurements and H_2S-based structural studies. An XRD athermal study at 180 K would be the next step to eventually close this topic. However, since one need to laser-heat S in H_2 to form pure H_3S (and avoid the debate regarding the disproponation of H_2S) the possibility of quenching metastable phases doing so would lead to uncertainties regarding the stability domains. It would be interesting from an *ab initio* point of view to estimate the influence of the temperature on the transition pressure, in order to see if a 50 GPa pressure shift with a 120 K temperature increase seems possible. Besides, superconductivity measurements should be perfomed on pure H_3S synthesized from S and H elements, in order to uncover possible discrepancies between the H_2S and H_3S systems and push forward our understanding of the 200 K-superconductivity phenomenon in compressed H_2S.

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 and G. Garbarino for their precious help with the XRD experiments.

* paul.loubeyre@cea.fr

[1] A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, Nature **525**, 73 (2015).
[2] M. Einaga, M. Sakata, T. Ishikawa, K. Shimizu, M. I. Eremets, A. P. Drozdov, I. A. Troyan, N. Hirao, and Y. Ohishi, Nature Physics **12**, 835 (2016).
[3] X. Huang, X. Wang, D. Duan, B. Sundqvist, X. Li, Y. Huang, F. Li, Q. Zhou, B. Liu, and T. Cui, arXiv e-prints (2016), 1610.02630.
[4] 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).
[5] 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).
[6] 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).
[7] R. Akashi, W. Sano, R. Arita, and S. Tsuneyuki, Phys. Rev. Lett. **117**, 075503 (2016).
[8] E. E. Gordon, K. Xu, H. Xiang, A. Bussmann-Holder, R. K. Kremer, A. Simon, J. Khler, and M. Whangbo, Angewandte Chemie **55**, 3682 (2016).
[9] A. Majumdar, J. S. Tse, and Y. Yao, Sc. Rep. **9**, 5023 (2019).
[10] B. Guigue, A. Marizy, and P. Loubeyre, Phys. Rev. B **95**, 020104 (2017).
[11] A. F. Goncharov, S. S. Lobanov, V. B. Prakapenka, and E. Greenberg, Phys. Rev. B **95**, 140101 (2017).
[12] K. Takemura and A. Dewaele, Phys. Rev. B **78**, 104119 (2008).
[13] C. Prescher and V. B. Prakapenka, High Pressure Research **35**, 223 (2015).
[14] T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal, in *Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)* (2000).
[15] Y. Yao and J. S. Tse, Chemistry A European Journal **24**, 1769 (2018).
[16] 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 **532**, 81 (2016).
[17] 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 **532**, 81 (2016).

Chapitre 4

PdH : recherche d'un polyhydrure et optimisation de la T_C

4.1 Introduction

Si historiquement l'hydrure de palladium est peut-être l'un des hydrures ayant été les plus étudiés par le passé, il n'en demeure pas moins un système des plus intéressants posant toujours de nombreuses questions quant à ses propriétés. Synthétisé par Graham en 1866 [79], il fut la première démonstration de l'effet de la diffusion de H dans un réseau métallique sur les propriétés de supraconductivité. En effet, le palladium est connu pour ne pas être supraconducteur [214]. Toutefois, dès la diffusion d'un peu d'hydrogène dans le réseau cristallin, PdH_x (avec $x < 1$ en dessous de 1 GPa) devient supraconducteur. La T_C de l'hydrure PdH_x ainsi est fortement dépendante de la stœchiométrie x , et augmente lorsque la quantité de H_2 dissout augmente [180, 185]. La stœchiométrie de PdH_x est capable d'augmenter jusqu'à la formation du monohydrure PdH, de structure type NaCl, pouvant être formé par électrolyse [185] ou sous pression d'hydrogène [87]. Certaines études rapportent la formation d'un hydrure légèrement sur-stœchiométrique, mais jusqu'à maintenant ces mesures sont restées marginales et sans confirmation expérimentale [200]. L'effet de la pression sur la T_C de PdH est également bien connu. La T_C est de l'ordre de 8 K à 0 GPa, et décroît linéairement jusqu'à devenir nulle aux alentours de 10 GPa [87].

L'effet isotopique est le changement de propriétés physiques entre un hydrure et le deutérure associé. Une première conséquence de l'effet isotopique est un volume différent pour PdH et

PdD à une même pression. En effet, le deutérium ne possède pas la même énergie de point-zero que l'hydrogène, car légèrement plus lourd. Ses vibrations de point-zero, pouvant être modélisées par celles d'un oscillateur et d'amplitude $\sqrt{k/m_D}$ avec k la "raideur" de la liaison, ont donc une amplitude moins importante que pour l'hydrogène. L'atome de deutérium occupe donc un espace effectif plus restreint que son isotope, et de fait la déformation du site octaédrique qu'il occupe est moindre. Ainsi, le volume de PdD est inférieur à celui de PdH [24]. Cette différence est quantifiable, et l'article à la fin de ce chapitre s'attache par ailleurs à mesurer son évolution en pression. La pression de formation de l'hydrure (deutérure) stoechiométrique est également soumise à cet effet isotopique. Le palladium s'illustre par un effet isotopique inverse [21]. Nos mesures montrent que cet effet est de l'ordre de 1 GPa, conformément aux prédictions *ab initio*. D'autres matériaux montrent un effet isotopique inverse concernant l'enthalpie de formation du composé stoechiométrique, toutefois PdH(D) est le seul à ne pas voir cet effet s'inverser en température [22]. Ainsi, la formation de PdH est toujours favorisée par rapport à celle de PdD, et la différence relative entre les énergies de point-zéro entre PdH et H_2 pur sont à l'origine de cet effet. Les processus de diffusion des atomes d'hydrogène et de deutérium dans la maille de palladium sont différents [224] et les coefficients associés le sont donc également.

De la même manière, les propriétés de supraconductivité de l'hydrure et du deutérure sont différentes. Logiquement, sachant que la supraconductivité dans un hydrure naît en partie de l'augmentation du couplage électron-phonon due aux phonons optiques des atomes d'hydrogène légers, les atomes plus lourds que sont ceux de deutérium devraient avoir une influence négative sur la T_C du matériau. De manière surprenante, il n'en est rien. L'effet isotopique présenté par PdH(D) est inverse : PdD possède une T_C supérieure à celle de PdH [87] – phénomène que nous avons pu vérifier, comme le montre l'article de la partie 2 de cette thèse [138]. Cet effet a eu pour conséquence de générer beaucoup d'intérêt autour de l'hydrure de palladium, et notamment de son accord avec la théorie BCS. Mais si l'origine de cet effet isotopique inverse est apparue complexe, elle pourrait encore une fois trouver une explication dans l'anharmonicité du potentiel d'interaction vu par les atomes [58, 59].

Si ces propriétés sont, sinon totalement comprises, admises, certaines études les remettent en cause. La possibilité d'atteindre la supraconductivité à température ambiante dans l'hydrure de palladium a été avancée, notamment suite à des mesures de résistivité sur des échantillons préparés par électrolyse [198, 199]. Toutefois, aucune donnée structurale ni magnétique ne vient confirmer ces résultats ni apporter d'explication à ce phénomène, dont la mesure

n'a d'ailleurs pas été reproduite. Une étude récente a également fait état d'une T_C de 60 K à pression ambiante [192]. Si les mesures de résistivité sont convaincantes et semblent reproductibles, elles ne sont encore une fois pas accompagnées des mesures magnétiques qui auraient pu démontrer l'effet Meissner. Toutefois, ce dernier travail est suffisamment sérieux pour lui donner du crédit et motiver une étude structurale plus approfondie de PdH. Leur échantillon est préparé dans une enceinte pressurisée, sous atmosphère d'hydrogène. Il est d'abord porté à 500°C sous vide pendant 8 heures, afin de casser les joints de grains, puis ramené à 300°C sous une pression d'hydrogène de 10 MPa. La mesure de résistivité se fait *in situ*. Lors d'un quench rapide de la température, puis une mesure de la résistivité lors de la remontée, on constate une chute de la résistivité à 60 K. À l'inverse, les échantillons pour lesquels la température n'a pas été rapidement diminuée ne présentent pas cette anomalie. L'hypothèse avancée par les auteurs de ce papier est le remplissage des sites tétraédriques de la structure NaCl de PdH, à haute température, et le gel de la position des atomes d'hydrogène lors du quench de la température. Ainsi, il s'agirait d'un hydrure sur-stœchiométrique, avec les sites octaédriques et tétraédriques remplis, ou bien un hydrure de structure différente avec seulement les sites tétraédriques occupés. La figure 4.1 illustre les différentes configurations possibles.

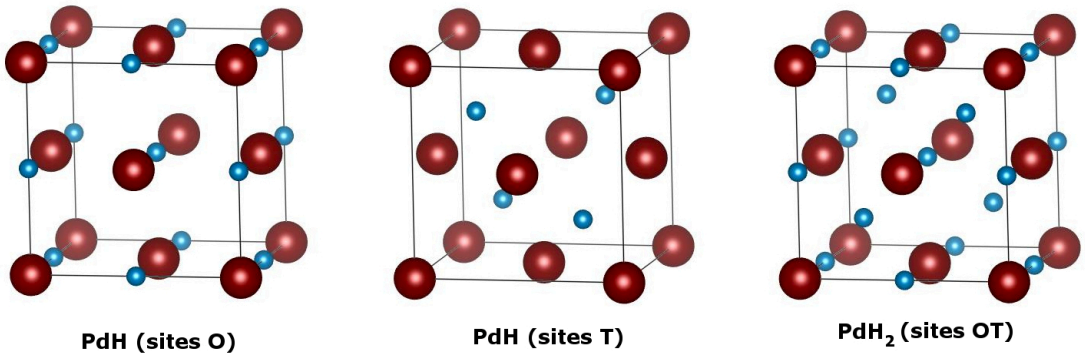

FIGURE 4.1 Différentes configurations possibles pour l'hydrure de palladium.

La stabilité des différents sites de la maille cristalline de Pd a notamment été explorée par Errea *et al.* [59]. Le peuplement des sites octaédriques semble toujours plus favorable en terme d'enthalpie. La possibilité de former PdH_2 est avancée entre 10 et 30 GPa, mais la prise en compte des effets anharmoniques dans les calculs *ab initio* stabilise la structure NaCl de PdH de manière non ambiguë. Toutefois, on peut se demander si la dilatation thermique de PdH à haute température aurait pu permettre le peuplement des sites tétraédriques. Par ailleurs, si l'anharmonicité favorise la formation de PdH, qu'en est-il de PdD ? L'effet isotopique décrit plus haut pourrait en effet être dans le sens de la stabilisation de PdD_2, les effets quantiques

dus aux mouvements de point-zero étant moindre pour le deutérium. Deux pistes peuvent donc être explorées pour former PdH_x sur-stœchiométrique : l'utilisation de chauffage laser d'une part (chauffage court et intense, simulant ainsi le quench en température [192] et l'étude du deutérure PdD (effets quantiques moins importants, et donc possible stabilisation de PdD_2). Le chauffage laser devra toutefois être utilisé avec intelligence. En effet, la formation de lacunes a été rapportée après chauffage [70], modifiant ainsi drastiquement le volume de la maille cristalline. Cette recherche d'un hydrure sur-stœchiométrique dans le système Pd-H(D) est décrite dans l'article en fin de chapitre. Allant jusqu'à 100 GPa, nous n'avons mesuré aucun changement de volume significatif après chauffage, ce qui est cohérent avec la stabilité de PdH dans tout le domaine de pression étudié. Nous avons également pris des clichés de diffraction pendant chauffage, afin de voir si la dilatation thermique à haute température pouvait permettre la diffusion d'hydrogène dans la maille cristalline en quantité plus importante, et il n'en a rien été. Notre étude sur PdD avec un protocole expérimental similaire a permis une mesure fine de l'effet isotopique inverse sur le coefficient de diffusion, mais aucun deutérure sur-stœchiométrique n'a pu non plus être synthétisé. Notre étude ne permet donc pas de valider les hypothèses avancées pour expliquer une supraconductivité remarquable dans le système Pd-H.

4.2 Article

Cet article présente nos résultats sur la recherche d'un hydrure (deutérure) sur-stœchiométrique dans le système Pd-H (Pd-D), ainsi qu'une étude de l'effet isotopique sur le volume et la pression d'équilibre de ces composés.

An x-ray study of palladium hydrides up to 100 GPa: Synthesis and isotopic effects.

Bastien Guigue,[1,2] Grégory Geneste,[2] Brigitte Leridon,[1] and Paul Loubeyre[2,a)]
[1)] *LPEM, ESPCI Paris, PSL Research University, CNRS, Sorbonne Université, 75005 Paris, France*
[2)] *CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France*

(Dated: 14 November 2019)

The stable forms of palladium hydrides up to 100 GPa were investigated using the direct reaction of palladium with hydrogen (deuterium) in a laser-heated diamond anvil cell. The structure and volume of $PdH(D)_x$ were measured using synchrotron x-ray diffraction. The Pd atoms remain on a fcc lattice. The stoichiometry of the hydride is inferred from the volume expansion due to the hydrogen solubility in the Pd lattice. No evidence for hydrogen to palladium ratio greater than 1 is observed for both isotopes. An inverse isotope effect on the formation enthalpy of the stoichiometric Pd hydride is disclosed by measuring the equilibrium formation pressure of PdH and of PdD, 1.9 GPa and 2.7 GPa respectively. An isotopic shift between the compression curves of PdH and of PdD is also measured, in good agreement with *ab initio* calculations quantifying the contribution of the hydrogen zero-point vibrational energy.

I. INTRODUCTION

PdH is a prototypical metallic hydride. Since its discovery in 1869[1], it has been extensively studied for its unusual properties and its applications. PdH is probably the best known superconducting hydride. Incorporation of hydrogen in the Pd lattice induces superconductivity, with a critical temperature (T_C) as high as 9 K for PdH[2]. A peculiar aspect of the PdH superconductivity is the existence of an inverse isotope effect, with a T_C of 11 K in PdD[3]. Only recently, the explanation of this effect was quantitatively given by including anharmonic phonons contributions[4]. Palladium is one of the few elements that readily absorb hydrogen, forming PdH_x with $x \sim 0.7$ under 1 atm pressure[5], and so it is used as a safe storage of large tritium amounts in the form of Pd-tritides[6].

The absorption of hydrogen by palladium forms two distinct phases: a solid solution α-phase at lower hydrogen concentrations and a lattice expanded β-phase at higher hydrogen concentrations[7]. In the P-T-x space the boundary line between the α and β phases ends with a critical point, reported to be (24 bar, 273°C) in the Pd-H_2 system, and (309 bars, 283°C) in the Pd-D_2 system[7]. For both the α and β phases, hydrogen is assumed to occupy octahedral (O) interstitial sites of the Pd fcc lattice. While for $x = 1$ both neutron experiments on metastable samples and first principle calculations indicate that only the (O) sites are occupied[4,8,9], on the other hand neutron measurements showed a significant tetrahedral (T) interstitial sites occupancy for $x \sim 0.6$[10]. Thereof, the T-occupancy, under certain P-T-x conditions, cannot be ruled out. Indeed, metastable phases at ambient pressure, related to both (O) and (T) sites occupancies and to a hydrogen-to-palladium (H:Pd) ratio larger than 1, have been invoked to explain claimed extraordinary properties of palladium hydride, such as a high temperature superconductivity with a T_C at least about 50 K[11] or even higher[12] and an anomalous release of energy interpreted as a cold fusion process[13]. The suspected large amount of hydrogen in Pd could be achieved either by electrochemical loading or by rapidly quenching a high temperature metastable phase. However, both claims remain unconfirmed. The possibility to create highly H loaded Pd hydrides is thus worth exploring.

One of the aims of the present study is to investigate the existence of overstoichiometric Pd hydride by applying high hydrogen pressure. Near ambient pressure, the β-phase is limited to a stoichiometry of 0.7[7]. Further hydrogen absorption into the β-phase requires an increase of the hydrogen pressure[14]. The equilibrium hydrogen pressures for the formation of the stoichiometric PdH and PdD, estimated in the GPa range, have still not been precisely determined. Some experimental results suggest that by compressing the Pd-H system, hydrides with H:Pd ratio greater than 1 might be obtained and at sufficiently high pressure the Pd dihydride could be stabilized. By putting Pd under a 5 GPa hydrogen pressure at 700°C, a stoichiometry of 1.33 was reported in the form of a vacancy-ordered structure[15]. That is the highest documented H:Pd ratio. Also, over the past decade, a novel view on the chemistry of hydrogen with metals has emerged, with the discovery of the dramatic increase of hydrogen solubility in metals under pressure. Such an increasing H concentration is associated to an evolution from interstitial hydrides to compounds associated to unusual high stoichiometry. Transition metal hydrides usually have an hydrogen-to-metal ratio close to 1, with hydrogen in the interstitial sites of the close-packed lattice. Until recently, at ambient pressure, dihydride configurations were only known for five transition metals from groups IV and V (Ti, Zr, Hf, V and Nb)[5]. By compressing metals embedded in hydrogen using a diamond anvil cell, other dihydrides were discovered: TaH_2 at 5 GPa[16], RhH_2 at 8 GPa[17], FeH_2 at 67 GPa[18] and CrH_2 at 30 GPa[19]. In particular, with the discovery of RhH_2[17] and IrH_3[20], respectively the first dihydride and trihydride of the platinum group, it seems promising to look for the formation of PdH_2 under pressure. In a recent study limited to 20 GPa, the formation of a Pd-Rh dihydride was observed, for Rh rich alloys[21]. For Pd-rich alloys, it was suspected that a fraction of H atoms could also occupy (T) sites, that could lead to extra solubility of H in Pd and a

[a)] paul.loubeyre@cea.fr

H:P ratio over 1 above 20 GPa[21]. However, PdH was observed to remain the stable phase in a recent compression experiment of Pd in hydrogen to 100 GPa[22]. However, in this experiment, no laser-heating of the sample was coupled to high pressure so as to overcome a possible kinetic barrier for the diffusion of H atoms in (T) sites.

The present study explores the formation of palladium hydrides under pressures of hydrogen up to 100 GPa. Laser-heating of the Pd samples embedded in hydrogen eliminates any possible kinetic hindrance for the H diffusion in Pd. The accuracy of the synchrotron X-ray diffraction measurements enables to quantify isotope effects in Pd hydrides under pressure.

II. METHODS

The sample preparation and the synchrotron x-ray diffraction measurements were similar to those used in our previous studies on the synthesis of Fe, S and Cr hydrides at high pressure[18,19,23]. In total, six pressure runs were performed on palladium samples embedded in different pressure transmitting media in the diamond anvil cell: 1 run using neon to measure a reference compression curve, 3 runs using hydrogen and 2 runs using deuterium. Two diamond tip diameters, 300 μm and 150 μm, were used to go up to and above 60 GPa respectively. Samples were confined in rhenium gaskets, with a gold coating of about 700 to prevent the loss of hydrogen by diffusion. The gases were loaded in the diamond anvil cell (DAC) under 1400 bars. As shown in Fig. 1, the palladium flake was always surrounded by a much larger volume of hydrogen or deuterium, to be able to synthesize the hydride with the highest stoichiometry stable on the convex hull at a given pressure. Pressure was measured either using the equation of state of a small marble of gold[24] or using the luminescence of a ruby[25], loaded close to the Pd sample. The ruby gauge was favored below 40 GPa to determine pressure with good accuracy. The random uncertainty in pressure is of 0.05 GPa with the ruby gauge, and about 2% with the gold gauge. The systematic uncertainty, due to the calibration of the pressure scales, should increase these error bars by about a factor 2. For the isotopic shift determinations shown below, which are based on a relative pressure shift at a given volume, only the random uncertainty is limiting the data accuracy. X-ray diffraction (XRD) data were collected at the ID27 beamline of the ESRF with a wavelength of 0.3738 . The XRD data were then analyzed using DIOPTAS[26], the FULLPROF software suite[27] and the XRDA suite[28].The uncertainty in volume is ± 0.04 ^{3}/f.u. For each run, the sample was heated at different pressures, as indicated in Fig. 1, to overcome possible kinetic hindrance for the formation of the stable Pd hydride. The temperatures reached during heating were at least about 1300 K (lower thermoemission visible through the camera setup used), and were sometimes above since the Pd sample could be partially melted.

Calculations were also performed to discuss the mechanism of the isoptopic shift on the compression curve of PdH. Ground state DFT calculations have been performed using the

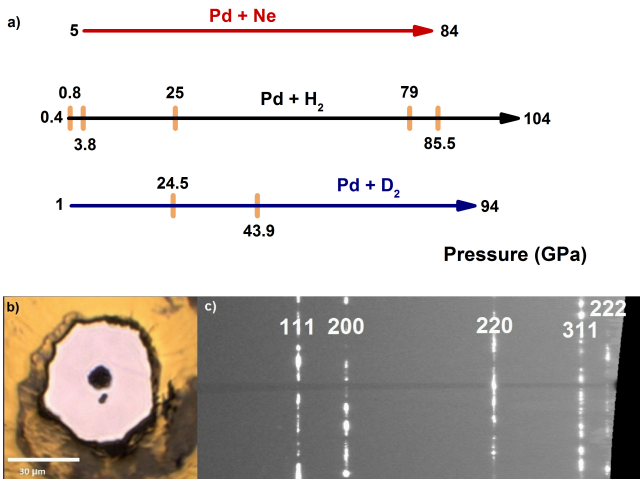

FIG. 1. (a) Schematic representation of the different experimental runs. The pressure domains explored are represented in red for Pd+Ne sample, in back for Pd+H_2 (three runs, one with ruby and two with gold as pressure gauges) and in blue for Pd+D_2 (two runs, one with ruby and one with gold as pressure gauges). Laser-heating sequences are represented with yellow vertical ticks, together with the corresponding heating pressure. (b) Photograph of the 10 μm Pd sample with a gold marble, surrounded by solid H_2 in excess. The rhenium gasket was coated with a protective 700 gold layer. (c) Unrolled recorded XRD image of PdH at 3.8 GPa. The spotty character of the XRD pattern explains why its Rietveld refinement could not be satisfactory performed.

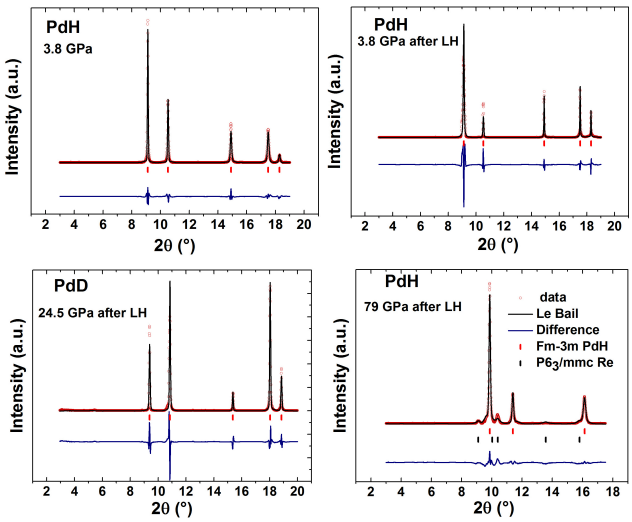

FIG. 2. A selection of XRD patterns: PdH before and after laser-heating (LH) at 3.8 GPa; PdD after LH at 24.5 GPa; PdH after LH at 79 GPa. Le Bail refinement (as black line) of the diffraction data (as red dots) is made using a $Fm\bar{3}m$ unit cell symmetry (corresponding Bragg peaks are shown as red ticks). The difference between the experiment and the fit is plotted in blue. When present, the rhenium Bragg peaks are shown as black ticks.

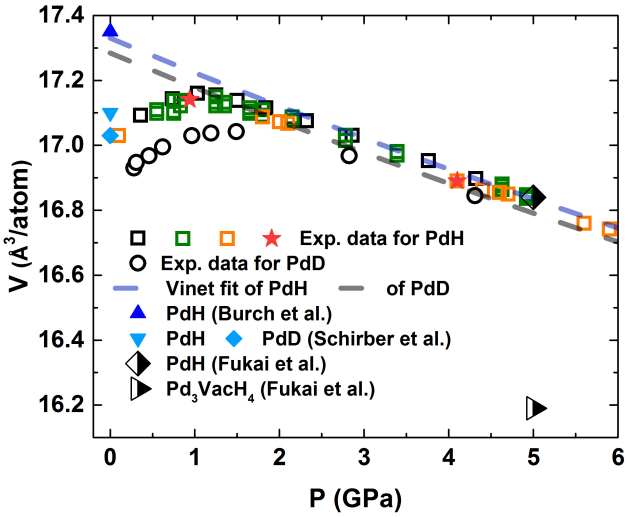

FIG. 3. Volume of Pd hydride (deuteride) in equilibrium with a hydrogen (deuterium) pressure. The squares of different colors indicate the 3 runs performed in hydrogen; the red stars indicate the volume measured after laser-heating in run 3. The circles indicate the run performed in deuterium. Error bars in pressure and in volume are smaller than the symbols. The triangles indicate the measured volumes at ambient pressure for the metastable stoichiometric hydrides, PdH and PdD given by Schirber[33] and Burch[34]. The equilibrium volumes for Pd hydride measured by Fukai at 5 GPa[21] are also indicated, both for PdH and Pd_3VacH_4.

ABINIT code[29] in the framework of the Local Density Approximation (LDA). The Projector Augmented Wave (PAW) method[30] was used with atomic datasets taken from the GBRV table[31]. PdH is simulated in its 2-atom primitive unit cell (space group $Fm\bar{3}m$), using a $24 \times 24 \times 24$ k-point mesh. The plane-wave cutoff is 35 Hartrees (and 70 Hartrees for the double grid). The phonon modes of PdH and PdD are computed on a $6 \times 6 \times 6$ q-point mesh, using Density-Functional Perturbation Theory as implemented in ABINIT[32].

III. FORMATION OF PdH AND PdD ONLY

As shown in Fig. 2, the compounds formed through the spontaneous reaction of Pd with hydrogen or deuterium, and those after laser-heating, all preserved the cubic structure of Pd. The Rietveld refinement of the structural positions of the Pd atoms could not be performed because of insufficient quality of the powders. The quality of the powder deteriorated further upon laser-heating, with a tendency to form a multi-grains sample. However, for each spectra, a Le Bail refinement confirms that the Pd atoms remained arranged in the cubic unit cell with the $Fm\bar{3}m$ symmetry. The hydrogen stoichiometry was estimated using the volumetric expansion caused by the hydrogen (deuterium) insertion inside the palladium lattice.

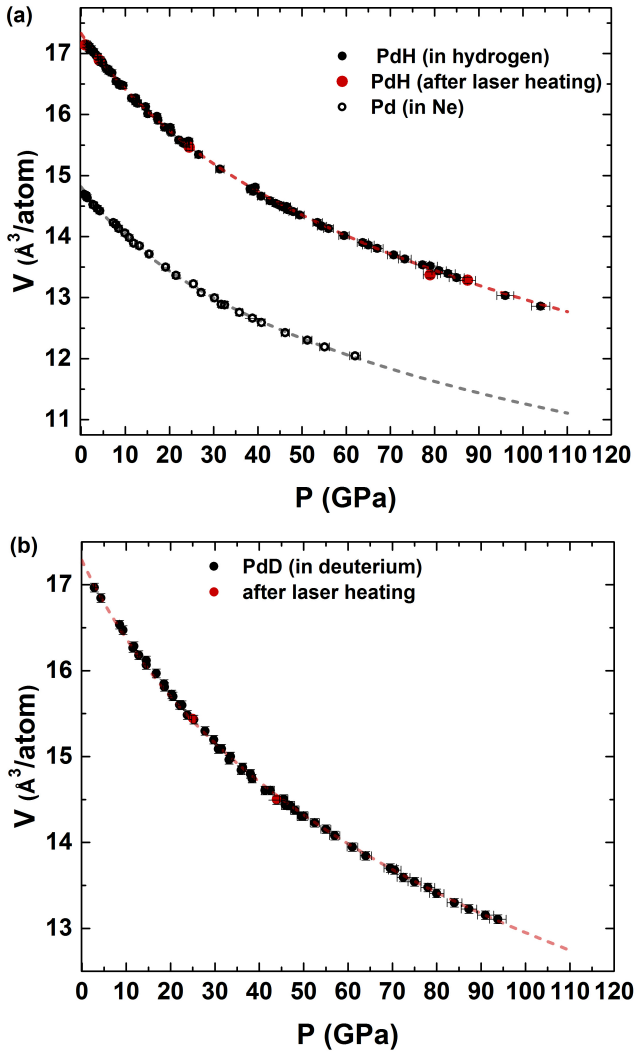

FIG. 4. Compression curves for PdH and PdD (a) Volume *vs.* pressure for PdH compressed in hydrogen and for Pd in neon. Symbols: black dots and red dots indicate PdH data after pressure increase at 300 K and after laser-heating at a given pressure respectively; circles indicate Pd data in Ne. (b) Volume *vs.* pressure for PdD compressed in deuterium. Symbols: black dots and red dots indicate PdD data after pressure increase at 300 K and after laser-heating at a given pressure. Error bars are shown, with the uncertainty in pressure being $\pm 2\%$ and in volume ± 0.04 ^{3}/f.u.

A. Compression curve

Below 5 GPa, as shown in Fig. 3, the volume of Pd in hydrogen first expands under pressure and then follows a linear compression. The increase in volume of Pd embedded in hydrogen reflects the loading of hydrogen in the Pd lattice. That evolution was reproducibly followed on the three samples measured and also reversibly obtained upon pressure release. Furthermore, in one run, laser-heating of the sample was performed at several pressures, and the volume of the Pd hydride then fell exactly on the same curve. That curve

	V_0 (^{3})	K_0 (GPa)	$K_0^{'}$
Pd	14.75(9)	162(2)	6.2(9)
PdH	17.33(14)	159(3)	5.6(11)
PdD	17.29(9)	159(2)	5.6(13)

TABLE I. EOS parameters measured from the Vinet fits of the compression curves for Pd in Ne, PdH and PdD.

hence gives the equilibrium volume of Pd embedded in hydrogen at a given pressure. Knowing the volume expansion caused by the insertion of a hydrogen atom inside an (O) site of the fcc lattice of Pd, around 2.5 ^{3} below 5 GPa, the equilibrium volume of the hydride *vs.* pressure can be analyzed in terms of the evolution of the H:Pd ratio *vs.* pressure. As a first approximation, we can assume that the H:Pd= 1 ratio is obtained above 3 GPa for Pd compressed in hydrogen and deuterium. However, two differences are clearly seen in Fig. 3 between Pd in hydrogen and Pd in deuterium, namely: the volume of Pd in hydrogen is greater than the volume of Pd in deuterium, even when stoichiometric PdH and PdD are stable; the pressure to reach the stoichiometric PdH seems lower than the one for PdD. These two isotope effects are discussed in specific sections below.

The compression curves of PdH and PdD, embedded in their respective hydrogen isotope pressure medium from 3 GPa to 100 GPa, are plotted in Fig. 4. The data points fall on the same curve, regardless of whether there was previously laser-heating. None of the usual signatures of a change of the stoichiometry for hydrides under pressure, *i.e.* an upward discontinuity of volume or a continuous positive deviation from the compression trend, are oberved here. We can assume that, above 3 GPa, stoichiometric PdH (PdD) is the hydride with the largest H (D) concentration on the convex hull up to 100 GPa at least. The Vinet equation of state function is used to fit the data points for PdH and PdD. The corresponding parameters are: for PdH, $V_0 = 17.33(14)$ ^{3}, $K_0 = 159(3)$ GPa and $K_0^{'} = 5.6(11)$; for PdD, $V_0 = 17.29(9)$ ^{3}, $K_0 = 159(2)$ GPa and $K_0^{'} = 5.6(13)$. PdH and PdD have excatly the same isothermal bulk modulus,K_0, and the same pressure derivative of K_0, $K_0^{'}$. Consequently, PdH and PdD follow exactly the same curve when V/V_0 is plotted *vs.* P. A similar behavior was previously measured for the compression curve of LiH and LiD[35]. The volumes at ambient pressure for metastable PdH and PdD are $V_0 = 17.33(14)$ ^{3} and $V_0 = 17.29(9)$ ^{3} respectively. These two volumes are compared to previous estimations at ambient pressure measured on metastable hydrides, see Fig. 3. The present estimation of V_0 for PdH is in good agreement with the value given by Burch[34]. However, it is greater than the value of Shirber[33]. Part of the disagreement with Shirber's estimate, since obtained at 77 K, can be ascribed to the thermal expansion. Shirber also measured the isotopic difference between the ambient volumes of PdH and PdD which is in good agreement with the present determination. The Vinet fits for PdH, PdD and Pd compression curves at 300 K are given in Table I.

B. Volume expansion per hydrogen atom

The compression curve of Pd was measured by embedding Pd in Ne. The volume-pressure data points are plotted in Fig. 4. The Vinet fit of the Pd compression curve gives the following parameters: $V_0 = 14.75(9)$ ^{3}, $K_0 = 162(2)$ GPa and $K_0^{'} = 6.2(9)$. The volume expansion associated to the transition from fcc Pd to $Fm\bar{3}m$ PdH is given by the subtraction of the volume of pure Pd from the volume data of PdH at a given pressure. The results are plotted in Fig. 5. The volume expansion due to 1 H atom per Pd atom in the $Fm\bar{3}m$ lattice is then 2.5 ^{3} at pressures around 3 GPa, which is consistent with the filling of (O) sites. From the synthesis of RhH_2, the increase in volume due to an H occupation of a (T) site was measured around 3.2 ^{3} under a pressure of a few GPa and it is reasonable to assume that it would be the same value for the occupancy of (T) sites in Pd[21]. From 3 GPa to 100 GPa, the volume expansion per H atom decreases under pressure, as it was observed for CrH and FeH monohydrides[18,19], both having a hcp lattice. The volume per H atom is slightly bigger in the case of PdH. Two previous measurements of the volume of PdH under pressure give experimental values of the volume expansion per H atom bounding the present data, the determination of Brownsberger[22] above and the one of Kuzovnikov below[21]. The calculated volume expansion per hydrogen atom under pressure is in good agreement with the present determination from 3 GPa to 100 GPa. The slight underestimation of the calculation is probably due to the neglect of the H quantum effect. The H or D atoms are thus likely to fill the (O) sites of Pd up to 100 GPa. The filling of the (T) sites, even partially, was expected above 20 GPa from the observation of dihydrides in palladium-rhodium alloys[21]. As theoretically shown by Errea[36], anharmonic effects play a stabilizing role for H atoms in (O) sites, so populating (T) sites could be favored in PdD. Yet, that is not observed.

Finally, it is interesting to note that the possibility to reach H:Pd ratio greater than 1 by rapidly cooling the Pd hydride after loading it with hydrogen at elevated temperature has already been reported twice. Under 10 MPa hydrogen pressure and temperature around 500°C and at 5 GPa under 700°C for a few hours[15]. In the latter case, the superabundant vacancies Pd hydride, Pd_3VacH_4, was well characterized. By laser-heating the Pd sample in hydrogen above 1300 K and rapidly quenching it at ambient temperature by turning off the laser, no formation of an overstoichiometric hydride could be observed over the pressure range investigated from 0.5 GPa to 100 GPa. As plotted in Fig. 2, the Pd_3VacH_4 compound has a much smaller volume/Pd atom than PdH. After laser-heating around 5 GPa the volume measured for the synthesized hydride falls on the PdH compression curve. Therefore, long resistive heating might be needed to reach metastable forms of Pd hydrides with H:Pd ratio larger than 1, such as implemented for the synthesis of superabundant vacancies Pd_3VacH_4.

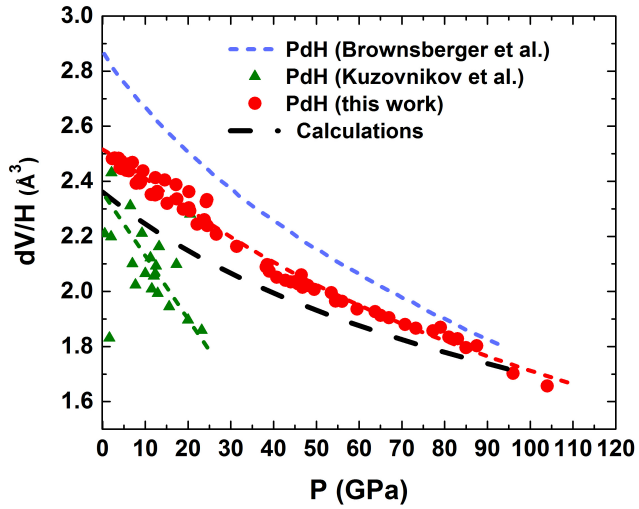

FIG. 5. Volume expansion per H atom for PdH as a function of pressure. Experimental data points are plotted as red dots. The black dash dotted line is the *ab initio* calculation. Previous determinations from ref.[22] and ref.[21] are plotted as blue dashed line and green triangles respectively.

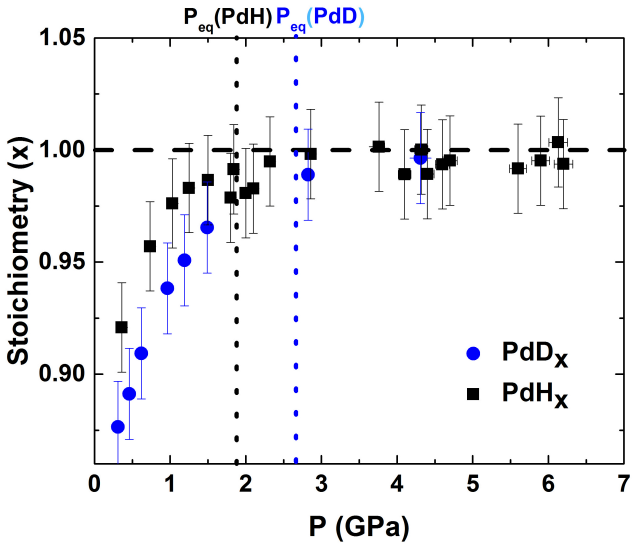

FIG. 6. Isotopic shift on the formation pressure. Evolution of the H:Pd ratio and D:Pd ratio in palladium hydrides *vs.* pressure, as black squares and blue dots respectively. The equilibrium pressures of stable stochiometric PdH and PdD are indicated by the vertical dotted lines.

IV. ISOTOPIC SHIFT

A. Formation pressure

The non-monotonic evolution under pressure of the volume of Pd embedded in excess hydrogen up to 5 GPa, as plotted in Fig. 3, can be analyzed as the variation under pressure of the H concentration in Pd. For a quantitative analysis of the change of the H:Pd ratio with pressure, the volume difference compared to the expected one of the stoichiometric Pd hydrides, PdH or PdD, as given by the fit of the compression curve of PdH (PdD) extrapolated below 3 GPa, is divided by the volume expansion per hydrogen atom below 3 GPa, *i.e.* 2.5 [3]. The isotopic difference between the volume expansion due to the filling of (O) sites of bulk Pd by H or D atoms is here neglected (much smaller than error bars). The evolution of the hydrogen concentration *vs.* pressure is thus plotted in Fig. 6 for PdH and PdD. That reflects an equilibrium evolution since no scatter was observed between the 3 runs in hydrogen corresponding to different sample sizes and different time scales (from a few minutes to a few hours). Furthermore, laser-heating the sample at 1 GPa and at 4 GPa did not induce any deviation. It is known that at ambient pressure, the H(D):Pd ratio is around 0.7. The lowest pressure investigated here is about 0.3 GPa for which the H to Pd ratio is already around 0.9. A clear isotopic difference is observed, the D:Pd ratio being lower than the H:Pd one at a given pressure. Hence, the stoichiometric PdH hydride is stable above 1.9 GPa whereas the PdD hydride is stable above 2.7 GPa. Such an isotope effect in the formation of hydrides has already been largely investigated with applications for hydrogen separation or storage. It is commonly quantified by comparing the measured formation pressures of the hydride, deuteride and if possible tritide. The lowest equilibrium pressure corresponds to the most stable compound. A normal isotope effect is observed when the tritide is more stable than the deuteride, itself more stable than the hydride; the equilibrium pressure of the deuteride is then lower than the one of the hydride. Here, we thus observed an inverse isotope effect, which is explained by an hydrogen atom contribution to the hydride Zero-Point Energy (ZPE) PdH lower than the molecule ZPE divided by 2[37,38].

B. Compression curve

Although PdH and PdD have identical values for K_0 and K_0', the difference in the values of the ambient pressure V_0 induces an isotopic shift for the volume at a given pressure. The volume of PdH is greater than the one of PdD from ambient pressure up to 100 GPa, or equivalently, for a given volume the pressure of PdH is greater than the one of PdD, and increasing with pressure from 0.4 GPa near 3 GPa to 1.2 GPa near 80 GPa. This result is quantitatively in agreement with a similar measurements performed on lithium hydride and deuteride[35]. This is at odds with the findings of Brownsberger[22], reporting a crossing between the PdH and PdD compression curves around 100 GPa, probably due to insufficient accuracy in their measurements. The need for small error bars on the data points to disclose the isotopic shift is illustrated in Fig. 7.

The isotopic shift on the EOS of palladium hydride is due to the ZPE of the hydrogen atom. Being larger for H than for D, PdH has a larger lattice parameter than PdD at a given pressure. A normal isotope effect is observed here. The ZPE contribution was estimated from the calculation of phonon

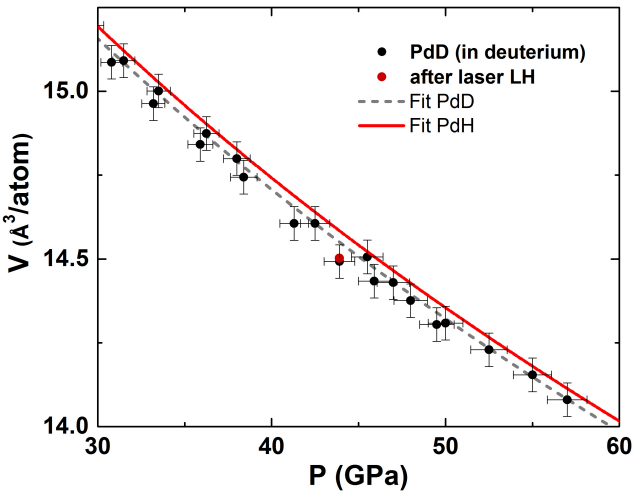

FIG. 7. Isotopic shift on the compression curves of PdH and PdD in between 30 and 60 GPa. The Vinet fits of the EOS of PdH and PdD are plotted as full red line and black dash line respectively. The data points for PdD are shown with their error bars.

spectrum in PdH and PdD under pressure. The evolution of the phonon structure of PdH between 3 GPa and 30 GPa is shown in Fig. 8. The modes associated to H(D) motion are well separated from those associated with Pd motion, except at low pressure where the two partial vibrational densities of states (Pd and H(D)) begin to overlap. This overlap occurs around 10 – 15 GPa for PdD and around 0 – 3 GPa for PdH. Moreover, as the pressure is increased, the branches associated to H(D) are rather rigidly shifted to higher wave numbers, while those associated to Pd are almost unchanged with pressure. The pressure-dependence of the hydrogen frequencies suggests that zero-point motions associated to H may strongly contribute to the equilibrium pressure, offering an explanation for the isotope effect which is observed on the experimental EOS. In order to estimate this contribution, we set up a simple model, in which H motion is replaced by that of a single 3D-Einstein oscillator, with pulsation ω_E. ω_E is determined by averaging the phonon density of states projected on H/D. The evolution of the effective Einstein frequency *vs.* the unit cell volume is plotted in Fig. 8. A linear evolution is observed, with a slope being larger for H than for D by almost the expected $\sqrt{2}$ factor. The isotopic pressure difference at 300 K and at a given volume is then estimated using this linear fit as follows:

$$\hbar\omega_E = K - AV \tag{1}$$

$$\begin{aligned} P_{vib} &= -dF/dV \\ &= \frac{3}{2}A\left(1+\frac{2}{\exp(\hbar\omega_E/K_BT)-1}\right) \end{aligned} \tag{2}$$

with $3/2A \sim 4.56$ (resp. 3.23) GPa for H (resp. D). The calculated isotopic shift in pressure at a given volume is plotted in Fig. 9 and compared to experiment. The agreement is very good showing an increase in pressure shift *vs.* pressure.

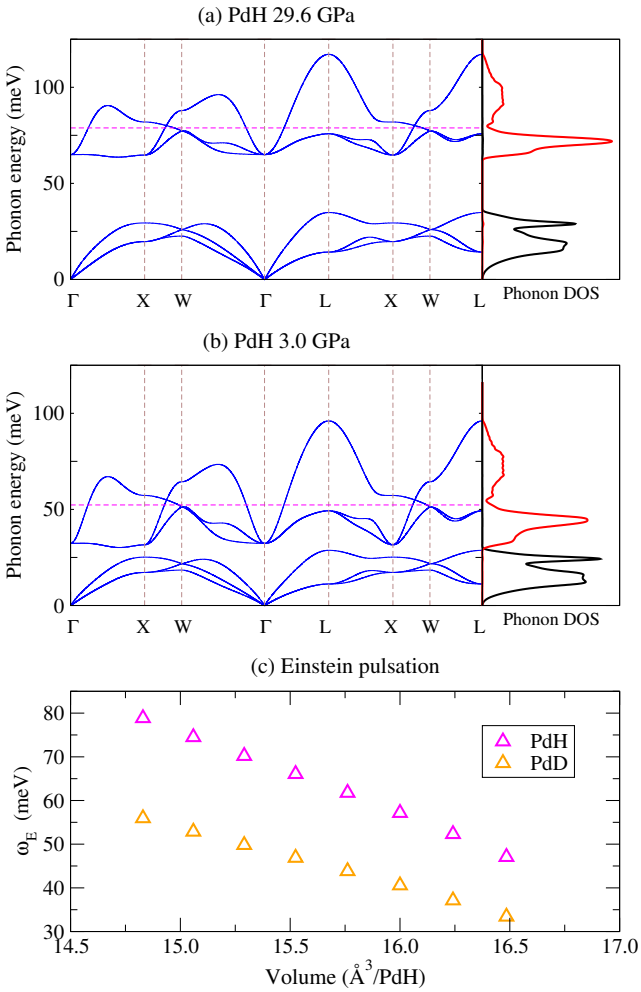

FIG. 8. Phonon bandstructures of PdH at 29.6 GPa and 3.0 GPa. The Pd projections are plotted in black, the H projections in red. The evolution *vs.* volume of the effective Einstein frequencies corresponding to the H and D projections of the phonon bandstructures in PdH and in PdD, plotted as triangles in the bottom graph. A linear evolution is observed with: $\hbar\omega_E(\text{meV}) = 360.5 - 18.98V(^3/\text{PdH})$ for PdH and $\hbar\omega_E(\text{meV}) = 255.6 - 13.45V(^3/\text{PdD})$ for PdD.

V. CONCLUSION

The equilibrium H:Pd (D:Pd) ratio for Pd embedded in excess hydrogen (deuterium) was measured up to 100 GPa. No evidence for a H:Pd nor D:Pd ratio larger than 1 was observed. No metastable phases with H:Pd ratio larger than 1 could be observed by laser-heating Pd in excess hydrogen, even after rapid quenching. The compression curves of PdH and of PdD were measured up to 100 GPa. A normal isotopic shift on the compression curve was measured in good agreement with calculations. On the other hand, an inverse isotopic shift was

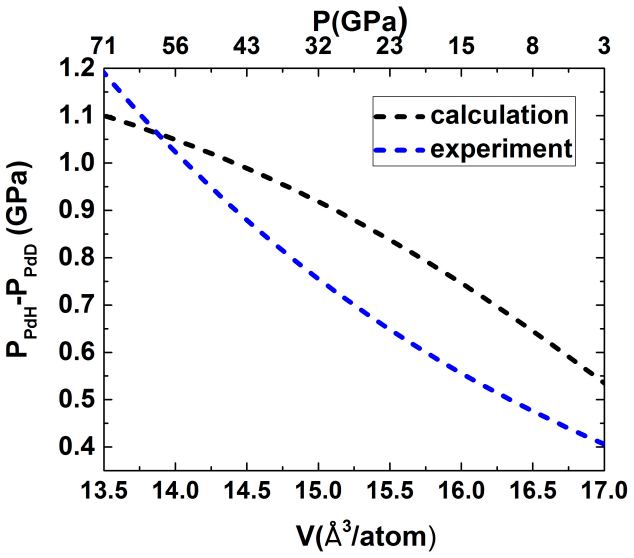

FIG. 9. (Isotopic shift on the compression curve of Pd hydride. Experimental determination, as the difference between the Vinet fit of PdH and PdD EOS, is plotted as a blue dashed line. Calculation, estimated from the Einstein frequency effective modes for H and D in PdH and PdD, is plotted as a black dashed line.

measured for the stability pressure of PdH and of PdD.

VI. ACKNOWLEDGMENTS

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.

[1] T. Graham, "On the relation of hydrogen to palladium," Proceedings of the Royal Society of London **17**, 212 (1869).

[2] T. Skoskiewicz, "Superconductivity in the palladium-hydrogen and palladium-nickel-hydrogen systems," Physica Status Solidi A **11**, K123–K126 (1972), https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssa.2210110253.

[3] H. Hemmes, A. Driessen, R. Griessen, and M. Gupta, "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 **39**, 4110–4118 (1989).

[4] I. Errea, M. Calandra, and F. Mauri, "First-principles theory of anharmonicity and the inverse isotope effect in superconducting palladium-hydride compounds," Phys. Rev. Lett. **111**, 177002 (2013).

[5] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System : Basic Bulk Properties* (Springer, 2005).

[6] R. C. J. Bowman, R. S. Carlson, and R. J. De Sando, "Characterization of metal tritides for the transport, storage, and disposal of tritium," in *Trans. Am. Nucl. Soc.; (United States)* (1976).

[7] F. D. Manchester, A. San-Martin, and J. M. Pitre, "The manchester1994 (hydrogen-palladium) system," Journal of Phase Equilibria **15**, 62 (1994).

[8] J. E. Worsham, M. Wilkinson, and C. Shull, "Neutron-diffraction observations on the palladium-hydrogen and palladium-deuterium systems," Journal of Physics and Chemistry of Solids **3**, 303 (1957).

[9] G. Nelin, "A neutron diffraction study of palladium hydride," physica status solidi (b) **45**, 527 (1971).

[10] G. A. Ferguson, A. I. Schindler, T. Tanaka, and T. Morita, "Neutron diffraction study of temperature-dependent properties of palladium containing absorbed hydrogen," Phys. Rev. **137**, A483–A487 (1965).

[11] S. H. M., T. J. Gould, C. J. Webb, and E. MacA. Gray, "Superconductivity in palladium hydride and deuteride at 52-61 kelvin," arXiv e-prints , arXiv:1608.01774 (2016), 1608.01774.

[12] P. Tripodi, D. Di Gioacchino, and J. D. Vinko, "A review of high temperature superconducting properties of pdh system," International Journal of Modern Physics B **21**, 3343–3347 (2007).

[13] C. P. Berlinguette, Y.-M. Chiang, J. N. Munday, T. Schenkel, D. K. Fork, R. Koningstein, and M. D. Trevithick, "Revisiting the cold case of cold fusion," Nature **570**, 45–51 (2019).

[14] B. Baranowski, "High pressure research on palladium-hydrogen systems," Platinum Metals Rev. **16**, 10 (1972).

[15] Y. Fukai and N. Okuma, "Formation of superabundant vacancies in pd hydride under high hydrogen pressures," Phys. Rev. Lett. **73**, 1640–1643 (1994).

[16] M. A. Kuzovnikov, M. Tkacz, H. Meng, D. I. Kapustin, and V. I. Kulakov, "High-pressure synthesis of tantalum dihydride," Phys. Rev. B **96**, 134120 (2017).

[17] B. Li, Y. Ding, D. Y. Kim, R. Ahuja, G. Zou, and H.-K. Mao, "Rhodium dihydride (rhh_2) with high volumetric hydrogen density," Proceedings of the National Academy of Sciences **108**, 18618 (2011).

[18] C. M. Pépin, A. Dewaele, G. Geneste, P. Loubeyre, and M. Mezouar, "New iron hydrides under high pressure," Phys. Rev. Lett. **113**, 265504 (2014).

[19] A. Marizy, G. Geneste, P. Loubeyre, B. Guigue, and G. Garbarino, "Synthesis of bulk chromium hydrides under pressure of up to 120 gpa," Phys. Rev. B **97**, 184103 (2018).

[20] T. Scheler, M. Marqués, Z. Konôpková, C. L. Guillaume, R. T. Howie, and E. Gregoryanz, "High-pressure synthesis and characterization of iridium trihydride," Phys. Rev. Lett. **111**, 215503 (2013).

[21] M. A. Kuzovnikov and M. Tkacz, "Dihydride formation in the palladium–rhodium alloys under high hydrogen pressure," International Journal of Hydrogen Energy **42**, 340–346 (2017).

[22] K. Brownsberger, M. Ahart, M. Somayazulu, C. Park, S. A. Gramsch, and R. J. Hemley, "X-ray diffraction, lattice structure, and equation of state of pdhx and pddx to megabar pressures," The Journal of Physical Chemistry C **121**, 27327–27331 (2017).

[23] B. Guigue, A. Marizy, and P. Loubeyre, "Direct synthesis of pure h_3s from s and h elements: No evidence of the cubic superconducting phase up to 160 gpa," Phys. Rev. B **95**, 020104 (2017).

[24] K. Takemura and A. Dewaele, "Isothermal equation of state for gold with a he-pressure medium," Phys. Rev. B **78**, 104119 (2008).

[25] F. Datchi, R. LeToullec, and P. Loubeyre, "Improved calibration of the $srb_4o_7{:}sm_2^+$ optical pressure gauge: Advantages at very high pressures and high temperatures," Journal of Applied Physics **81**, 3333–3339 (1997).

[26] C. Prescher and V. B. Prakapenka, "Dioptas: a program for reduction of two-dimensional x-ray diffraction data and data exploration," High Pressure Research **35**, 223–230 (2015).

[27] T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal, "Winplotr: a windows tool for powder diffraction patterns analysis," Proc. EPDIC 7 , 118–123 (2000).

[28] S. Desgreniers and K. Lagarec, "Xrda: a program for energy-dispersive x-ray diffraction analysis on a pc," Journal of Applied Crystallography **27**, 432–434 (1994).

[29] X. Gonze, F. Jollet, F. Abreu Araujo, D. Adams, B. Amadon, T. Applencourt, C. Audouze, J.-M. Beuken, J. Bieder, A. Bokhanchuk, E. Bousquet, F. Bruneval, D. Caliste, M. Côté, F. Dahm, F. Da Pieve, M. Delaveau, M. Di Gennaro, B. Dorado, C. Espejo, G. Geneste, L. Genovese, A. Gerossier, M. Giantomassi, Y. Gillet, D. R. Hamann, L. He, G. Jomard, J. Laflamme Janssen, S. Le Roux, A. Levitt, A. Lherbier, F. Liu, I. Lukačević, A. Martin, C. Martins, M. J. T. Oliveira, S. Poncé, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, A. H. Romero, B. Rousseau, O. Rubel, A. A. Shukri, M. Stankovski, M. Torrent, M. J. Van Setten, B. Van Troeye, M. J. Verstraete, D. Waroquiers, J. Wiktor, B. Xu, A. Zhou, and J. W. Zwanziger, "Recent developments in the abinit software package," Computer Physics Communications **205**, 106–131 (2016).

[30] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," Phys. Rev. B **50**, 17953–17979 (1994).

[31] K. F. Garrity, J. W. Bennett, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt, "Pseudopotentials for high-throughput dft calculations," Computational Materials Science **81**, 446–452 (2014).

[32] C. Audouze, F. Jollet, M. Torrent, and X. Gonze, "Projector augmented-wave approach to density-functional perturbation theory," Phys. Rev. B **73**, 235101 (2006).

[33] J. E. Schirber and B. Morosin, "Lattice constants of β-pdh$_x$ and β-pdd$_x$ with x near 1.0," Phys. Rev. B **12**, 117–118 (1975).

[34] R. Burch, "Theoretical aspects of the absorption of hydrogen by palladium and its alloys. part 2.—possible effects of lattice expansion on the solubility of hydrogen in palladium," Trans. Faraday Soc. **66**, 749–755 (1970).

[35] P. Loubeyre, R. Le Toullec, M. Hanfland, L. Ulivi, F. Datchi, and D. Hausermann, "Equation of state of lih and lid from x-ray diffraction to 94 gpa," Phys. Rev. B **57**, 10403–10406 (1998).

[36] I. Errea, M. Calandra, and F. Mauri, "Anharmonic free energies and phonon dispersions from the stochastic self-consistent harmonic approximation: Application to platinum and palladium hydrides," Phys. Rev. B **89**, 064302 (2014).

[37] N. Bourgeois, J.-C. Crivello, P. Cenedese, V. Paul-Boncour, and J.-M. Joubert, "Vibration analysis of hydrogen, deuterium and tritium in metals: consequences on the isotope effect," Journal of Physics: Condensed Matter **30**, 335402 (2018).

[38] N. Bourgeois, J.-C. Crivello, P. Cenedese, and J.-M. Joubert, "Systematic first-principles study of binary metal hydrides," ACS Combinatorial Science **19**, 513–523 (2017).

4.3 Effet de taille : nanoparticules de palladium

Suite à notre étude extensive de l'hydrure de palladium, caractérisé en pression structurellement (dans cette section) et magnétiquement (voir la section Méthodes expérimentales), il nous a semblé pertinent de reproduire cette étude avec des nanoparticules à des fins de comparaison. En effet, et nous y reviendrons en ouverture de ce travail, il est d'ores et déjà nécessaire de réfléchir à des moyens d'optimiser la T_C des super-hydrures. Une des pistes à explorer est la texturation des matériaux. En passant à des nanoparticules, la surface effective du matériau augmente drastiquement. Cela a principalement trois effets intéressants dans le cadre de cette étude. D'abord, la réactivité avec l'hydrogène peut être changée. En effet, si la surface augmente, il est facile d'imaginer que l'adsorption des molécules se fait de manière plus efficace [223]. Ensuite, des effets de confinement quantique et des modes de phonons de surface peuvent influer sur la T_C du matériau [19, 43]. Enfin, les paramètres de maille de la structure cristalline des nanoparticules peuvent être contraints par effet de surface, changeant ainsi le volume [112] et donnant la possibilité de piéger des phases en les rendant métastables [217].

Les nanoparticules utilisées dans ce travail préliminaire ont été synthétisées à l'ICMPE par C. Zlotea. La distribution des tailles est présentée sur la figure 4.2.

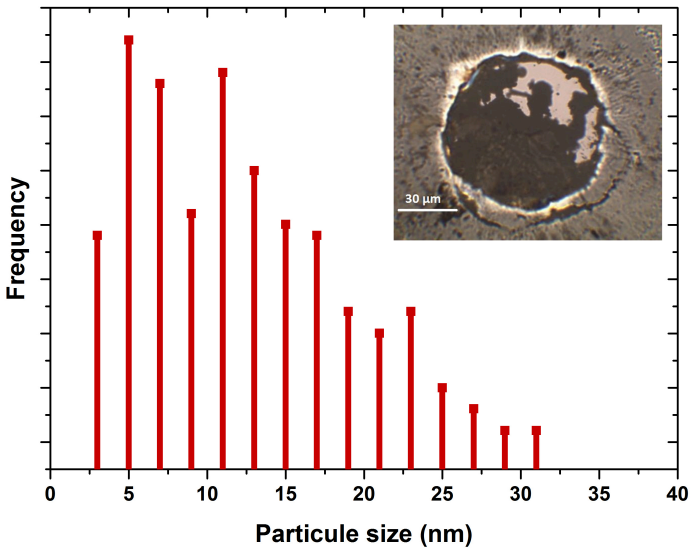

FIGURE 4.2 Distribution des tailles pour l'échantillon de nanoparticules de palladium utilisé. Encart : échantillon de nanoparticules sous pression d'hydrogène.

Un échantillon de nanoparticules a été chargé sous pression d'hydrogène, comme le montre l'encart de la figure 4.2. Les nanoparticules forment alors un agglomérat, dont le diamètre est de l'ordre de 60 μm. Une première expérience de DRX nous a permis de mesurer le volume des nanoparticules en fonction de la pression, jusqu'à 5 GPa. Nous souhaitions en effet mesurer un possible changement de la pression d'équilibre de PdH, mesurée à 1 GPa environ pour du palladium massif. L'équation d'état ainsi obtenue est présentée sur la figure 4.3.

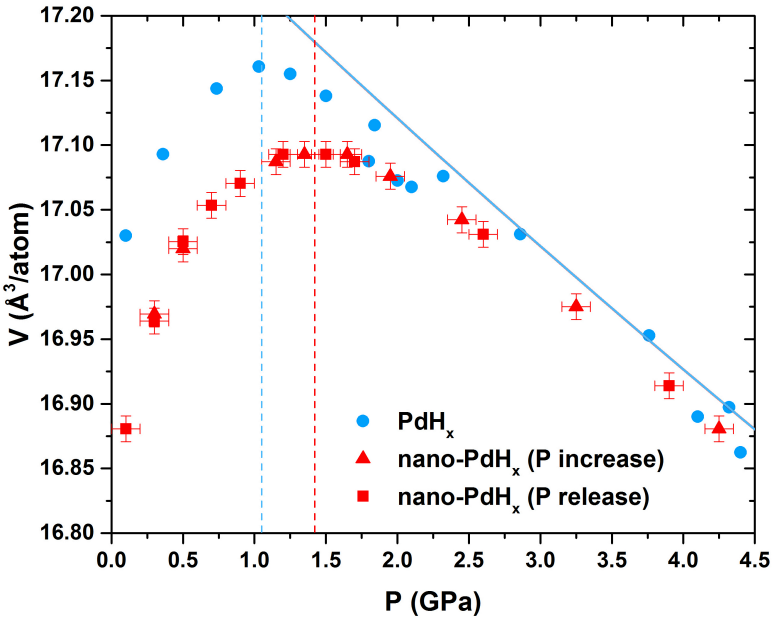

FIGURE 4.3 Volume des nanoparticules de palladium mesuré par DRX en fonction de la pression (rouge), comparé au volume mesuré pour un échantillon de palladium massif (bleu).

Comme pour le palladium massif, les nanoparticules présentent une phase de chargement des sites octaédriques. Le volume atteint ensuite celui du monohydrure PdH. Nous avons pu mesurer un pression d'équilibre plus élevée dans le cas des nanoparticules, avec $P_{eq}(\mathrm{n-Pd}) \sim 1.5$ GPa. Ce phénomène de retard à la diffusion a déjà été observé dans d'autres travaux à pression ambiante, pour des chargements par électrolyse [110]. La pression a ensuite été relâchée, et nous avons pu constater la parfaite réversibilité de ce phénomène, comme le montre la figure 4.3. Ainsi, l'hydrogène n'est pas piégé dans la structure hôte. Toutefois, si la taille d'échantillon a bel et bien une influence sur la pression d'équilibre, il pourrait être intéressant de renouveler cette expérience pour d'autres composés, et notamment dans le cas de transitions de phase (comme pour le système H-S par exemple et la transition isolant-métal *Cccm*-*R*3*m* [48]). En effet, dans le cas de PdH, on a montré que le phénomène d'hydruration était réversible, mais des contraintes sur les paramètres de maille peuvent également modifier

les pressions de transition entre deux phases d'un même hydrure.

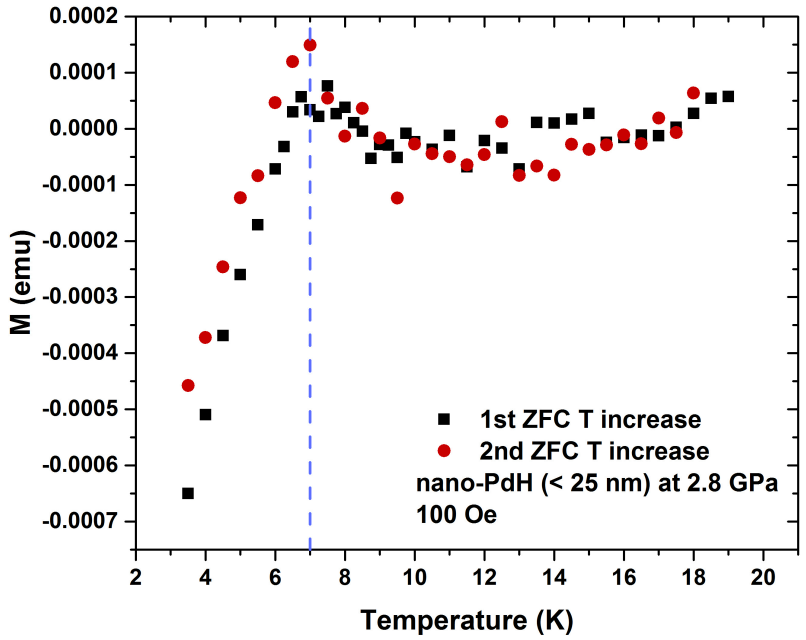

FIGURE 4.4 Aimantation en fonction de la température pour un échantillon de nanoparticules de palladium sous pression d'hydrogène de 2,8 GPa.

Concernant les propriétés de supraconductivité, nous avons pu faire deux mesures de la T_C des nanoparticules de palladium, à 2,8 GPa (pression supérieur à la pression d'équilibre mesurée $P_{eq}(\mathrm{n-Pd})$). Il convient ici d'être vigilant quant à l'agglomérat formé par les nanoparticules. Elles ne doivent être ni trop proches (risquant de former des joints de grains, ce qui a tendance à inhiber la supraconductivité [80]) ni trop éloignées (les nanoparticules peuvent alors être de taille trop petite devant la longueur de pénétration du champ magnétique [196]). Avec un compactage idéal, les nanoparticules forment un réseau de jonctions Josephson, et les informations de phase peuvent se propager d'une nanoparticule à l'autre. L'agglomérat se comporte alors comme un supraconducteur massif [31]. Nos mesures ont donné une T_C de l'ordre de 7 K sous un champ de 100 Oe, comme le montre la figure 4.4. Cette valeur est légèrement plus faible que pour le palladium massif [87]. Dans le cas d'un supraconducteur à couplage fort, on s'attend à ce que les effets de taille fassent chuter la T_C pour des dimensions inférieures à une taille caractéristique d_C [6, 177]. Ici, la faible diminution de la T_C tendrait à dire que la distribution de tailles des nanoparticules est telle qu'il y a suffisamment de palladium avec $d > d_C$ pour que la T_C soit peu modifiée. Il faudrait maintenant pouvoir répéter cette expérience avec une distribution de tailles plus fine, afin de mesurer la dimension critique

d_C et s'intéresser à l'effet de la T_C autour de cette taille : elle peut en effet "résonner" dans certains cas autour de d_C [177].

Chapitre 5

UH_x : des super-hydrures à basse pression prometteurs

5.1 Introduction

L'uranium réagit spontanément aux conditions ambiantes pour former un hydrure. Composé hautement toxique, s'enflammant au contact de l'air [115] et de l'eau [156], il fut synthétisé pour la première fois en 1912 par A. Sieverts et E. Bergner [184], puis étudié plus en détails en 1930 par F. Driggs qui lui attribua la stœchiométrie UH_4. De par sa réactivité, il fut ensuite l'objet de toutes les attentions au cours du Projet Manhattan [29]. On lui attribua plus tard la stœchiométrie UH_3 [25], correcte cette fois. Cette phase est aujourd'hui connue sous la nomenclature β-UH_3. Elle cristallise dans la symétrie $Pm\bar{3}n$ et son équation d'état a été bien caractérisée sous pression [84]. Une seconde phase de UH_3 existe, appelée α-UH_3. Observée en faisant réagir de l'uranium et de l'hydrogène à basse température [152], cette phase est métastable, et n'a été étudiée qu'au travers des mélanges α-UH_3/β-UH_3 [201], ou bien en dopant l'uranium avec du zirconium [197].

Du point de vue de la supraconductivité, l'uranium possède une particularité intéressante, puisqu'il est un des rares cas d'éléments à la fois ferromagnétiques et supraconducteurs [7]. Par ailleurs, élément de la famille des actinides, l'uranium possède une masse particulièrement importante : dans le cas d'un hydrure, les interactions électron-phonon en sont renforcées, ce qui ne peut qu'être bénéfique au regard de l'expression de la température critique. Ces considérations ont récemment poussé une équipe internationale à explorer le système U-H

par calculs *ab initio* [109]. L'algorithme USPEX (algorithme évolutif) [155] a été utilisé pour prédire les domaines de stabilité des différents hydrures d'uranium, et leur structure la plus probable. Leurs résultats sont résumés dans la figure 5.1, pour les domaines de stabilité en dessous de 100 GPa.

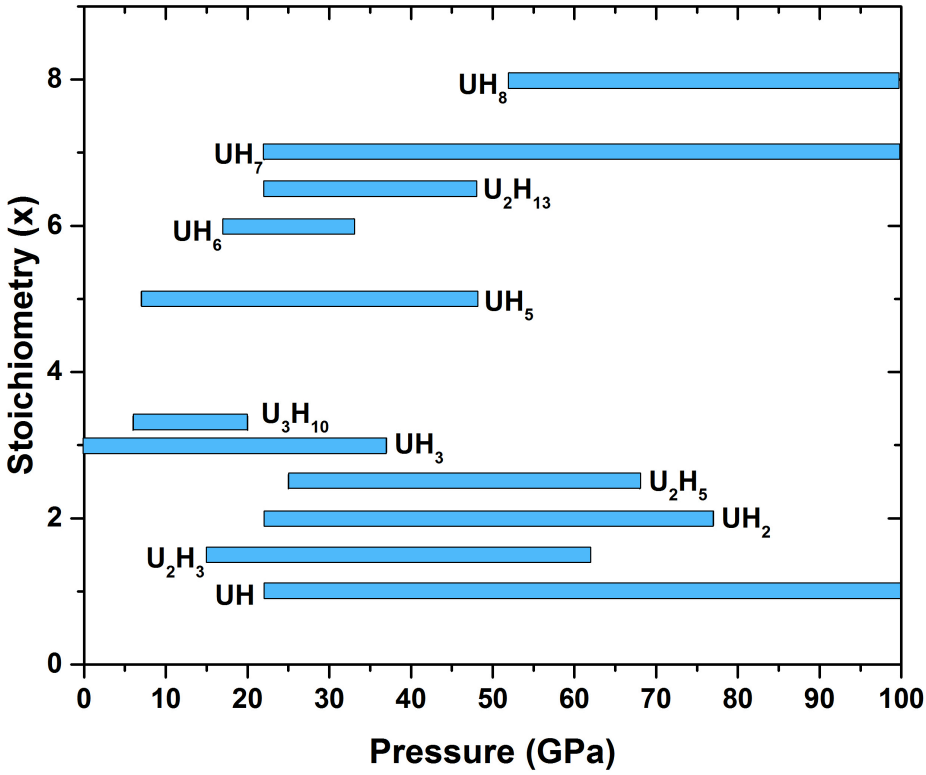

FIGURE 5.1 Domaines de stabilité des hydrures du système U-H, adaptés de [109].

Au regard de ces résultats, deux points importants peuvent être notés. Tout d'abord, la richesse du diagramme de phase du système U-H interpelle. En effet, la quasi-totalité des stœchiométries entre UH et UH_9 sont prédites comme étant stables pour un certain domaine de pression. Pour la plupart des hydrures, beaucoup de stœchiométries sont considérées comme étant instables, après avoir tracé l'enveloppe convexe du système correspondant. Prenons par exemple le cas du calcium : les stœchiométries CaH_7, CaH_8, CaH_9 n'apparaissent jamais comme stables [208], et il en va ainsi pour de nombreux hydrures. Ensuite, il faut également remarquer la stabilité de UH_8 dès 52 GPa. À cette même pression, l'hydrure de plus haute stœchiométrie dans le système Cr-H est CrH_2 et on ne trouve dans le système Pd-H que le monohydrure PdH [59, 225]. Dans le système La-H, récent objet de tous les intérêts [46, 186], LaH_8 n'est stable qu'à partir de 200 GPa [122]. Le système U-H apparaît donc comme un cas particulier particulièrement intéressant, puisqu'il offrirait la possibilité de synthétiser des hydrures riches en hydrogène à des pressions raisonnables. Cette étude théorique a ensuite

été confirmée par de nouveaux calculs *ab initio* [212], prédisant la stabilité de $Fm\bar{3}m$-UH_8 sous le megabar.

Les propriétés de supraconductivité de ces hydrures ont également été étudiées, en utilisant l'équation de McMillan modifiée par Allen-Dynes [4]. Les températures critiques calculées pour UH_7 et UH_8 sont d'environ 60 K et 50 K respectivement. Ces températures, bien que communes au regard des propriétés d'hydrures tels que CaH_6 ou YH_6 [85, 208], n'en restent pas moins supérieures aux standards établis par les supraconducteurs conventionnels. Si elles demeurent donc intéressantes du point de vue fondamental, elles le sont également du point de vue appliqué puisque les pressions de synthèse des hydrures d'uranium sont beaucoup plus accessibles que la norme.

Enfin, cette étude prédit la métastabilité des composés UH_7 et UH_8 à pression ambiante. Si vérifiée, cette caractéristique serait d'une importance capitale. En effet, si la supraconductivité à température ambiante est en passe d'être atteinte, les pressions de synthèse de ces composés sont un obstacle certain à l'énorme potentiel des super-hydrures comme supraconducteurs technologiquement viables. La découverte d'un hydrure supraconducteur métastable, et la compréhension de cette propriété, seraient donc une avancée considérable dans la conception de nouveaux matériaux supraconducteurs.

Des résultats expérimentaux sont également présentés dans cet article [109]. Toutefois, leur qualité nous a conduit à mener une étude indépendante du système U-H. Les diagrammes de diffraction présentés sont toujours issus d'un mélange complexe de phases, rendant ainsi leur interprétation difficile et sujette à caution. L'hydrure UH_5 aurait donc été synthétisé, dans un mélange avec les phases UH_3 et UH_7, avec une structure différente de celle prédite par les calculs. Seules des considérations volumiques permettent l'attribution de ces réflexions à UH_5, qui pourraient tout aussi bien être expliquées par la présence d'oxyde d'uranium UO_2, de volume équivalent et possédant la structure adéquate ($Fm\bar{3}m$) [81]. Par ailleurs, un hydrure de stœchiométrie intermédiaire $8+\delta$, non prédit par les calculs, aurait été observé, toujours sur la base de considérations volumiques.

Motivés par ces prédictions théoriques prometteuses et par des résultats expérimentaux paraissant pouvoir être grandement améliorés, nous avons donc mené une étude du système U-H jusqu'à 100 GPa à travers trois expériences différentes. Un protocole expérimental a pu être éprouvé sur d'autres synthèses [137, 163] et le diagramme qu'il permettrait d'obtenir, basé sur les prédictions *ab initio*, est présenté sur la figure 5.2. L'hydrogène étant en excès, une

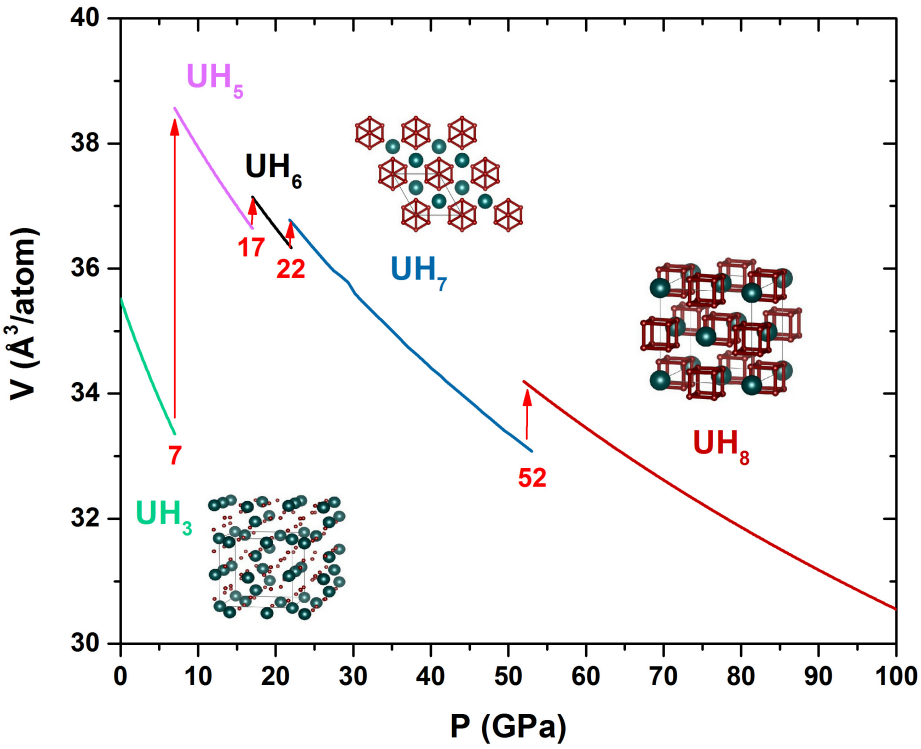

FIGURE 5.2 Équations d'état des hydrures devant être synthétisés avec notre protocole expérimental, d'après les prédictions *ab initio* issues de [109]. Le chauffage laser est représenté par des flèches rouges.

réaction initiée par chauffage laser permet systématiquement de synthétiser l'hydrure stable de plus haute stœchiométrie, la réaction étant déplacée dans le sens d'une consommation totale de l'échantillon. Ces trois expériences, dont les résultats sont présentés en détails dans l'article ci-après, ont été pensées pour vérifier plusieurs des propriétés prédites par l'étude *ab initio*, ainsi que les résultats expérimentaux les complétant :

— la structure prédite pour UH_7 et UH_8

— les domaines de stabilité de ces hydrures

— l'existence de UH_5 et en particulier la confirmation de sa structure

— l'existence d'un hydrure de stœchiométrie intermédiaire "$UH_{8+\delta}$"

— la métastabilité de ces composés

Si nous avons pu synthétiser avec succès les hydrures UH_7 et UH_8, leurs domaines de stabilité apparaissent sous-estimés. La structure prédite pour chacun de ces hydrures est toutefois correcte, confirmant une nouvelle fois l'excellente prédictibilité de l'algorithme USPEX. Ni UH_5 ni $UH_{8+\delta}$ n'ont été observés, et l'on peut à nouveau insister sur l'importance de la maîtrise du ratio métal:H dans la cavité expérimentale, afin de n'obtenir que des phases pures après chauffage laser, facilitant ainsi l'interprétation des données. Bien que métastable en pression, aucun des hydrures n'a pu être ramené à pression ambiante. Ce résultat ne vient pas pour autant contredire les prédictions *ab initio*, tant le phénomène de métastabilité est soumis à de nombreux paramètres, et notamment la dynamique de décompression. Nous avons également observé la possible formation d'un hydrure de stœchiométrie intermédiaire, U_2H_{15}. Enfin, la mesure du volume par atomes d'hydrogène dans UH_7 et UH_8 permet de faire une analogie avec l'hydrogène atomique : dans le système U-H, les atomes d'hydrogène occupent le même volume que dans le composé H pur, et ce pour une pression inférieure à 100 GPa. Cette découverte devrait permettre de caractériser expérimentalement certaines propriétés physiques propres à l'hydrogène atomique (fusion, superfluidité, superconductivité et métallicité dans l'état liquide... [10]) pour des pressions facilement accessibles.

5.2 Article

Dans cet article est présentée la synthèse des hydrures UH_7 et UH_8, issus de la réaction de U et H_2 initiée par chauffage laser. Trois études par diffraction des rayons X ont permis de mesurer les équations d'état de ces composés jusqu'à 100 GPa, ainsi que leurs domaines de stabilité et métastabilité. La découverte de U_2H_{15} est également discutée, ainsi que la possible analogie expérimentale avec l'hydrogène atomique constatée dans ce système.

Synthesis of Pure Uranium Polyhydrides up to 100 GPa: Structure and Stability Domains

Bastien Guigue
LPEM, ESPCI Paris, PSL Research University, CNRS, Sorbonne Université, 75005 Paris, France and CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

Paul Loubeyre*
CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France
(Dated: July 10, 2019)

UH_7 and UH_8 polyhydrides were successfully synthesized in the megabar range, from the direct reaction of U and H elements. Using laser-heating, we were able to synthesize pure phases, which allowed us to unambiguously determine their crystal structure, equations of state and stability domains. The crystal structures of these hydrides are in perfect agreement with *ab initio* predictions, although their stability domains are slightly different from the one predicted. Though metastability was proposed for both of these super-hydrides, we did not succeed in retrieving them at ambient conditions, as they spontaneously transform to the lower stoichiometry hydride UH_3 upon pressure release. Besides, the measurement of the volume per H atoms in both UH_7 and UH_8 seems to indicate that a new hydride was formed, with an intermediate stoichiometry U_2H_{15}, not predicted by *ab initio* calculations. The existence of such intermediate stoichiometry could explained the volumic discrepancies observed in the La-H system. Eventually, a strong analogy with atomic hydrogen was found, below pressures as accessible as 100 GPa, which opens new perspectives to experimentally study the physical properties of this unique system.

INTRODUCTION

Compounds now known as "super-hydrides" are gaining a great amount of interest, particularly due to recent experiments discovering high critical temperature (T_C) phenomena in compressed H_2S in 2015 [1] and more recently in LaH_{10} [2, 3]. The later one is believed to be a superconductor at temperatures as high as 260 K, and the old dream of room-temperature superconductivity might have just been realized. However, the static pressure required is of about 200 GPa, making this discovery useful only from fundamental considerations, as it helps pushing forward our understanding of the high-T_C mechanism occurring in super-hydrides. Nonetheless, it is now urgent to broaden the already existing zoology of successfully synthesized hydrides [4], to determine their stability domains and to characterize their superconducting properties, in order to guide *ab initio* calculations on their way to design new materials with high-T_C superconducting properties at low pressures. Uranium hydrides recently were recently subjected to works, predicting high stoichiometries (up to UH_8) at relatively low pressures (below 100 GPa) [5, 6]. The predicted hydrides in this pressure range are numerous, namely UH, U_2H_3, UH_2, U_2H_5, UH_3, U_3H_{10}, UH_4, UH_5, UH_6, U_2H_{13}, UH_7 and eventually UH_8. Two of these hydrides were the objects of superconductivity calculations. Using the McMillan equation modified by Allen-Dynes [7], they found T_C's in the 50 - 60 K range for UH_7 and 30 - 50 K for UH_8. Though not as impressive as room-temperature superconductivity, these T_C's are way above BCS theory standards and deserve some interest, as they could be reached below 100 GPa. Moreover, these two hydrides are predicted metastable down to 0 GPa, meaning that one could retrieve high stoichiometry superconducting hydrides at ambient conditions for the first time. From the experimental point of view, it is already well-known that uranium reacts spontaneously with hydrogen at ambient conditions to form UH_3 [8]. Two phases have been uncovered (α- and β-), although the α phase remains elusive [9]. In the work of Kruglov *et al.*, they present experimental data to back their *ab initio* calculations. These results are, however, difficult to interpret. First, the x-ray diffraction (XRD) patterns presented are always the result of multiple phases, which is a clue of a poor U:H ratio in the experimental cavity. It is thus trickier to correctly interpret XRD diagrams and undoubtedly determine stability domains. Within the phases supposedly uncovered, $UH_{8+\delta}$ appears to be spurious. Though *ab initio* calculations predict the UH_9 stoichiometry to be stable from 280 GPa on only, the authors claim the discovery of the $UH_{8+\delta}$ phase, an intermediate stoichiometry that they postulate from volumetric considerations and based on its experimental equilibrium pressure. This finding is either an indicator of the failure of the authors very own *ab initio* predictions or an experimental misconception ensued from a poorly-mastered synthesis protocol and XRD data misreading. Given the hot context, it thus appeared mandatory to study uranium polyhydrides with fresh eyes. Using laser-heating to initiate chemical reactions between UH_x and H_2 and to trigger phase transitions, we studied a uranium sample embodied in H_2 in excess up to 100 GPa. Doing so, we were able to synthesize pure phases of the stable hydrides with the

highest stoichiometries within the U-H system. We successfully synthesized β-UH_3, $P6_3/mmc$-UH_7 and $Fm\bar{3}m$-UH_8. Though the transition pressures differ from the ones predicted by calculations [5], our results proved the structural predictions to be accurate. We can also confirm without doubt that UH_8 is the highest stoichiometry stable in this pressure range. Unfortunately, two recovery attempts failed at proving the supposed metastability of these hydrides down to ambient conditions. Eventually, an hydride with intermediate stoichiometry U_2H_{15} might have been synthesized around 80 GPa. The measured volume per H atoms in UH_x hydrides is in perfect agreement with the one calculated for atomic hydrogen at similar pressures ($<$ 100 GPa) and the U-H system appears to be a textbook case to study the physical properties of atomic hydrogen at easily accessible pressures.

METHODS

The samples were prepared following a well-mastered protocol, already used in our laboratory to successfully synthesize hydrides from simple elements [10–12]. Uranium samples were loaded in a diamond anvil cell (DAC) in a glove-box under Argon atmosphere, to prevent oxidation and the formation of UO_2. The surface layer of a bulk uranium piece was first scrubbed using a diamond file. Once perfectly clean, pieces of pure uranium were removed and used as stock. A sample of about 10 μm was then selected and placed in the experimental cavity. The cavity was then sealed, and re-opened only when under H_2 atmosphere. H_2 was loaded at 1400 bars. 200 μm thick Rhenium gaskets were used, with a gold coating of about 700 Å to prevent the loss of hydrogen by diffusion. Diamonds culets of 300 μm and 100 μm were used in run 1/2 and run 3 respectively, as shown on Fig. 1. Pressure was measured using the equation of state of a small gold marble [13]. The uncertainty in pressure is of about 2%, and in volume of about ± 0.1 Å^3/atom. The topology of our experimental cavity can be seen on Fig. 1. The sample is well surrounded by H_2, and molar quantities calculations confirm the H_2 excess. To check for possible phase transitions to more stable structures or hydrides with higher stoichiometries, YAG laser heating was used at several pressures as shown on Fig. 1. The temperature reached during such process is at least 1300 K (lower thermoemission visible through the camera setup used). 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 [14], the FULLPROF software suite [15] and the XRDA suite [16].

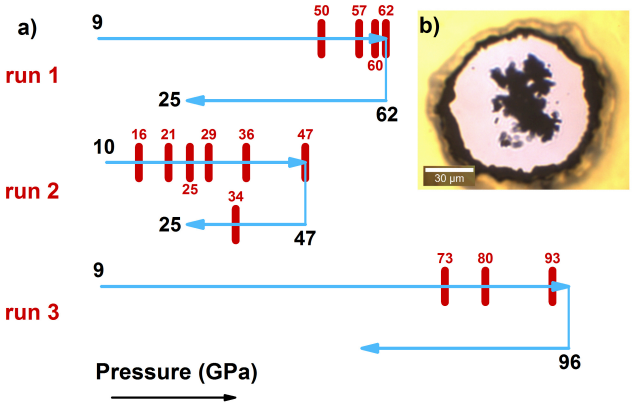

FIG. 1. (a) Picture of the sample. A piece of pure Uranium is surrounded by H_2 in excess. The rhenium gasket has a gold coating of 700 Å to prevent H_2 diffusion. A gold marble is used as a pressure gauge. (b) Pressure-temperature synthetic pathways for run 1, run 2 and run 3. The red bars mark the laser-heating processes (above 1300 K), and the arrows point the pressure change direction.

RESULTS

In both runs, the uranium sample reacted with H_2 at ambient conditions in the gas loading machine. The volume increased dramatically and one could see the random-direction crystallization process, as shown on Fig. 1. From 10 μm, the size of the sample reached about 40 μm. XRD allowed us to identify this phase as β-UH_3, which crystallizes in the $Pm\bar{3}n$ cubic symmetry, with H_2 molecules in the tetrahedral (T) sites. In run 1, UH_3 remained the only phase up to 50 GPa. Laser-heating at 50 GPa produced a bright thermoemission, and the sample transformed to a new phase. Though in the predicted stability domain of UH_8, this new phase proved to be pure UH_7 as shown on Fig. 2a. The $P6_3/mmc$ predicted space groupe [5] perfectly fits our data ($\chi^2 = 0.8814$). At 55 GPa, we find the cell parameters $a = 3.749(6)$ and $c = 5.473(2)$. Further increasing pressure, we reproduced the laser-heating processes at 57, 60 and 62 GPa. Each time, a bright thermoemission was observed, indicating a good coupling of the YAG wavelength with our sample. However, we did not witness any other transformation and the UH_7 hydride phase remained pure. At 62 GPa, we released the pressure down to 25 GPa. The sample transformed spontaneously around 35 GPa back to the β-UH_3 phase previously observed.

In run 2, multiple laser-heating processes allowed us to check UH_3 stability up to 36 GPa. The sample was indeed heated at 16, 21.5, 25.5 and 29 GPa without any change in the crystal structure. At 36 GPa, laser-heating above 1300 K transformed the sample to UH_7. Only half of the sample was heated in order to observe the spontaneous disappearance of UH_3. It occurred at 46 GPa,

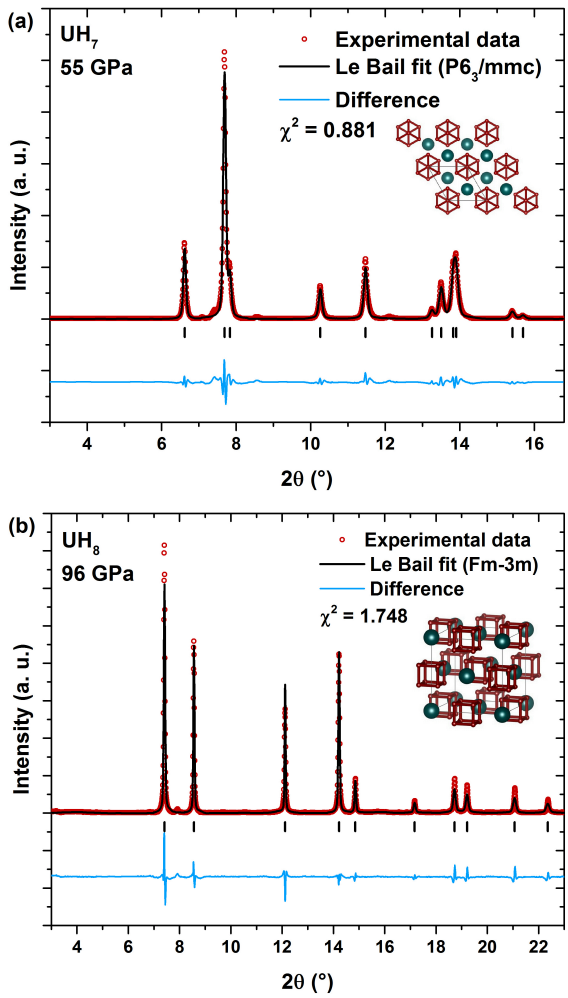

FIG. 2. (a) XRD pattern obtained at 55 GPa, fitted with the $P6_3/mmc$ space group with $a = 3.749(6)$ and $c = 5.473(2)$ ($\chi^2 = 0.8814$). (b) XRD pattern obtained at 96 GPa, fitted with the $Fm\bar{3}m$ space group with $a = 5.008(9)$ ($\chi^2 = 1.748$).

where all the sample transformed to UH_7. We laser-heated the sample at 47 GPa to help completing the transition, and then released the pressure. At 34 GPa, we witnessed the appearance of UH_3 Bragg reflections. Laser-heating the sample caused the diamonds failure, and the pressure dropped to 22.5 GPa. At this pressure, UH_3 is the only hydride we could observe.

In run 3, UH_7 spontaneously appeared at 55 GPa together with UH_3. A first laser-heating process transformed the sample in pure UH_7, while a second one at 80.5 did not have any effect. At 93 GPa, laser-heating transformed the sample into a new phase, identified as pure $Fm\bar{3}m$-UH_8. As shown on Fig. 2b a Le Bail fit with the $Fm\bar{3}m$ space-group reproduces our data ($\chi^2 = 1.748$) at 96 GPa, with with $a = 5.008(9)$. At 96 GPa, we released the pressure, and UH_8 remained visible down to 57.5 GPa (with UH_7 progressively appearing). Due to mechanical stress and frictions, the pressure then jumped to 5 GPa, where UH_3 only could be seen.

DISCUSSION

Our results are in very good agreement with *ab initio* calculations [5]. The structures predicted for both UH_7 and UH_8, $P6_3/mmc$ and $Fm\bar{3}m$ respectively, perfectly fit our data. These structures are represented on Fig. 2, with the Wyckoff positions taken from Kruglov's work [5].

The analysis of the XRD patterns obtained through the three runs previously described allowed us to measure the equations of state (EOS) of these hydrides, presented on Fig. 3a. The EOS for UH_3 and UH_7 are in good agreement with the experimental findings of Kruglov *et al.*. However, we find a lower volume phase for UH_8, more coherent with a U:H 1:8 stoichiometry. The so-called $UH_{8+\delta}$ phase did not appeared in any of our runs, even using laser-heating at high temperature (above 1300 K). The fact that this intermediate stoichiometry is deduced from complex multi-phased XRD patterns makes us think that the authors perhaps misread their data, and wishfully attributed fcc Bragg reflections to an Uranium polyhydrides. This is also the case for UH_5, that we did not observe. As a matter of fact, the authors attribute fcc Bragg reflections to UH_5 - mixed with UH_3. UO_2, that could be easily present through sample contamination, also crystallizes in the $Fm\bar{3}m$ symmetry, with a similar volume than that of UH_5 [17].

The stability domains of UH_3, UH_7 and UH_8, shown on Fig. 3, could be deduced from the experimental synthetic pathways we followed. UH_3 remains stable up to 46 GPa, and is most likely metastable between 46 and 55 GPa. Equilibrium pressures of both UH_7 and UH_8 were underestimated by *ab initio* calculations. For UH_7, an equilibrium pressure of 22 GPa is proposed, while we experimentally find 37 GPa to be the transition pressure of this hydride. For UH_8, the error is larger, since the predicted equilibrium pressure is 52 GPa, and it was synthesized at 90 GPa only. Such discrepancy between *ab initio* predictions and experimental results are commonplace, and could be explained by temperature effects. Indeed, we performed our experiments at 300 K, though calculations are seemingly performed at 0 K. The possible spontaneous synthesis of an hydride with an intermediate stoichiometry U_2H_{15} at 80 GPa when compressing UH_7 makes us consider it as metastable above 80 GPa. Pressure release cycles allowed us to verify the predicted metastability upon decompression of uranium hydrides. Unfortunately, in our three runs, samples spontaneously transformed back to UH_3 upon pressure release. UH_7 turned out to be metastable down to 34 GPa, while UH_8 could be retrieved to 57 GPa only. Nonetheless, to release pressure in a DAC that has been heated several times is

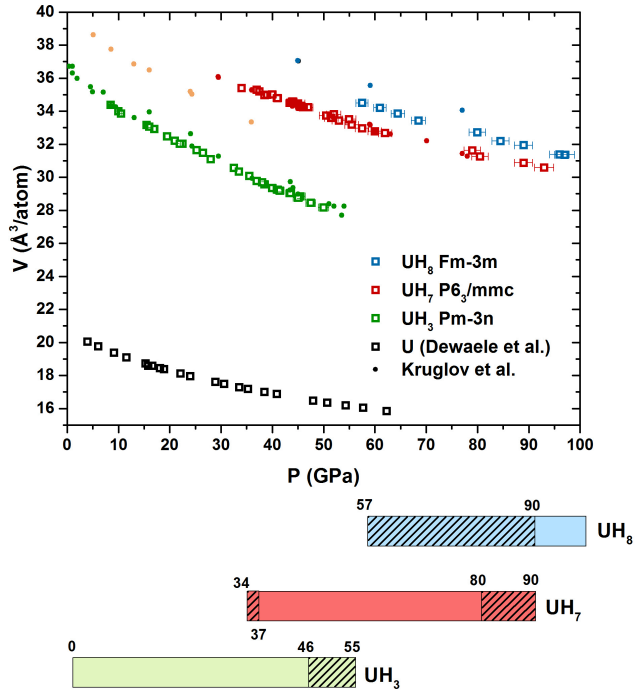

FIG. 3. (up) Equations of state (EOS) measured for UH_3 (green squares), UH_7 (red squares) and UH_8 (blue squares). Our data is plotted together with the EOS of pure uranium from ref. [18], and data from ref. [5] for UH_x hydrides: UH_3 (green circles), UH_5 (yellow circles), UH_7 (ref circles) and $UH_{8+\delta}$ (blue circles). Error bars are 2% in pressure and ± 0.1 Å^3/atom in volume. (down) Stability and metastability pressure domains as deduced from our experiments. Plain colors represent stability domains, dashed colors metastability domains.

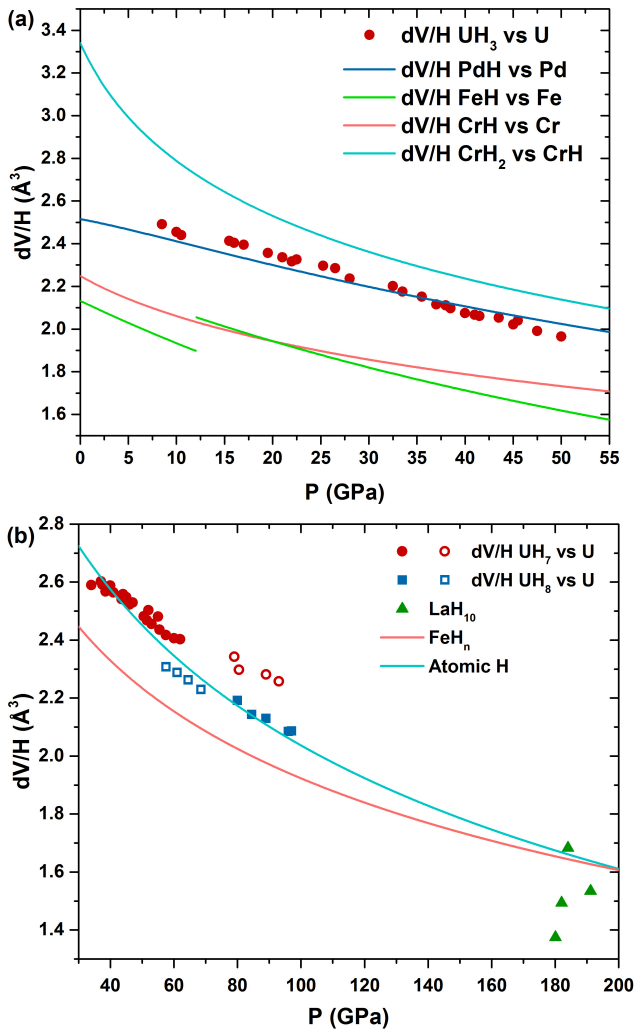

FIG. 4. (a) Volume per H atoms in $Pm\bar{3}n$-UH_3 as a function of pressure (red dots). Experimental data is plotted together with data from ref. [11] for CrH_2 (light blue line) and CrH (red line), from ref. [12] for FeH (green) and PdH (unpublished, blue). (b) Volume per H atoms in $P6_3/mmc$-UH_7 (blue squares) and $Fm\bar{3}m$-UH_8 (red circles). Plain and open symbols represent stable and metastable compounds respectively. Experimental data is plotted together with data for LaH_{10} (green triangles), FeH_n (red line), and atomic hydrogen (blue line) from ref. [3, 20].

a tricky process: pressure drops abruptly instead of decreasing smoothly, due to mechanical frictions, which is not adequate to properly study metastability (which is a phenomenon that strongly depends on dynamics [19]).

The volume per H atoms can be easily deduced from the measurement of the EOS, as one need to subtract the data obtained for pure uranium (from [18]) to the data obtained for UH_x, and to divide it by the number of H atoms x. Doing so, we obtain the evolution of the volume per H atoms as a function of pressure as presented on Fig. 3. Such data is of prime importance as dV/H is a quantity that follows a general trend among hydrides [21] and its computation gives insight on the diffusion mechanism of hydrogen in polyhydrides.

UH_3 is an interstitial hydride, crystallizing in a cubic symmetry. In Fig. 4a, data for UH_3 is plotted together with data for the CrH and CrH_2 hydrides [11], PdH (non published) and FeH [12]. They are all interstitial hydrides, and one can see that the volume per H atoms is similar. PdH is also cubic (with the filling of the octahedral (O) sites) and dV/H for PdH is in perfect agreement with UH_3 (the volume difference between (T) and (O) is within the measurement uncertainty). CrH and FeH, both hexagonal interstitial hydrides, have a lower dV/H, and both follow the same trend. Our data for UH_3 is in perfect agreement with this model, with the volume per H atoms ranging between 2.6 Å and 2.0 Å in the pressure domain explored.

For UH_7 and UH_8 we find similar values, ranging between 2.6 Å^3 at 35 GPa and 2.1 Å^3 at 100 GPa, as shown on Fig. 4b. It compares well with the volume per H atoms in FeH_n compounds [20], and is in perfect agree-

ment with the volume per H atoms found in atomic hydrogen [20]. Interestingly, one can see two trends around 80 GPa, for both UH_7 and UH_8 hydrides. Above 80 GPa, the volume per H atoms in UH_7 is higher than in atomic H, while in UH_8 it is in perfect agreement. Below 80 GPa, it is the contrary, and UH_8 points fall lower than the expected volume. As a matter of fact, UH_7 and UH_8 curves should be merged, and this discrepancy around 80 GPa could be a clue of the formation of an intermediate hydride such as U_2H_{15}. Indeed, upon compression, if UH_7 transforms to an intermediate stoichiometry while keeping the same structure, it would result in an abnormal increase of the apparent volume per H atoms. Similarly, upon decompression, UH_8 releasing H atoms to form an intermediate hydride would result in a decrease of the apparent volume per H atoms. Data points for the La-H system [3] are also shown on Fig. 4b. From the existence of this new U_2H_{15} phase, an analogy can be drawn with the recent findings concerning the stoichiometry of the superconducting LaH_{10} phase. The volume per H atoms measured for LaH_{10} is lower than in atomic H, while at such high pressure and with such a high stoichiometry both should be in perfect agreement. This peculiar fact could thus be explained by the formation of another hydride, with a similar structure than LaH_{10} but a lower H:La ratio. The U-H system on the other hand appears to be an ideal textbook case to study atomic hydrogen at low and accessible pressures (< 100 GPa). The volume per H atoms matches perfectly the one calculated for atomic H. Furthermore, from the masses' ratio between uranium and hydrogen, one can make a Born-Oppenheimer-like approximation, just like in the Pb-H system [22]. Uranium and hydrogen phonons' spectra are indeed entirely decorrelated, and from a vibrational point of view hydrogen atoms behave as if they were in pure atomic H. Together with the similarities for the occupied volume, these two analogies between the U-H system and atomic H are promising clues that the U-H system could serve as a way to study the physical properties (liquid metallicity, superconductivity, superfluidity, fusion...) of atomic hydrogen at much lower pressures than the one needed to metallize H_2 [23].

CONCLUSION

Uranium polyhydrides were successfully synthesized up to 100 GPa, and their structure was determined using XRD. Our results emphasize the importance of the sample topology, with H_2 in excess, in order to synthesize pure phases using laser-heating. With this method, we unambiguously discovered the UH_8 hydride, and did not observe any intermediate stoichiometry between $x = 8$ and $x = 9$ as claimed in another work. However, we might have synthesize an intermediate stoichiometry between UH_7 and UH_8 at 80 GPa, regarding the behavior of the volume per H atoms in both hydrides with respect to pressure. The existence of such hydride could explained the volumic discrepancies measured in the La-H system. The structures of UH_7 and UH_8 were correctly predicted by *ab initio* calculations, and are a new evidence of the USPEX algorithm performance. However, transition pressures were somehow underestimated, and we did not witness the predicted metastability down to ambient pressure, as UH_3 spontaneously appears around 30 GPa with pressure release. Resistivity and magnetic characterizations of these hydrides are now mandatory to fully check the *ab initio* predictability, and are ongoing. Eventually, the U-H system appears to be an ideal textbook case to study the properties of atomic hydrogen at experimentally accessible pressures. The similar volume occupied per H atoms in both systems, and the fact that uranium atoms are so heavy that the phonons' spectra might be fully decorralated make the hydrogen lattice dissolved in uranium a perfect experimental analogy of atomic hydrogen.

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] A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, Nature **525**, 73 (2015).
[2] A. P. Drozdov, P. P. Kong, V. S. Minkov, S. P. Besedin, M. A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. F. Balakirev, D. E. Graf, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, D. A. Knyazev, M. Tkacz, and M. I. Eremets, Nature **569**, 528 (2019).
[3] M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin, and R. J. Hemley, Phys. Rev. Lett. **122**, 027001 (2019).
[4] J. A. Flores-Livas, L. Boeri, A. Sanna, G. Profeta, R. Arita, and M. Eremets, arXiv e-prints , arXiv:1905.06693 (2019), arXiv:1905.06693.
[5] I. A. Kruglov, A. G. Kvashnin, A. F. Goncharov, A. R. Oganov, S. S. Lobanov, N. Holtgrewe, S. Jiang, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, and A. V. Yanilkin, Science Advances **4** (2018), 10.1126/sciadv.aat9776.
[6] X. Wang, M. Li, F. Zheng, and P. Zhang, Physics Letters A **382**, 2959 (2018).
[7] P. B. Allen and R. C. Dynes, Phys. Rev. B **12**, 905 (1975).
[8] I. Halevy, S. Salhov, S. Zalkind, M. Brill, and I. Yaar, Journal of Alloys and Compounds **370**, 59 (2004).
[9] I. Tkach, M. Paukov, D. Drozdenko, M. Cieslar, B. Vondráciková, Z. Matej, D. Kriegner, A. V. Andreev,

N.-T. H. Kim-Ngan, I. Turek, M. Divis, and L. Havela, Phys. Rev. B **91**, 115116 (2015).

[10] B. Guigue, A. Marizy, and P. Loubeyre, Phys. Rev. B **95**, 020104 (2017).

[11] A. Marizy, G. Geneste, P. Loubeyre, B. Guigue, and G. Garbarino, Phys. Rev. B **97**, 184103 (2018).

[12] C. M. Pépin, A. Dewaele, G. Geneste, P. Loubeyre, and M. Mezouar, Phys. Rev. Lett. **113**, 265504 (2014).

[13] K. Takemura and A. Dewaele, Phys. Rev. B **78**, 104119 (2008).

[14] C. Prescher and V. B. Prakapenka, High Pressure Research **35**, 223 (2015).

[15] T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal, in *Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)* (2000).

[16] S. Desgreniers and K. Lagarec, J. App. Cryst. **27**, 432 (1994).

[17] L. Gréaux, S.and Gautron, D. Andrault, N. Bolfan-Casanova, N. Guignot, and J. Haines, Am. Min. **93**, 1090 (2008).

[18] A. Dewaele, J. Bouchet, F. Occelli, M. Hanfland, and G. Garbarino, Phys. Rev. B **88**, 134202 (2013).

[19] B. J. V., L. J. Parker, and D. C. Nesting, Journal of Solid State Chemistry **117**, 229 (1995).

[20] C. M. Pépin, A. Dewaele, G. Geneste, P. Loubeyre, and M. Mezouar, Phys. Rev. Lett. **113**, 265504 (2014).

[21] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties*, 2nd ed. (Springer, Berlin, 2005).

[22] P. Zaleski-Ejgierd, R. Hoffmann, and N. W. Ashcroft, Physical Review Letters **107**, 037002 (2011).

[23] J. M. McMahon and D. M. Ceperley, Phys. Rev. B **84**, 144515 (2011).

Chapitre 6

PbH_4 : un analogue vibrationnel de l'hydrogène ?

6.1 Introduction

Le système plomb-hydrogène constitue un cas assez particulier. Le plomb fait partie du groupe 14 de la classification périodique des éléments, avec le carbone, le silicium, le germanium et l'étain. Ces éléments forment des hydrures de type AH_4, leur pression de métallisation diminuant lorsque le numéro atomique augmente. Ainsi, PbH_4 est l'hydrure possédant la plus basse pression de métallisation de cette famille : il est prédit métallique à pression ambiante [226], à l'inverse de CH_4 qui lui conserve ses propriétés isolantes [139]. PbH_4 reste néanmoins une molécule qui a longtemps échappé à toute observation expérimentale. Dans les années 1920, plusieurs études tentent sans succès sa synthèse, sur le modèle des autres hydrures quaternaires du même groupe [158, 159]. En 1974, sa structure moléculaire et sa stabilité sont calculées [38, 170] mais il faudra attendre 1998 pour voir sa première synthèse expérimentale [107]. PbH_4 est alors obtenu dans une matrice gazeuse d'argon à basse température (200 K), et une seconde étude publiée en 2003, réalisée à 3,5 K, affirme avoir détecté la présence des molécules PbH_4, Pb_2H_2, et Pb_2H_4 par spectroscopie d'absorption infrarouge [210].

Un parallèle peut être fait avec le système Cr-H, pour lequel des stœchiométries élevées avaient pu être synthétisées sous forme moléculaire (jusqu'à $(H_2)_2CrH_4$ [209]), mais demeurant impossible à synthétiser en phase solide au-delà du monohydrure CrH [205]. L'utilisation

de la pression a permis la stabilisation des hydrures Cr_2H_3 et CrH_2 dans le domaine des 0 – 100 GPa [137], et l'on peut donc espérer un comportement similaire pour PbH_x. Une récente étude *ab initio* a toutefois prédit l'instabilité thermodynamique d'un composé PbH_4 jusqu'à 130 GPa, avec une décomposition vers les éléments Pb et H_2 [226]. Au-delà de 130 GPa toutefois, PbH_4 deviendrait stable, et pourrait réagir avec l'hydrogène pour former notamment l'hydrure $PbH_4(H_2)_2$ [28]. Comme tous les hydrures du groupe 14, ce composé est prédit supraconducteur, avec une T_C atteignant 107 K à 230 GPa. $PbH_4(H_2)_2$ cristalliserait avec la symétrie $C2/m$, présentée sur la figure 6.1.

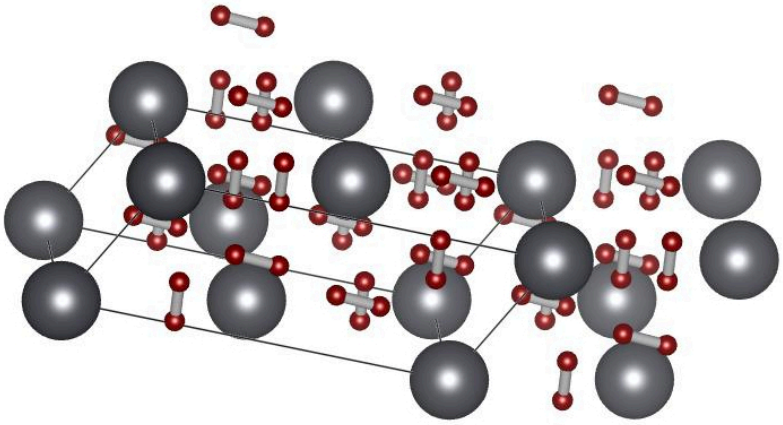

FIGURE 6.1 Représentation de $PbH_4(H_2)_2$, cristallisant avec la symétrie $C2/m$.

Si le système Pb-H n'est peut-être pas le plus intéressant du point de vue de ses propriétés de supraconductivité, il apparaît tout de même comme un système de référence dans le cadre d'une analogie expérimentale avec l'hydrogène atomique à basse pression. En effet, le ratio massique entre l'hydrogène et le plomb vaut 207:1, suffisant pour considérer PbH_4 dans le cadre d'une approximation de type Born-Oppenheimer. Ainsi, les spectres de phonons des deux éléments seraient totalement décorrélés, et deux échelles de temps différentes peuvent décrire le comportement vibrationnel du plomb et de l'hydrogène. Du point de vue des atomes d'hydrogène, les atomes de plomb apparaissent immobiles, et ne viennent pas perturber leurs oscillations. Il en découlerait des propriétés physiques propres à l'hydrogène atomique, telles que superfluidité, diffusion solide et fusion, pour une pression d'équilibre presque quatre fois inférieure à celle de l'hydrogène métallique [145]. S'il n'est pas certain que l'hydrure de plus haute stœchiométrie $PbH_4(H_2)_2$ bénéficie également de ces propriétés, de part la présence de molécules H_2 dans sa structure, explorer le diagramme de phase du système Pb-H est obligatoire, notamment afin de compléter notre connaissance des hydrures simples et des mécanismes propres à leur formation.

Nous avons donc étudié ce système dans le domaine des 0 – 140 GPa, avec chauffage laser, pour un protocole expérimental identique à celui utilisé dans les autres systèmes décrits dans ce travail. Si nous n'avons que peu dépassé la pression d'équilibre prédite pour PbH_4 (de 10 GPa), nous avons néanmoins testé la possibilité de former un hydrure de plomb à plus basse pression. En effet, les calculs *ab initio*, utilisant des algorithmes de recherche aléatoire, pourrait avoir manqué une structure stable, ou bien avoir surestimé la pression d'équilibre en ne prenant pas en compte certains phénomènes tels que l'anharmonicité [60, 61]. Par ailleurs, une analogie expérimentale avec l'hydrogène n'a de sens que si la pression nécessaire à la formation d'un tel hydrure est facilement accessible, comme ce fut le cas pour le système U-H. Les résultats de cette première exploration du système Pb-H sous pression sont résumés dans l'article suivant cette section. Conformément aux prédictions *ab initio*, nous n'avons formé aucun hydrure dans le domaine exploré, malgré l'utilisation périodique du chauffage laser. Au-dessus de 130 GPa, nous n'avons pas non plus observé d'hydruration de l'échantillon de plomb, semblant montrer que les calculs *ab initio* ont de nouveau sous-estimé la pression d'équilibre de PbH_4, comme ce fut le cas dans d'autres systèmes simples. Ainsi, malgré les propriétés uniques prédites pour cet hydrure, la pression de synthèse semblant nécessaire à sa formation le rend moins pertinent dans le cadre d'une analogie expérimentale avec l'hydrogène métallique.

6.2 Article

Cet article présente notre étude du système Pb-H jusqu'à 140 GPa. Aucun hydrure de plomb n'a pu être synthétisé dans ce domaine, bien que les calculs *ab initio* aient prédit la stabilité des composés PbH_4 et $PbH_4(H_2)_2$ dès 130 GPa.

Exploration of the Pb-H system using laser-heating: No stable PbH_x compound up to 140 GPa

Bastien Guigue
LPEM, ESPCI Paris, PSL Research University, CNRS, Sorbonne Université, 75005 Paris, France and CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

Paul Loubeyre*
CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France
(Dated: July 10, 2019)

We have explored the formation of lead hydrides, PbH_x, at high pressure. Direct reaction of Pb under pressure was expected by laser-heating a piece of Pb embedded in excess hydrogen in a diamond anvil cell. Synchrotron x-ray diffraction was used to detect structural changes and volume expansion due to H absorption in the Pb metal. A reference compression curve of Pb embedded in He was measured. No sign of formation of Pb hydride could be detected up to 140 GPa. In particular, the PbH_4 compound predicted to be stable above 130 GPa was not observed. Pb seems reluctant to absorbing hydrogen, which could be used for plating materials to resist hydrogen embrittlement.

INTRODUCTION

Recently a novel view of the chemical combination of hydrogen with metals has been first unveiled by calculations [1–3] and confirmed by experiments [4–9]. Pressure should favor hydrogen solubility in metals and in many cases changes the nature of hydrides from interstitial to compounds. Polyhydrides with non traditional stoichiolmetries should be stable and ubiquituous under pressure [10]. The search for superhydrides is now a forefront subject in high pressure research. There is a growing experimental activity to synthesize the various polyhydrides predicted. The first aim is to screen a promising class of materials to achieve ambient temperature superconductivity, and another aim is to reveal properties similar to those of metallic hydrogen. Element of the fourteenth group of the periodic table, lead is supposed to form the PbH_4 at ambient pressure. After the theoretical calculations of Desclaux and Pyykko [11, 12], it was indeed observed in 1999 at about 200 K in an argon matrix [13]. Though Pb_2H_2 and PbH_2 were also observed at 3.5 K in solid hydrogen three years later [14], these molecular compounds remain elusive, and a bulk synthesis of Pb-based hydrides is thought to be impossible at ambient conditions [15]. In the Cr-H system, a similar behavior was observed, as molecules could easily form at ambient conditions (up to $CrH_4(H_2)_2$ [16]) but with the only stability of the CrH monohydride in the solid state [17]. Pressure has been a useful tool to uncover new stoichiometries, up to CrH_2, from bulk Cr embedded in H_2 [18]. PbH_4 on the other hand is predicted to be unstable up to 132 GPa [15] . At higher pressures, it becomes stable and more hydrogen can be dissolved, with stoichiometries as high as $PbH_4(H_2)_2$ at 200 GPa [19]. The superconducting critical temperature (T_C) of this hydride reaches 100 K at 200 GPa, for $PbH_4(H_2)_2$ with the $C2/m$ symmetry. Most importantly, the Pb-H system is believed to be an ideal test bench for the properties of atomic hydrogen [15]. Indeed, the Pb:H mass ratio is 207:1, and this system combines the lighest element with one of the heaviest. A Born-Oppenheimer-like approximation can thus be made, regarding the time scales at which each element behaves: the phonons' spectra of both atoms are totally decorrelated, and hydrogen atoms can vibrate without interacting with lead atoms. Physical properties that stem from the vibrational behavior could thus be analog in PbH_4 and H, with a much lower equilibrium pressure, possibly routinely accessible by experimentalists. Regarding the context and the promises of the Pb-H system, we thus invastigated the 0 - 100 GPa pressure range to search for new Pb hydrides. Though PbH_4 is predicted to be stable above 130 GPa, an extended pressure range was probed to rule out a surestimation of the equilibrium pressure due to certain effects such as anharmonicity [20]. We periodically used laser-heating, up to 140 GPa. X-ray diffraction (XRD) allowed us to measure the cell volume of lead, and we did not observe any deviation from the equation of state (EOS) measured in helium. No hydride was found to be stable in the 0 - 140 GPa range, indicating an *ab initio* bias, and ruling out the Pb-H system as an approachable atomic H experimental analog.

METHODS

To search for possible Pb hydrides, we used a well-mastered protocol already applied in our laboratory to successfully synthesize hydrides from simple elements [18, 21]. Pb samples of about 10 μm were loaded in a diamond anvil cell (DAC). The EOS of pure Pb was measured in He, with 300 μm diamonds culets. Otherwise, we loaded gaseous H_2 at 1400 bars together with the Pb sample, with 100 μm and 70 μm diamonds culets in three different runs as shown on Fig. 1. The experimental cavity was made using 250 μm thick Re gaskets, with an Au coating

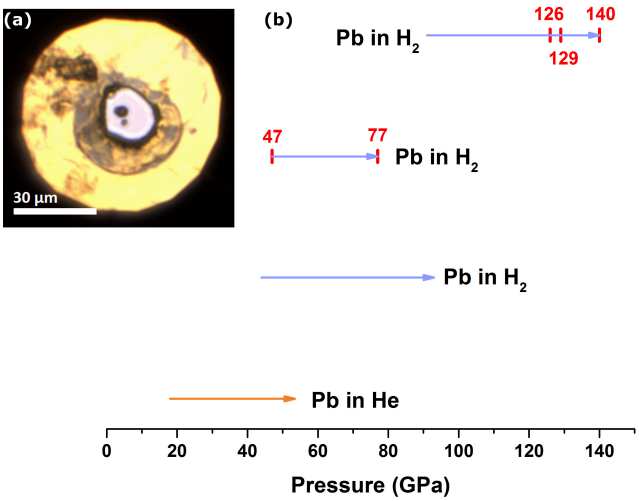

FIG. 1. (a) Picture of the sample. A piece of pure lead is surrounded by H_2 in excess. The rhenium gasket has a gold coating of 700 Å to prevent H_2 diffusion. A gold marble is used as a pressure gauge. (b) Pressure-temperature synthetic pathways for run 1, run 2 and run 3 in H_2, and run 4 in He. The red bars mark the laser-heating processes (above 1300 K).

of about 700 Å to prevent the loss of H_2 by diffusion. Pressure was measured using the EOS of a small gold marble [22]. The uncertainty in pressure is of about 2%, and in volume of about ± 0.1 Å^3/atom. The topology of our experimental cavity can be seen on Fig. 1. Pb samples were usually single cristals, as one can see from the drop-like shape of the sample. To check for possible phase transitions to more stable structures or to initiate a reaction between Pb and H_2, YAG laser-heating was used at several pressures as shown on Fig. 1. The temperature reached during such process is at least 1300 K (lower thermoemission visible through the camera setup used) and was eventually enough to melt the Pb samples. XRD data were collected at the ID27 beamline of the ESRF with a wavelength of 0.3738 Å and then analyzed using DIOPTAS [23], the FULLPROF software suite [24] and the XRDA suite [25].

RESULTS

At 20 GPa, lead undergoes a phase transition between an *fcc* symmetry and an *hcp* symmetry [26, 27]. *hcp* reflections of lead could be easily followed and indexed throughout our experiments. In the three runs with H_2 as a pressure medium, five laser-heating sequences were performed, at 47, 77, 126, 129 and 140 GPa. Except at 129 GPa, the laser-heating sequences were powerful enough to melt the lead samples, as one can see from Fig. 2. The sample becomes heavily textured, which is

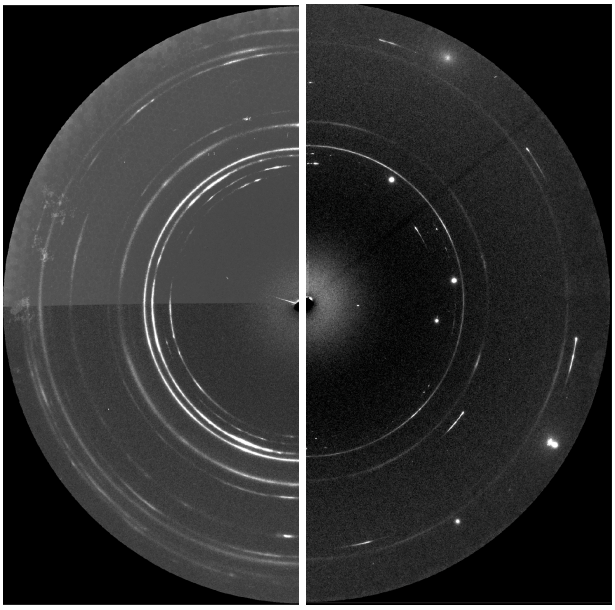

FIG. 2. Image plates obtained before (left) and after (right) laser-heating. The powder is heavily textured after the laser-heating sequence, indicating a probable melting of the sample.

an evidence of a monocrystal growth. At 140 GPa, we witnessed a transition to the *bcc* phase of lead [27, 28]. Laser-heating was hold for about two minutes, and an XRD pattern measured meanwhile at about 1300 K to check for the stability at high temperature of an hydrided phase. Unfortunately, the structure remained *bcc* with the same cell parameters.

The XRD patterns obtained before and after the laser-heating sequence at 140 GPa are shown on Fig. 3. A laser power of about 23 W was sufficient to trigger the *hcp*-to-*bcc* phase transition. Reflections from rhenium and gold can also be seen on the XRD diagrams, because of the size of the experimental cavity ($\sim$ 20 μm). The pressure increased of about 2 GPa between the two XRD measurements, seemingy due to the temperature increase in the whole DAC, and more particularly in the inflatable membrane. One can see from the image plates that after laser-heating, the sample grew into a monocrystal.

DISCUSSION

The regular measurement of XRD patterns along pressure increase allowed us to build the EOS shown on Fig. 4. The deviation from the Vinet fit (with $V_0 = 20.2(4)$ Å^3/atom, $K_0 = 44(4)$ GPa and $K_0^{'} = 5.55(20)$, in good agreement with literature [27]) for Pb+H_2 samples can be explained by the texturation of the crystal phase. Diffraction spots on the image plate are too large and the reflections on the integrated patterns are thus stretched out, with a lower indexation accuracy. Laser-heating se-

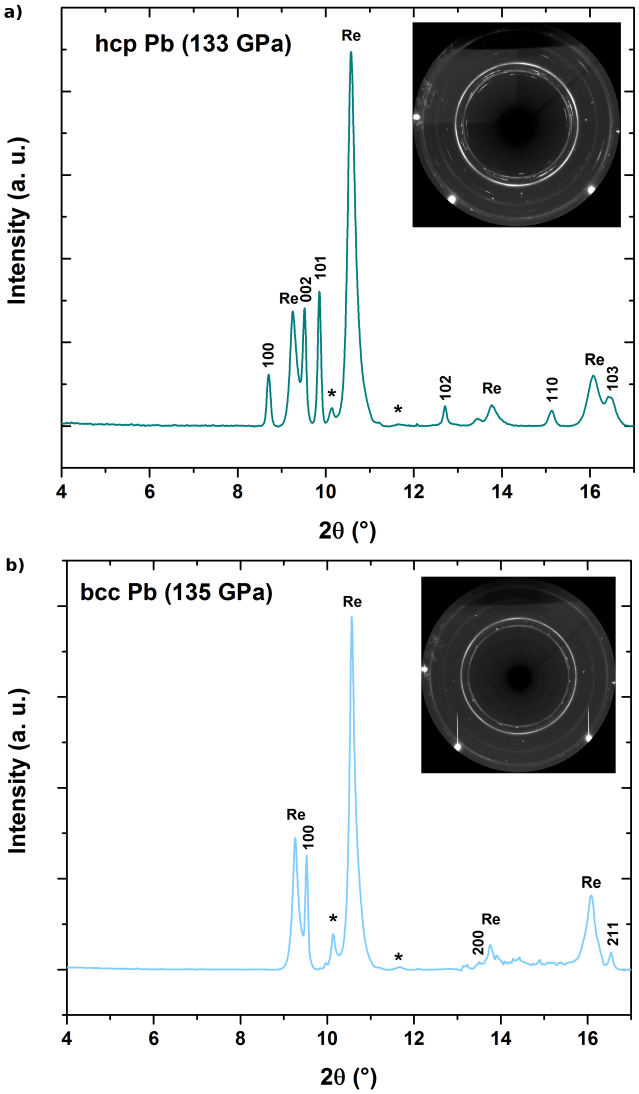

FIG. 3. (a) XRD pattern obtained at 133 GPa. Bragg reflections from the lead sample can be indexed with an *hcp* symmetry. Gold (stars) and rhenium reflections are also present due to the size of the experimental cavity. (b) XRD pattern obtained at 135 GPa after laser-heating. Bragg reflections from the lead sample can be indexed with a *bcc* symmetry. Gold (stars) and rhenium reflections are also present due to the size of the experimental cavity.

quences did not transform lead into an hydride below 130 GPa, as predicted by *ab initio* calculations [15]. To our view, it was nonetheless necessary to control the *ab initio* predictions' accuracy, as they sometimes fail to describe the hydrides' equilibrium pressures [18]. Above 132 GPa, laser-heating only helped lead transit to its *bcc* phase, but did not trigger any reaction between Pb and H_2. The PbH_4 compound should thus appear at higher pressures than the one predicted [15, 19].

The size of the experimental cavity at 140 GPa is such that an accurate XRD characterization is already uncertain. As one can see on Fig. 3, most of the signal on the image plates comes from hydrided rhenium. If higher pressures are needed to stabilize an hydrided phase of lead, one can only imagine the data analysis complexity. While the Pb-H system is thought to be a good analog of atomic hydrogen, with a similar vibrational behavior of H atoms in both systems, an equilibrium pressure above 140 GPa is an obvious impediment to an accessible path toward studying atomic hydrogen properties in Pb-H.

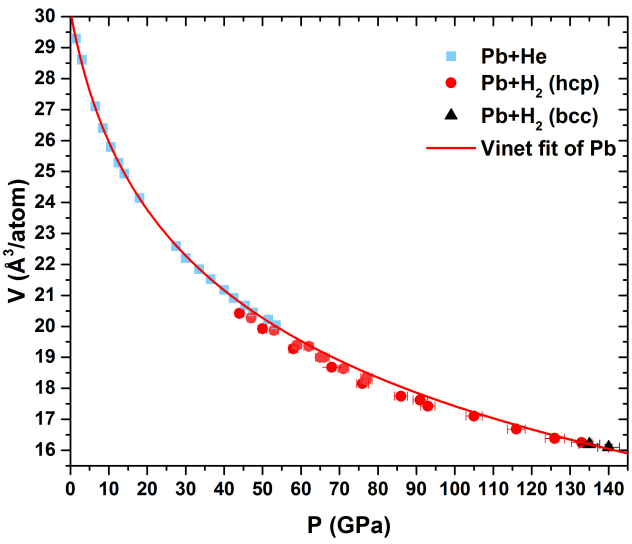

FIG. 4. EOS of pure lead (blue squares) obtained in helium together with the data obtained in H_2, and indexed with an *hcp* symmetry (red dots) and a *bss* symmetry (black triangles). The data obtained in helium was fit with a Vinet function (red line), with $V_0 = 20.2(4)$ Å^3/atom, $K_0 = 44(4)$ GPa and $K_0' = 5.55(20)$.

CONCLUSION

Pb samples were compressed in H_2 up to 140 GPa. Using laser-heating, we probed the feasibility of synthesizing new Pb hydrides in this pressure range. Though *ab initio* predicted the PbH_4 compound to become stable at 132 GPa, we did not observe any diffusion of H_2 in the Pb crystal structure, as we found a perfect agreement of the XRD data collected for Pb-H with the one obtained in He. Nonetheless, the fact that Pb does not form any hydride remains of interest within the perspective of building an experimental database, and to guide *ab initio* calculations towards greater accuracy and predictability. An interesting development would be to study a Pb-based ternary hydride, such as Pb-Li-H, in order to check for a possible hydridation at lower pressures. Eventually, as an experimental analog to atomic hydrogen, it is nonetheless clear that the Pb-H system, though holding great theoretical promises, is not viable.

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] H. Liu, I. I. Naumov, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft, and R. J. Hemley, Proceedings of the National Academy of Sciences **114**, 6990 (2017).
[2] Y. Xie, Q. Li, A. Oganov, and H. Wang, Acta crystallographica. Section C, Structural chemistry **70**, 104 (2014).
[3] H. Wang, J. S. Tse, K. Tanaka, T. Iitaka, and Y. Ma, Proceedings of the National Academy of Sciences **109**, 6463 (2012).
[4] C. Pépin, P. Loubeyre, F. Occelli, and P. Dumas, Proceedings of the National Academy of Sciences **112**, 7673 (2015).
[5] V. V. Struzhkin, D. Y. Kim, E. Stavrou, T. Muramatsu, H.-K. Mao, C. J. Pickard, R. J. Needs, V. B. Prakapenka, and A. F. Goncharov, Nature Communications (2016).
[6] C. M. Pepin, G. Geneste, A. Dewaele, M. Mezouar, and P. Loubeyre, Science **357**, 382 (2017).
[7] A. P. Drozdov, P. P. Kong, V. S. Minkov, S. P. Besedin, M. A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. F. Balakirev, D. E. Graf, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, D. A. Knyazev, M. Tkacz, and M. I. Eremets, Nature **569**, 528 (2019).
[8] M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin, and R. J. Hemley, Phys. Rev. Lett. **122**, 027001 (2019).
[9] I. A. Kruglov, A. G. Kvashnin, A. F. Goncharov, A. R. Oganov, S. S. Lobanov, N. Holtgrewe, S. Jiang, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, and A. V. Yanilkin, Science Advances **4** (2018), 10.1126/sciadv.aat9776.
[10] J. A. Flores-Livas, L. Boeri, A. Sanna, G. Profeta, R. Arita, and M. Eremets, arXiv e-prints , arXiv:1905.06693 (2019), 1905.06693.
[11] J. P. Desclaux and P. Pyykko, Chem. Phys. Lett. **29**, 534 (1974).
[12] P. Pyykko and J. P. Descaux, Nature **266**, 336 (1977).
[13] V. M. Krivtsun, Y. A. Kuritsyn, and E. P. Snegirev, Optics and Spectroscopy **86**, 686 (1999).
[14] X. Wang and L. Andrews, J. Am. Chem. Soc. **125**, 6581 (2003).
[15] P. Zaleski-Ejgierd, R. Hoffmann, and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. **107**, 037002 (2011).
[16] X. Wang and L. Andrews, J. Phys. Chem. A **107**, 570 (2003).
[17] M. Venkatraman and J. Neumann, Journal of Phase Equilibria **12**, 672 (1991).
[18] A. Marizy, G. Geneste, P. Loubeyre, B. Guigue, and G. Garbarino, Phys. Rev. B **97**, 184103 (2018).
[19] Y. Cheng, C. Zhang, T. Wang, G. Zhong, C. Yang, X.-J. Chen, and H.-Q. Lin, Scientific Reports **5**, 16475 (2015).
[20] I. Errea, M. Calandra, C. J. Pickard, J. Nelson, R. J. Needs, Y. Li, H. Liu, Y. Zhang, Y. Ma, and F. Mauri, Phys. Rev. Lett. **114**, 157004 (2015).
[21] B. Guigue, A. Marizy, and P. Loubeyre, Phys. Rev. B **95**, 020104 (2017).
[22] K. Takemura and A. Dewaele, Phys. Rev. B **78**, 104119 (2008).
[23] C. Prescher and V. B. Prakapenka, High Pressure Research **35**, 223 (2015).
[24] T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal, in *Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)* (2000).
[25] S. Desgreniers and K. Lagarec, J. App. Cryst. **27**, 432 (1994).
[26] A. Kuznetsov, V. Dmitriev, L. Dubrovinsky, V. Prakapenka, and H.-P. Weber, Solid State Communications **122**, 125 (2002).
[27] H. K. Mao, Y. Wu, J. F. Shu, J. Z. Hu, R. Hemley, and D. Cox, Solid State Communications **74**, 1027 (1990).
[28] C. A. Vanderborgh, Y. K. Vohra, H. Xia, and A. L. Ruoff, Phys. Rev. B **41**, 7338 (1990).

6.3 Etude préliminaire du système Pb-Li-H

Si le système Pb-H ne présente aucun hydrure stable en dessous de 140 GPa, la question peut être posée pour le système ternaire Pb-Li-H. Comme nous le verrons plus en détails dans le chapitre suivant, l'addition d'un second élément à un système simple peut changer la pression d'équilibre des hydrures du système, en plus de modifier leurs propriétés électroniques. Le lithium est un élément apparaissant idéal dans cette optique : il forme en effet l'ion Li^+, capable de former des liaisons ioniques avec les entités PbH_4^-, et ayant le potentiel de stabiliser cet hydrure sous pression. C'est par exemple ce qui se passe dans le cas du polynitrure N_5^- métastable à pression ambiante grâce au potentiel d'interaction ionique avec les ions Li^+ [114].

Le système Pb-Li-H présente également un second intérêt plus appliqué. Le composé eutectique $Pb_{83}Li_{17}$ est en effet le composant principal des parois du réacteur ITER [140]. L'étude de sa tenue à l'hydrogène en conditions extrêmes, pouvant être extrapolée au deutérium et au tritium, apparaît donc primordiale. Pour les besoins de cette étude, nous avons utilisé directement le matériau composant la paroi du réacteur, fourni par le CEA. Des échantillons micrométriques ont pu être produits en limant la surface du matériau avec une lime diamantée. Le composé eutectique $Pb_{83}Li_{17}$ est majoritairement formé de plomb pur, avec des agrégats de PbLi. PbLi cristallise à pression ambiante dans la symétrie $R3m$ (β-PbLi) et transite à 500 K dans une phase $Pm\bar{3}n$ (β'-PbLi) [99, 227] Ces structures sont montrées sur la figure 6.2, avec les diffractogrammes attendus.

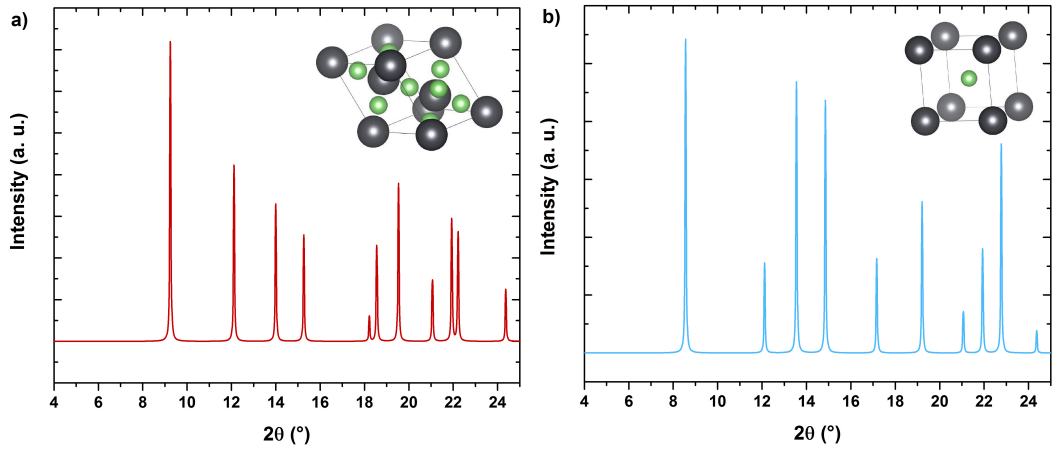

FIGURE 6.2 (a) Diffractogramme calculé pour β-PbLi ($R3m$) (b) Diffractogramme calculé pour β'-PbLi ($Pm\bar{3}n$). ($\lambda = 0{,}3738$ Å)

L'étude sous pression d'hydrogène de ce composé s'est avérée malheureusement peu concluante. Les clichés de diffraction, dont un exemple est présenté sur la figure 6.3, ne présentent aucune indication de la présence de ces agrégats de PbLi. La qualité de la poudre, résultant probablement du procédé de fabrication de cette alliage, devrait pourtant assurer la présence d'anneaux de diffraction, là où un monocristal aurait pu être plus difficile à caractériser. Malgré un ratio volumique Pb/PbLi désavantageux, les atomes de plomb cristallisant dans la symétrie rhomboèdrique $R3m$ de PbLi devraient produire un signal suffisant pour les différencier des phases fcc et hcp du plomb pur. Ce ne fut pas le cas, et l'ensemble des diffractogrammes mesurés au cours de nos expériences peuvent être parfaitement interprété par le plomb pur.

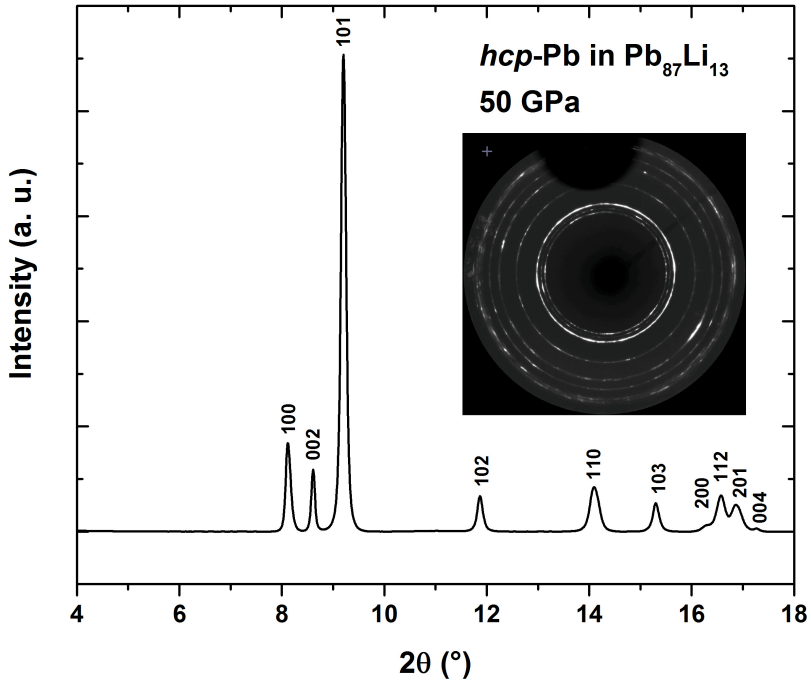

FIGURE 6.3 Diffractogramme obtenu à 50 GPa pour un échantillon de $Pb_{83}Li_{17}$ dans l'hydrogène.

Si cette étude est décevante, une analyse de la topologie de notre matériau (par exemple par FIB/MET) pourrait apporter des informations intéressantes afin de comprendre l'absence des pics de diffraction provenant des agrégats de PbLi. Il est en effet possible que leur distribution à travers l'alliage ne soit pas suffisamment homogène pour assurer une représentation acceptable de PbLi dans nos échantillons de taille micrométrique.

Troisième partie

Des éléments simples aux hydrures ternaires

Pourquoi s'intéresser aux hydrures ternaires ?

Dans la partie précédente, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'hydrures à partir d'éléments simples : soufre, palladium, uranium, et plomb. Ces hydrures se sont révélés, pour certains, une base très satisfaisante pour la formation d'hydrures sur-stœchiométriques, avec notamment la formation de UH_7 et de UH_8. De même, leurs propriétés de supraconductivité en font des systèmes suffisamment intéressants du point de vue théorique dans le cadre de l'échange théorie-expérience dont nous avons déjà appuyé la nécessité. Toutefois, cette approche a ses limites. Avec la récente découverte de la supraconductivité à 260 K dans LaH_{10} [46, 186], il semble qu'il ne reste guère de candidats dans la classification périodique pour détrôner ce système, tant en terme de supraconductivité que de stœchiométrie. Par ailleurs, l'optimisation de ces systèmes est a priori impossible : la réactivité avec l'hydrogène d'un élément est ce qu'elle est, et il en va de même pour les paramètres physiques tels que densité d'état au niveau de Fermi, potentiel d'interaction électron-phonon, et fréquence de Debye. Ce sont des paramètres intrinsèques sur lesquels nous n'avons aucune emprise – dans la mesure où nous considérons un élément simple. Par ailleurs, la métastabilité de ces matériaux s'est avérée couvrir un faible domaine de pression (comme dans le cas de UH_7 et UH_8, bien qu'une métastabilité à pression ambiante ait été prédite par DFT) ou voire être inexistante. Pourtant, il s'agit là d'une caractéristique obligatoire si l'on veut pouvoir tendre vers une application technologique.

Un hydrure "ternaire" est un hydrure basé sur deux éléments (composé intermétallique, matériau dopé...). Il pourrait s'agir d'un nouvel axe de recherche prometteur, dans l'optique d'une approche *materials by design* des supraconducteurs à haute T_C. L'addition d'un second élément ouvre en effet la possibilité de modifier directement les propriétés de réactivité et de supraconductivité d'un hydrure, voire de le rendre métastable, et la combinaison astucieuse de deux éléments, guidée par les calculs *ab initio*, pourrait sans aucun doute améliorer le nouveau record établi par LaH_{10}. Les hydrures ternaires commencent à gagner en popularité au sein de la communauté des hautes pressions et quelques études, notamment théoriques, sont déjà parues. Une étude théorique fondatrice illustre bien les perspectives de cette approche. L'or, comme nous l'avons déjà vu, ne forme pas d'hydrure sous pression. Or l'addition d'un second élément, comme le barium ou le strontium, permet de former les composés $Ba(AuH_2)_2$ et $Sr(AuH_2)_2$, contenant les entités AuH_2^- [171]. On peut ainsi imaginer former de nouveaux hydrures normalement instables lorsque formés à partir des éléments simples. Ici, les hydrures sont stabilisés par des liaisons ioniques, qui abaissent l'enthalpie de formation. Un phénomène similaire a été observé dans les polynitrures de lithium [114] : la

liaison entre les ions Li^+ et N_5^- stabilise ces anneaux N_5, qui autrement ne seraient pas stables sous pression, et permet même de les rendre métastables à pression ambiante. La perspective de rendre un super-hydrure métastable à pression ambiante (ou au moins à une pression de travail suffisamment basse pour lui procurer des applications) est excitante, et les hydrures ternaires pourraient être un moyen d'y parvenir. L'addition d'un second élément peut également faire naître de nouvelles propriétés de supraconductivité : c'est le cas par exemple de l'eau, qui selon un travail théorique deviendrait supraconductrice à 60 K et 150 GPa avec un dopage en atomes d'azote de 6,5% [64]. Les récentes publications d'études théoriques [104, 118] et expérimentales [148] sur des hydrures ternaires, bien que n'ayant pas eu le succès retentissant de H_3S et LaH_{10}, sont un premier pas vers la construction d'une base de données qui permettra à l'avenir la conception de nouveaux matériaux supraconducteurs.

Néanmoins, cette nouvelle approche n'est pas exempte de difficultés techniques. Expérimentales, d'abord : il faut en effet revoir les méthodes de synthèse jusque-là utilisées pour les systèmes simples. Le chauffage laser s'avère inefficace, nous le verrons dans la prochaine section, pour faire réagir un composé intermétallique avec l'hydrogène. Le choix de la stœchiométrie du mélange binaire initial est elle aussi dictée par des considérations techniques : s'il existe une infinité de combinaisons possibles en théorie, tout composé intermétallique n'est pas stable, ou facilement synthétisable. La vérification expérimentale de la glace d'eau dopée à l'azote supraconductrice [64] serait une découverte avec un impact immense. Pourtant, s'il est aisé de doper de la glace d'eau avec 6,5 % d'atomes d'azote dans un fichier de code *ab initio*, il s'agit d'une procédure beaucoup plus complexe expérimentalement – si ce n'est impossible. Par ailleurs, les calculs *ab initio* sont beaucoup plus coûteux en puissance de calcul. L'addition d'un troisième élément réclame la considération de mailles cristallines plus grandes lors de la recherche de structures, avec, forcément, plus d'atomes. Avec des temps de calculs décuplés, on comprend aisément pourquoi un aller-retour théorie-expérience est indispensable, si ce n'est même la mise en place d'un algorithme de *machine learning* [82], afin de combiner deux éléments de manière la plus efficace possible.

Chapitre 7

Fe_3Al : limites du protocole classique

7.1 Système Fe-Al : choix du système et composés disponibles

Dans un premier temps, il a fallu choisir un système pour débuter cette étude des hydrures ternaires. Notre choix s'est porté sur le système fer-aluminium. Nous ne savons pas en effet dans quelle mesure vont varier les propriétés de l'hydrure ternaire vis-à-vis de celles des hydrures simples basés sur les éléments qui le constituent. Un hydrure basé sur un mélange des composés A et B va-t-il posséder les propriétés de AH_x, ou bien celles de BH_y ? Une moyenne des deux, voire des propriétés complètement décorrélées ? Quelle sera sa stœchiométrie à une pression donnée ? Pour cette première étude, nous avons fait le choix de partir d'éléments formant aisément des hydrures, faisant l'hypothèse qu'il pourrait en être de même de leur alliage, et étant supraconducteurs sous pression.

Le fer est un élément dont l'hydrure a été extensivement étudié dans notre laboratoire. Sous pression d'hydrogène, il forme successivement les hydrures FeH, FeH_2, FeH_3 et FeH_5 [163, 164]. Les domaines de stabilité de ces composés sont présentés sur la figure 7.1. FeH_5, formé à 150 GPa, est notamment prédit supraconducteur à 50 K par certaines études [111, 132]. L'aluminium, qui lui aussi a fait l'objet d'une étude antérieure dans notre laboratoire, forme l'hydrure AlH_3 à basse pression [162], comme le montre la figure 7.1. Il est ainsi légitime de penser qu'un composé intermétallique fer-aluminium aura une bonne réactivité avec l'hydrogène et formera aisément un polyhydrure.

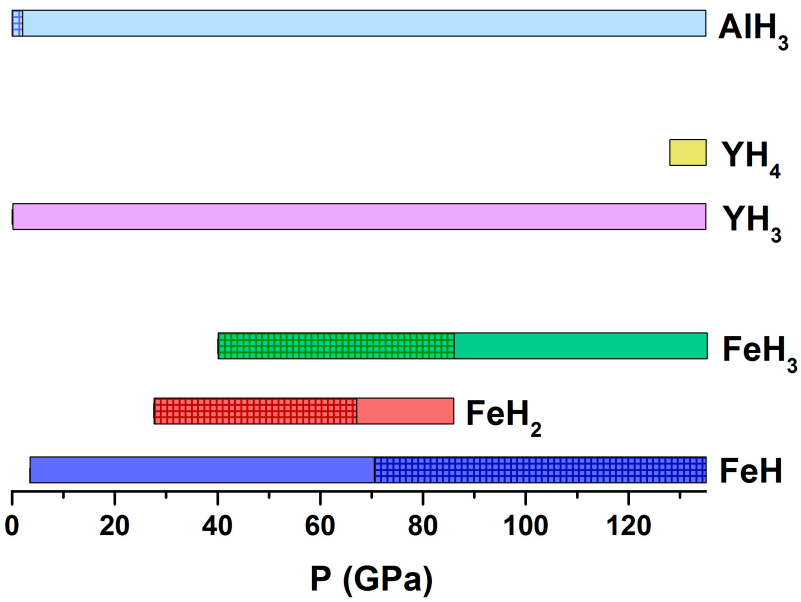

FIGURE 7.1 Domaines de stabilité des hydrures de fer et d'aluminium. AlH_3 se forme dès 0,7 GPa, et est métastable à pression ambiante [11]. FeH est stable entre 4 et 71 GPa, FeH_2 entre 67 et 87 GPa et FeH_3 à partir de 90 GPa [163].

Les composés intermétalliques commerciaux basés sur le système fer-aluminium sont au nombre de deux : Fe_3Al et FeAl, disponibles chez Alfa-Aesar et Neyco respectivement. Si le composé Fe_3Al ne présente aucune contrainte expérimentale, FeAl est hydrophobe et doit être manipulé en boîte à gants. Malheureusement, le lot dont étaient issus nos échantillons, unique, était vraisemblablement contaminé (contamination facilement détectable par diffraction des rayons X du fait l'amorphisation du composé après hydration). Nous n'avons donc finalement utilisé que le composé Fe_3Al pour cette étude.

7.2 Prédictions de structure grâce aux calculs *ab initio*

Des calculs *ab initio* ont été menés par G. Geneste et J.-B. Charraud afin de prédire les structures les plus stables des hydrures du système Fe-Al-H, ainsi que leurs domaines de stabilité. Dans un premier temps, un algorithme de prédiction de structure a été utilisé. Celui-ci fonctionne sur un principe de recherche aléatoire de structure à partir d'une stœchiométrie donnée. Cette recherche est effectuée pour plusieurs stœchiométries (ici $FeAlH_x$ avec $x = 4$, $x = 5$ et $x = 6$, et Fe_3AlH_6) et pour un nombre de formules unités $Z \leq 4$. Une fois que chaque stœchiométrie est associée à une structure, son enthalpie est calculée en fonction de

la pression, et l'on peut construire une enveloppe convexe en fonction de la concentration en hydrogène dans le composé. Cet outil permet de déterminer les domaines de stabilités des différents hydrures.

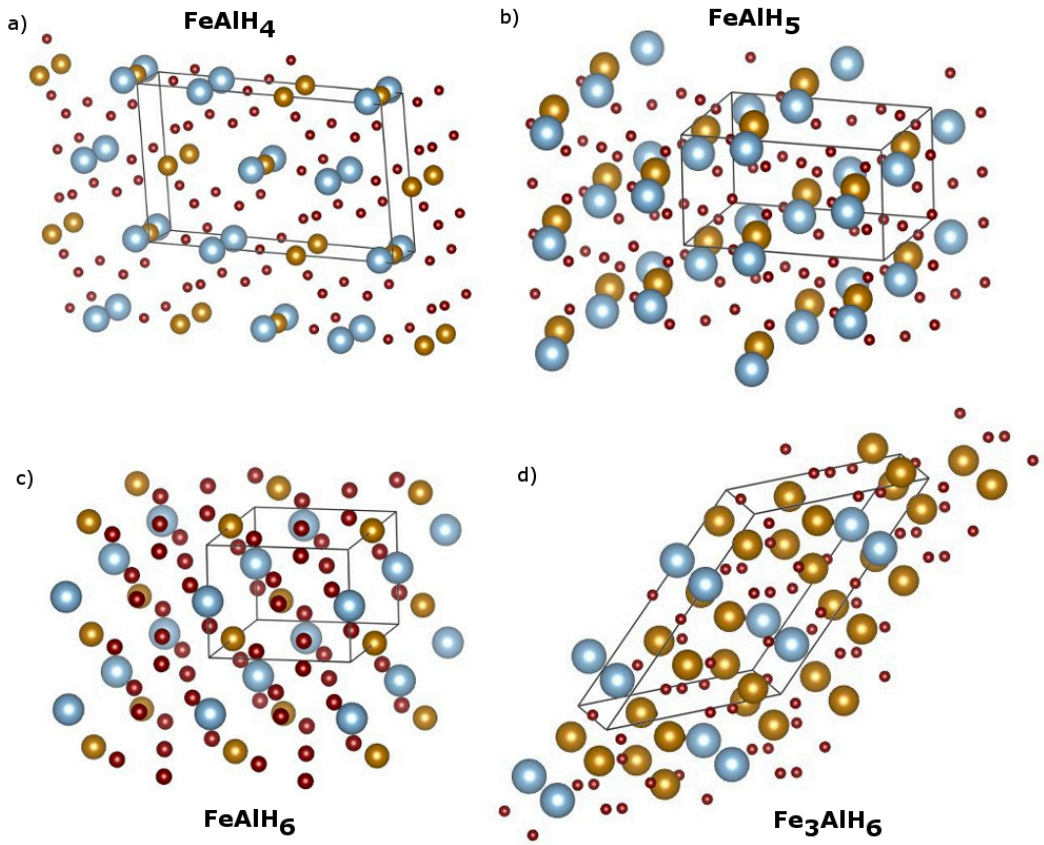

FIGURE 7.2 Structures prédites par les calculs *ab initio* à partir des composés FeAl et Fe_3Al : (a) $FeAlH_4$ *Cm*, (b) $FeAlH_5$ *Cm*, (c) $FeAlH_6$ $P2/m$ et (d) Fe_3AlH_6 *Cm*. Les atomes Al sont représentés en bleu, les atomes Fe en jaune et les atomes H en rouge.

La figure 7.2 présente les structures prédites pour $FeAlH_4$ (a), $FeAlH_5$ (b), $FeAlH_6$ (c) et Fe_3AlH_6 (d). $FeAlH_4$, $FeAlH_5$ et Fe_3AlH_6 sont de symétrie *Cm* (monoclinique) alors que $FeAlH_6$ est de symétrie $P2/m$ (monoclinique). Il s'agit des structures stables à 50 GPa. Le calcul des enveloppes convexes pour le système FeAl-H donne les domaines de stabilité présentés sur la figure 7.3. On voit que la stœchiométrie augmente avec la pression.

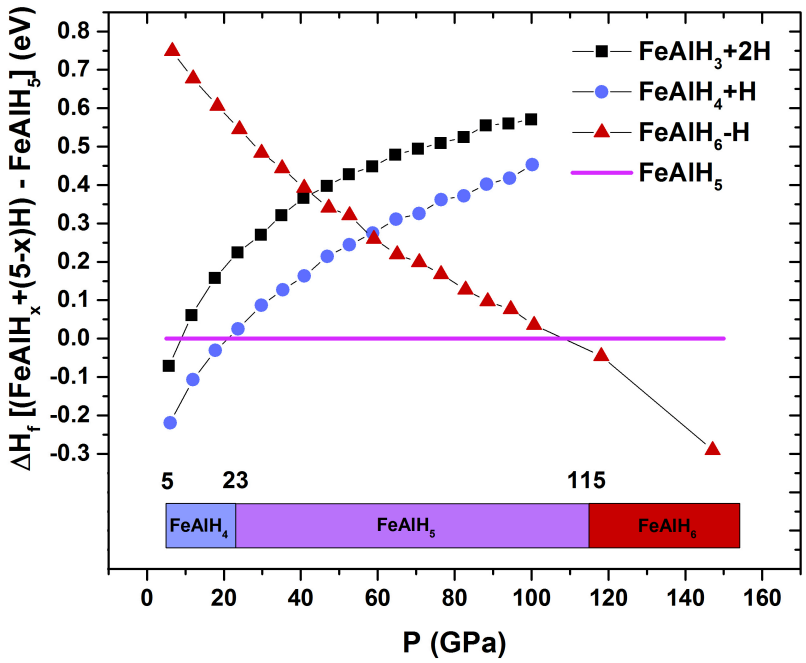

FIGURE 7.3 Différence d'enthalpie de formation de quelques hydrures du système FeAl-H avec $FeAlH_5$ (violet) pris comme référence : $FeAlH_3$ (carrés noirs), $FeAlH_4$ (ronds bleus) et $FeAlH_6$ (triangles rouges). Encart : Domaines de stabilité déduits des courbes d'enthalpie pour le système FeAl-H.

Le domaine exploré par les calculs *ab initio* correspond à celui de ces expériences préliminaires. Ces structures ont servi de guides pour l'interprétation des diagrammes de diffraction présentés dans la section suivante, notamment le cliché à 50 GPa après le chauffage des composés FeAl et FeH dans H_2.

7.3 Échec d'un protocole expérimental classique

Pour cette première étude exploratoire, nous avons chargé un échantillon de Fe_3Al dans une CED montée avec des diamants de 300 μm, devant permettre d'atteindre 60 GPa aisément. Cette première cellule fut chargée en hydrogène, afin d'étudier la réaction de Fe_3Al avec H_2. Une cellule similaire fut chargée avec Fe_3Al dans le néon afin de mesurer son équation d'état. Celle-ci est présentée sur la figure 7.4, et sert de référence afin de détecter toute déviation de comportement dans l'hydrogène.

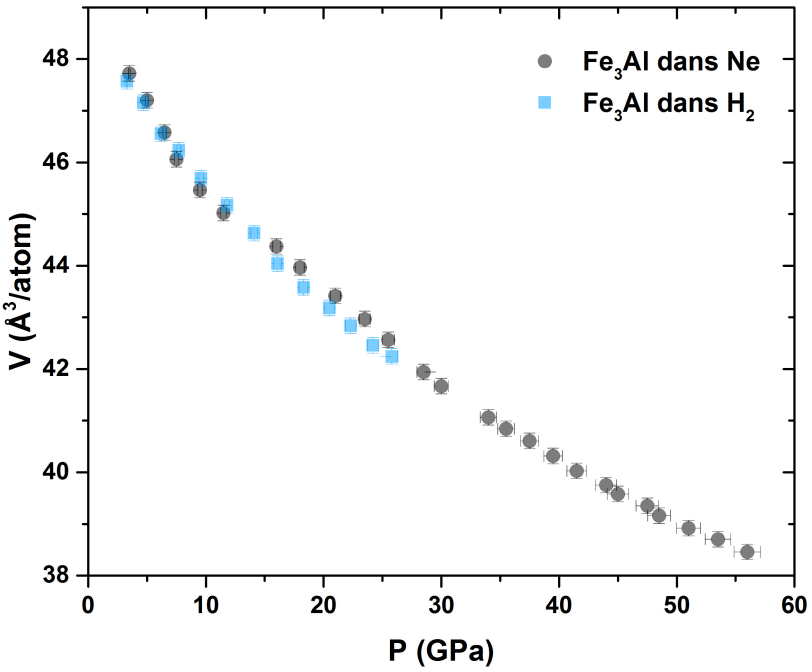

FIGURE 7.4 Équation d'état de Fe_3Al, mesurée dans le néon (ronds gris) et dans l'hydrogène (carrés bleus). Les barres d'erreur sont de 2% en pression, et $\pm 0{,}15$ Å^3 en volume.

Dans l'hydrogène, jusqu'à 25 GPa, Fe_3Al conserve sa structure $Fm\bar{3}m$ [228], comme le montre l'ajustement Le Bail présenté sur la figure 7.5. Le volume ajusté ne présente aucune déviation par rapport à l'équation d'état de Fe_3Al dans l'hydrogène, et on peut donc affirmer qu'aucun hydrure ne se forme spontanément en dessous de 25 GPa.

À 25 GPa, nous avons choisi de chauffer une première fois l'échantillon de Fe_3Al, suivant le protocole expérimental développé au fil de cette thèse et présenté dans les parties précédentes. Nous avons utilisé deux lasers YAG à 1064 nm, jusqu'à une puissance nominale de 25 W, pour une durée de chauffage n'excédant pas 5 minutes. La présence de thermoémission permet d'affirmer que la température de chauffe était supérieure à 1300 K. Suite à ce chauffage, un cliché de diffraction permet de révéler une première transition de phase, comme le montre la figure 7.6a.

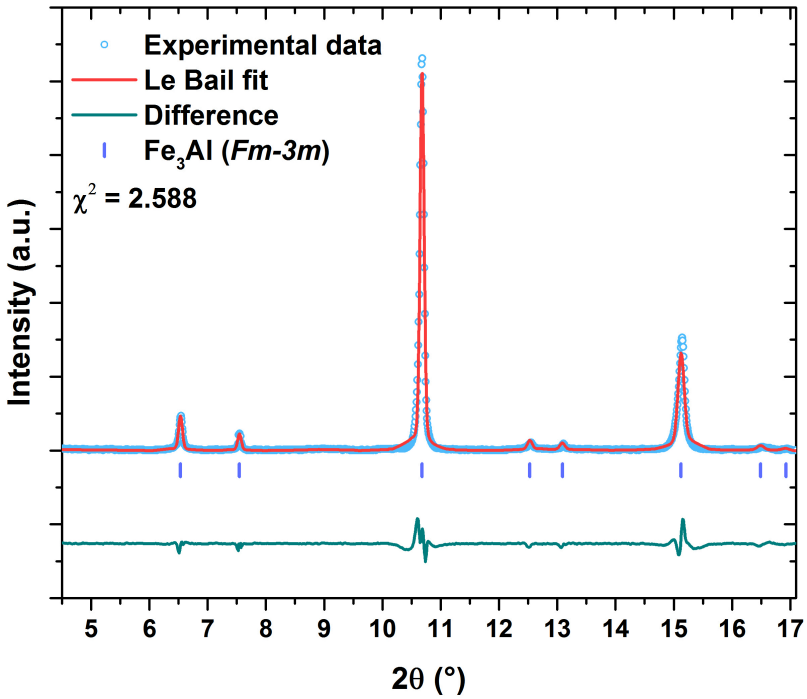

FIGURE 7.5 Ajustement Le Bail de Fe_3Al à 9,8 GPa dans l'hydrogène, avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$.

L'indexation des réflexions semble indiquer que le chauffage a conduit à la dissociation partielle de Fe_3Al en FeH d'une part (réflexions rouges sur la figure 7.6 [163]) et FeAl d'autre part (réflexions bleues [228]). Une telle dissociation n'est somme toute guère surprenante. Déjà observée pour d'autres composés intermétalliques [83], celle-ci trouve son origine dans la plus grande stabilité des éléments simples par rapport à celle du composé intermétallique qu'ils composent. L'apport énergétique lié au chauffage laser permet la rupture des liaisons atomiques, et une réorganisation complète du système vers la formation de mailles cristallines pures. Certains composés sont toutefois suffisamment stables pour soutenir pareil chauffage, et nous avons répété cette opération à 50 GPa, espérant former un hydrure ternaire à partir de FeAl. Le diagramme de diffraction correspondant est présenté sur la figure 7.6b : une nouvelle transition de phase a eu lieu. Malheureusement, la complexité du digramme a jusqu'à maintenant empêché toute identification des phases présentes, malgré les prédictions *ab initio* présentées dans la partie précédente.

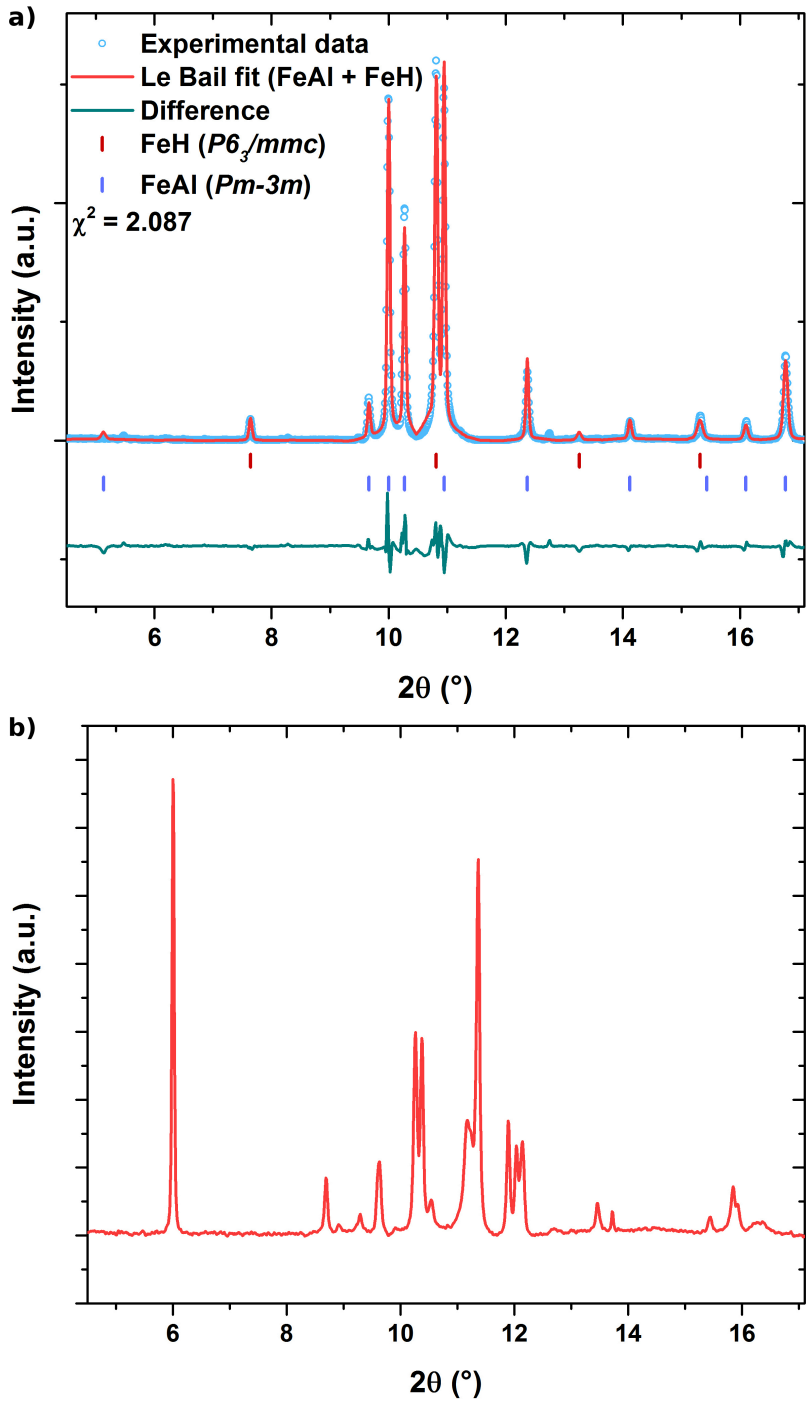

FIGURE 7.6 (a) Diagramme de diffraction obtenu après chauffage de Fe_3Al dans l'hydrogène à 25 GPa. Les réflexions peuvent être indexées par un mélange FeAl ($Pm\bar{3}m$) et FeH ($P6_3/mmc$). (b) Diagramme de diffraction obtenu après chauffage de Fe_3Al dans l'hydrogène à 50 GPa. La complexité du diagramme a empêché tout identification de mailles jusqu'à présent.

Cette étude préliminaire sur le composé Fe_3Al est donc la démonstration de la nécessité d'un changement de protocole expérimental pour synthétiser des hydrures sur la base de composés intermétalliques. En effet, le chauffage laser jusque-là mis en place pour initier une réaction avec l'hydrogène entraîne la dissociation des éléments Fe et Al, contre-productif dans le cadre de notre étude. Une autre approche est donc nécessaire.

Chapitre 8

YFe_2 : réaction spontanée avec l'hydrogène

8.1 Choix du système

Le second système auquel nous nous sommes intéressés dans le cadre des hydrures ternaires est le système fer-yttrium. Conservant la logique de notre choix du système fer-aluminium, le système fer-yttrium s'est imposé comme un système d'intérêt de part les propriétés de ses éléments simples. Nous nous sommes déjà attardés sur le fer dans la partie précédente. L'yttrium quant à lui forme à basse pression l'hydrure YH_3 [130, 157], vraisemblablement supraconducteur à 40 K [101, 153]. À plus haute pression, l'yttrium devient encore plus intéressant, puisqu'il est prédit qu'il forme le super-hydrure YH_6, supraconducteur à 250 K [120, 208], et à plus haute pression encore le super-hydrure YH_{12}. Le diagramme de phases du système Y-H est présenté sur la figure 7.1 en complément de celui du système Fe-H.

Le composé YFe_2 est un composé intermétallique qui a été considérablement étudié, et notamment sous pression d'hydrogène (n'excédant pas 1 GPa) [160, 193]. Préparé par la méthode de Sievert, il forme l'hydrure $YFe_2H_{4.2}$, métastable à pression ambiante. C'est cet hydrure, préparé par V. Paul-Boncour, qui a servi comme matériau de base à cette étude. Sous pression d'hydrogène de 1 kbar, $YFe_2H_{4.2}$ forme l'hydrure YFe_2H_5 [191]. $YFe_2H_{4.2}$ est un matériau paramagnétique. À pression ambiante, il présente une transition vers une phase antiferromagnétique à 130 K, et vers une phase ferromagnétique à 80 K [91]. La pression a pour effet de faire disparaître à 0,5 GPa la phase ferromagnétique, la phase

antiferromagnétique n'existe quant à elle qu'en dessous de 70 K à partir de 1 GPa. L'absence de ferromagnétisme est a priori une condition nécessaire à l'apparition de la supraconductivité conventionnelle [72], hormis pour quelques matériaux [100], et la pression permet ici de contourner ce problème. Toutes les études menées sur $YFe_2H_{4.2}$ et YFe_2H_5 ont été faites à basse pression d'hydrogène : l'hydrure est synthétisé en enceinte pressurisée, puis étudié sous pression en utilisant un milieu transmetteur différent, tel que l'hélium [191]. Ainsi, s'il a été constaté qu'une pression d'hydrogène de 1 kbar permet d'augmenter la stœchiométrie de $x = 4{,}2$ à $x = 5$, il n'existe aucune étude concernant son évolution à plus haute pression d'hydrogène.

8.2 Première étude sous pression d'hydrogène

Une première expérience sur $YFe_2H_{4.2}$ sous pression d'hydrogène a été menée jusqu'à 35 GPa, riche en résultats préliminaires. Comme le montre la figure 8.1, une transition de phase spontanée a pu être observée vers 8 GPa, d'une maille cubique $Fd\bar{3}m$ vers une maille orthorhombique $Pmn2$. Ces mailles ont été ajustées aux diagrammes de diffraction par la méthode de Le Bail. Si une maille orthorhombique permet d'ajuster correctement toutes les données entre 8 et 35 GPa, la structure pourrait être tétragonale entre 8 et 17 GPa ($c \sim b\sqrt{2}$). Lorsque la pression augmente, les paramètres a et b paraissent avoir un comportement "classique", contrairement au paramètre c qui semble augmenter.

Après calcul du volume correspondant à la maille ajustée, présenté sur la figure 8.1, on peut voir que l'hydrure ne suit pas l'équation d'état de YFe_2H_5 au-delà de 8 GPa. Un calcul de stœchiométrie, mené par comparaison avec les équations d'état de YFe_2 et YFe_2H_5, permet de tracer la figure 8.2, sur laquelle on peut voir que la stœchiométrie de YFe_2H_x augmente avec un facteur de l'ordre de 0,06 atome/GPa. Cette augmentation spontanée de la stœchiométrie rappelle le comportement d'hydrures ternaires tels que $Mg(BH_4)_2$ [63]. YFe_2H_x semble se charger en hydrogène au fur et à mesure que la pression augmente, avec l'élongation du paramètre c, conséquence de la diffusion d'atomes d'hydrogène de manière anisotrope. Dans le cas de $Mg(BH_4)_2$, la diffusion d'hydrogène finit par atteindre un palier [63], et il serait intéressant de voir si cela est aussi le cas dans l'hydrure YFe_2H_x. Des calculs *ab initio*, sur le modèle de ceux initiés pour le système Fe-Al-H, sont en cours afin de valider ce modèle.

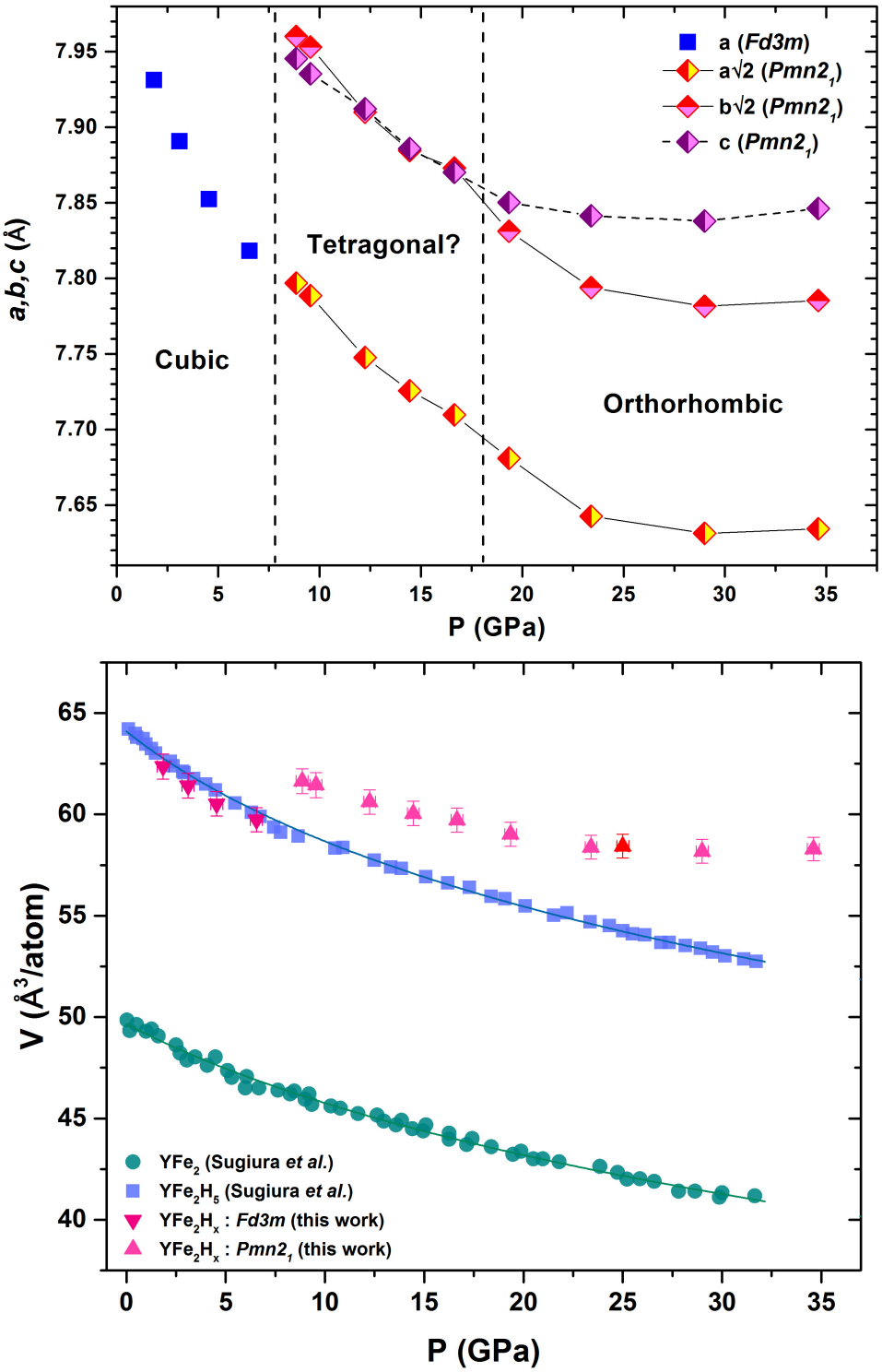

FIGURE 8.1 (a) Paramètres de maille de YFe_2H_x, obtenus par un ajustement Le Bail des données de diffraction, avec les mailles $Fd\bar{3}m$ (cubique) et $Pnm2$ (orthorhombique) respectivement. (b) Équation d'état de YFe_2H_x (triangles roses), comparée aux données issues de [191] obtenues pour YFe_2 (ronds verts) et YFe_2H_5 (carrés bleus).

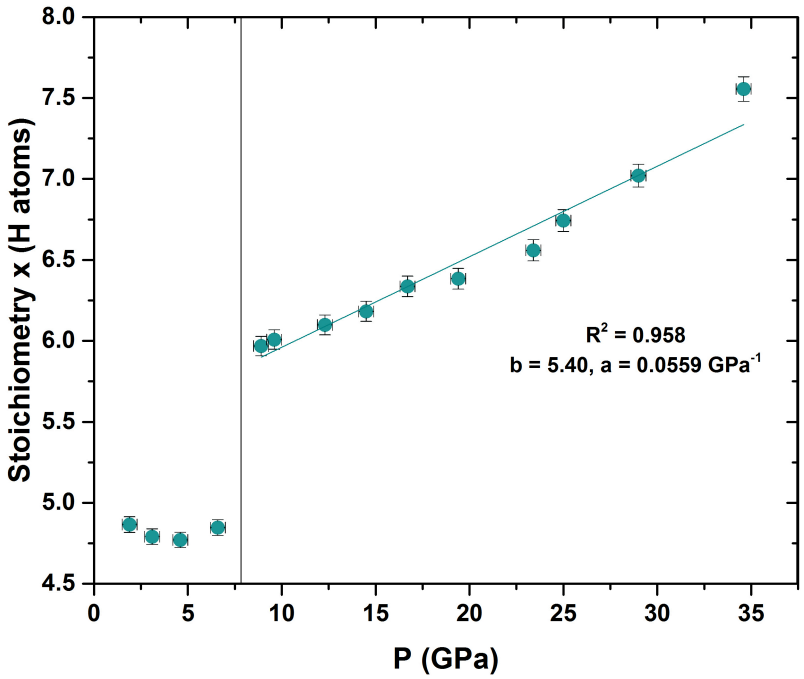

FIGURE 8.2 Stœchiométrie x de YFe_2H_x en fonction de la pression. L'erreur sur le volume est de 0,05 Å^3, l'erreur sur la pression de 2%. Une régression linéaire de type $y = ax + b$ permet de modéliser la phase de chargement en hydrogène ($R^2 = 0{,}96$).

Nous avons également voulu généraliser les conclusions de l'étude sur le système Fe-Al-H concernant le chauffage laser. Ainsi, nous avons chauffé YFe_2H_x à 25 GPa, à une température de 1300 K environ. La figure 8.3 présente les diagrammes de diffraction obtenus avant et après chauffage. En rouge, le diagramme de YFe_2H_x avant chauffage présente les réflexions d'une maille orthorhombique (*Pmn*2). Le diagramme bleu, obtenu après chauffage, est beaucoup plus complexe. Si les réflexions de la maille orthorhombique sont toujours présentes, probablement du fait d'une transformation incomplète, le grand nombre de nouvelles réflexions tend à indiquer la présence d'un mélange de phases, probablement issues de la décomposition du composé YFe_2.

Si la qualité du diagramme (cristaux fortement orientés) ne nous a pas permis d'indexer ces pics pour le moment, il apparaît évident que le chauffage laser ne convient pas pour la synthèse d'hydrures ternaires. Le chargement spontané et continu en hydrogène de YFe_2H_x jusqu'à au moins 35 GPa est une propriété intéressante à exploiter, car elle permettrait potentiellement d'atteindre une stœchiométrie élevée, tout en s'affranchissant du chauffage – laser ou résistif. Si les calculs *ab initio* le permettent, la compréhension du mécanisme de diffusion de H_2 dans cet hydrure, dont la structure ne ressemble en rien à celle de structures

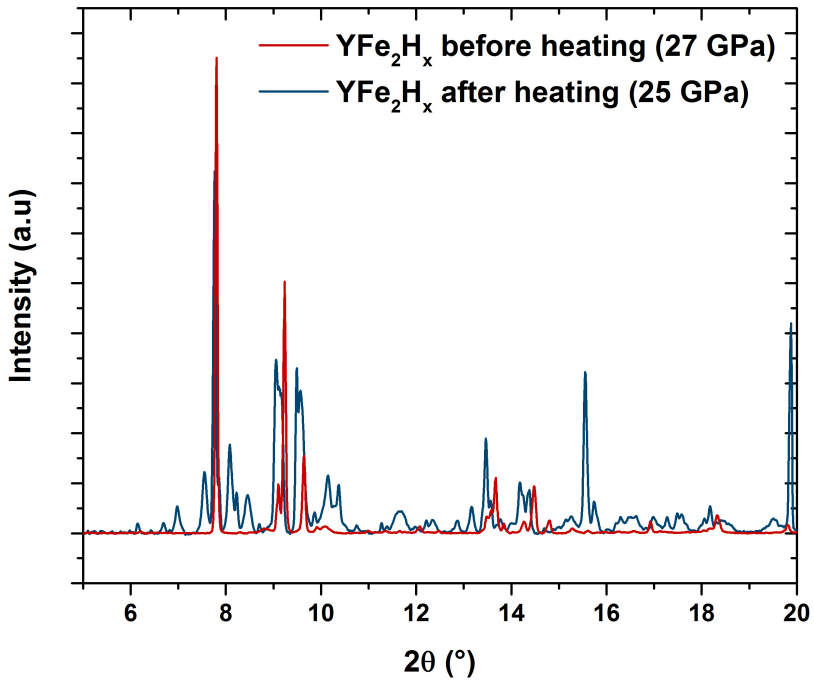

FIGURE 8.3 Comparaison des diagrammes de diffraction obtenus pour un échantillon de YFe_2H_x avant et après chauffage laser à 25 GPa.

hôtes telles que $MgBH_4$ [63] ou les zéolites [216], permettrait d'identifier des comportements similaires dans d'autres systèmes.

Quatrième partie

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse a été l'opportunité d'explorer expérimentalement plusieurs systèmes, tant binaires que ternaires, et de développer de nouveaux outils pour la caractérisation structurale et magnétique des super-hydrures. À travers ces études, nous pouvons ainsi faire un bilan de l'état de l'art de ce domaine de recherche, et esquisser des pistes vers lesquelles devraient se diriger les travaux futurs.

Synthèse de nouveaux hydrures : les calculs *ab initio* à l'épreuve de l'expérience

Comme nous avons pu le voir à travers ces différents chapitres, les méthodes numériques occupent une place prépondérante dans la recherche de nouveaux super-hydrures. Adoubés en 2015 après la découverte de Drozdov *et al.* sur H_3S [45], qui valida les prédictions *ab initio* de Duan *et al.* [48] parues un an auparavant, les calculs numériques ont depuis vu leur nombre exploser, portés par les algorithmes USPEX et CALYPSO principalement [155, 213]. Parce qu'ils suivent la théorie BCS de la supraconductivité, dans le cadre des couplages forts, les super-hydrures présentent deux avantages. La théorie BCS est robuste et propose un modèle parfaitement prédictif pour calculer la T_C d'un supraconducteur conventionnel. Par ailleurs, le cadre des interactions fortes introduit une simplification de la dépendance de la T_C en ses principaux paramètres. D'exponentielle, elle devient polynomiale, ce qui minimise grandement la propagation des erreurs d'estimation, et conduit à une prédiction beaucoup plus fiable. Forts de ces arguments, on pourrait estimer que les méthodes numériques peuvent se passer de l'expérience, et mener à elles seules l'étude et la conception de nouveaux matériaux supraconducteurs.

Ce n'est évidemment pas le cas. Malgré d'énormes progrès, les méthodes numériques échouent à prédire convenablement les domaines de stabilité des différents hydrures. Les calculs prédisaient par exemple un domaine de stabilité en pression bien plus étendu pour UH_8, ainsi qu'une possible métastabilité à pression ambiante [108], que nous n'avons pas observés expérimentalement. Il en va de même pour le plomb, où aucun hydrure n'a pu être synthétisé à 140 GPa. Dans les cas de H_3S et PdH, l'importance de la prise en compte des effets d'anharmonicité dans les calculs a particulièrement été soulignée [58, 60, 61], et les conclusions de ces travaux théoriques pourraient tout à fait s'étendre à bien d'autres systèmes. Par ailleurs, les systèmes réels sont souvent éloignés de l'idéalité des systèmes purement numériques, et des effets subtils peuvent très bien donner tort aux calculs : un écart

important entre les mesures effectuées sur H_2S [52, 74, 119] et celles sur H_3S pur présentées ici subsiste encore, et pourraient trouver une explication dans la complexité du système H_2S décomposé, complexité que les calculs *ab initio* peinent à reproduire [3, 90, 119]. Dans le cas de l'uranium, une phase de stœchiométrie intermédiaire semble avoir échappé aux algorithmes de prédiction de structure à 80 GPa, faussant ainsi le diagramme de phase du système U-H.

Ainsi, pour progresser, les méthodes numériques ont encore besoin de travaux expérimentaux. Cependant, il faut bien reconnaître que ceux-ci ne parviennent pas à reproduire le rythme effréné de leur pendant numérique. Nous avons montré dans les cas des systèmes S-H et U-H l'importance de la topologie de l'échantillon pour maîtriser sa stœchiométrie après hydruration. Si plusieurs synthèses expérimentales d'hydrures ont déjà été réussies et leur diagramme de phases exploré par diffraction des rayons X, les caractérisations électriques et magnétiques sont quant à elles encore très rares. Parmi elles, nous pouvons citer les expériences sur H_3S [45, 52], PH_3 [47] et LaH_{10} [46, 186]. Les données structurales sont bien évidemment importantes, mais la caractérisation de la supraconductivité dans ces matériaux apparaît comme urgente, et elle n'est aujourd'hui le fait que d'un nombre réduit d'équipes. La raison évidente est bien évidemment la grande complexité de ces expériences : problèmes liés à la déformation des matériaux sous pression (rupture des électrodes), à la taille des échantillons (l'aimantation est proportionnelle au volume), et à l'hydrogène. Brique fondamentale de la synthèse d'un hydrure, l'hydrogène réagit avec le joint et altère ses propriétés, diffuse à travers les diamants à haute température, etc. Les techniques de caractérisation expérimentales doivent donc encore être optimisées, afin de rendre leur utilisation plus fiable – et surtout plus simple.

À terme, l'obtention de données expérimentales (structurales mais aussi magnétiques) devrait permettre d'affiner les algorithmes de prédiction, mais aussi de construire une base de données des différents systèmes sur laquelle se baser afin de mener des études plus complexes de type *machine learning*. Les résultats obtenus au cours de cette thèse, même négatifs comme dans le cas du système Pb-H, ne peuvent que faire grandir notre compréhension des mécanismes d'hydruration et des propriétés physiques de ces composés. Le *machine learning* est une évolution logique de la démarche d'ores et déjà débutée dans certains travaux concernant les systèmes ternaires [64, 104, 171] : comment optimiser les paramètres régissant l'état supraconducteur afin d'obtenir des matériaux aux propriétés toujours plus intéressantes ? La complexité des interactions en jeu dans de tels milieux denses fait qu'il est bien souvent

impossible de décrire avec précision les relations entre les différents paramètres physiques d'un système donné. Toutefois, la mesure systématique et exhaustive de ces paramètres pourrait permettre aux algorithmes de *machine learning* [82] de prédire avec précision des informations telles que T_C, domaines de stabilité et de métastabilité – précision d'autant plus grande que le sera la banque de données expérimentales.

Analogies expérimentales avec l'hydrogène métallique

Hormis les propriétés de supraconductivité, un second point sur lequel nous avons insisté dans ce travail est l'analogie pouvant être faite entre certains systèmes et l'hydrogène atomique métallique. Cet état de l'hydrogène, qui devrait être stable aux alentours de 500 GPa [145], ne possède pas que des propriétés de supraconductivité hors normes. Il s'agit également d'un cas d'école fascinant pour la physique quantique, avec notamment des propriétés de superfluidité, voire un état superfluide métallique ou supraconducteur [10]. Si sa pression de synthèse est sur le point d'être atteinte expérimentalement [127], l'échantillon d'hydrogène atomique ainsi synthétisé serait vraisemblablement peu idéal pour mener une campagne de caractérisation complète de ses propriétés, de par ses dimensions de l'ordre de quelques micromètres. Certains systèmes d'hydrures, comme U-H et Pb-H étudiés dans cette thèse, pourraient servir de références expérimentales afin d'étudier l'hydrogène atomique. Si le système Pb-H ne peut pas être décrit comme étant accessible techniquement, avec une pression de synthèse supérieure à 140 GPa au moins, l'apparition d'UH_7 dès 37 GPa dans le système U-H autorise le développement de nombreuses nouvelles études. Le volume occupé par les atomes d'hydrogène est en parfait accord avec celui calculé pour l'hydrogène atomique pur, et le ratio de masses entre les deux éléments est tel que les propriétés vibrationnelles des atomes d'hydrogène devraient être totalement décorrélées de celles des atomes d'uranium. Nous avons donc découvert un système dans lequel les atomes d'hydrogène occupent le même espace que dans le système pur, avec un comportement vibrationnel similaire, et ce pour une pression d'équilibre accessible technologiquement de façon routinière et permettant de nombreux types de caractérisation.

Limites des mesures magnétiques SQUID et développement de nouvelles approches

La découverte de supraconductivité haute T_C dans H_2S comprimé [45] illustre, paradoxalement, une lacune expérimentale importante. Si cette T_C a pu être vérifiée par des mesures résistives et magnétiques (en cellule classique et en cellule pour magnétomètre, respectivement), les échantillons supraconducteurs n'ont pas été caractérisés structurellement. Il a fallu attendre d'autres mesures, sur d'autres échantillons, avec des protocoles expérimentaux tentant de reproduire la démarche initialement mise en œuvre. Cette approche, qui aura fait naître certaines controverses, présente un inconvénient majeur : rien ne permet d'affirmer avec certitude que les échantillons caractérisés par diffraction des rayons X sont de composition et de structure identiques à ceux pour lesquels a été mesurée la supraconductivité.

C'est pour remédier à ce problème que nous avons décidé de concevoir une nouvelle cellule miniature compatible avec un magnétomètre, mais également avec les instruments de caractérisation classiques. Ce travail, présenté dans le chapitre 2 de cette thèse, a permis de caractériser différents hydrures sous pression, avec cependant un bémol. La pression maximale atteinte lors de ces diverses expériences aura été de 40 GPa, pression maximale semblant être la limite mécanique de notre cellule pour le moment. Cette contrainte impose un champ d'études possible bien plus réduit qu'espéré, de nombreux super-hydrures n'étant pas stables dans ce domaine de pression. Au-delà de cette difficulté, qui pourrait peut-être être résolue à l'avenir, reste la problématique liée au volume minimal d'échantillon nécessaire à la détection d'un signal, qui à elle seule limite la dimension des diamants, et donc par extension la pression maximale atteignable. Ainsi, l'utilisation d'une telle cellule miniature ne saurait être une approche pérenne afin de développer une systématique de mesure sur de nombreux super-hydrures. Elle reste néanmoins une technique particulièrement fiable de détection de l'effet Meissner, et sera privilégiée à basse pression.

Parmi les autres techniques en développement pouvant permettre la détection de l'effet Meissner, ou bien la mesure directe du gap supraconducteur 2Δ, nous pouvons citer la spectroscopie de réflexion IR, la spectroscopie Mössbauer, et la mesure de fluorescence de centres NV. Elles permettent toutes les trois l'utilisation d'enclumes classiques, ne sont donc pas soumises à la même limite mécanique que notre cellule miniature, et restent compatibles avec une caractérisation structurale complète. La spectroscopie de réflexion IR [26] permet la mesure directe du gap supraconducteur. Cette technique est cependant soumise aux contraintes liées

à l'utilisation d'un synchrotron : le faisceau incident possède une tâche focale de dimension trop grande par rapport aux dimensions de la cavité expérimentale et de l'échantillon, et n'est pas assez brillant. Le développement actuel de nouveaux lasers IR, conjuguant grande puissance et encombrement minimal, pourrait permettre des mesures en laboratoire dans un large éventail de fréquences, et notamment à basse énergie (là où la lumière synchrotron ne permet pas d'avoir une résolution suffisante). La spectroscopie Mössbauer, qui nécessite l'utilisation d'une sonde dans la cavité expérimentale (par exemple de l'étain [202]), connaît les mêmes limites. Pour de très hautes pressions, la cavité expérimentale est telle que les dimensions de la sonde Mössbauer sont trop réduites pour permettre une mesure quantitative de l'expulsion des lignes de champ. La mise à niveau des synchrotrons sur des générations supérieures devrait permettre de gagner en brillance, et donc en rapport signal sur bruit. La fluorescence des centres NV [117] apparaît comment étant la technique la plus crédible à ce jour pour caractériser de manière complète et précise les super-hydrures. Les centres NV sont des paires atome d'azote - lacune dans la structure du diamant, et possèdent des niveaux d'énergie fluorescents. Soumis à un champ magnétique, la dégénérescence de ces niveaux est levée par effet Zeeman, et la mesure du spectre de fluorescence associé permet de caractériser directement l'environnement magnétique du centre NV (et notamment l'expulsion des lignes de champ due à l'effet Meissner lors de la transition normal-supraconducteur d'un échantillon voisin). Cette technique possède une résolution atomique (un centre NV implanté dans le diamant suffit à la mesure) et est non invasive (les spires nécessaires à la production d'une excitation GHz sont placées autour des diamants). La fluorescence des centres NV ne semble pas disparaître avec la pression, mais la validation de cette approche dans le domaine des 100 GPa reste à faire, et notamment en présence d'hydrogène. Les diamants pourraient être mécaniquement moins performants que les diamants purs, et les défauts pourraient également catalyser une diffusion de l'hydrogène dans la structure des enclumes. La tenue du joint pose également question, du fait de la présence d'une entaille dans les parois de la cavité expérimentale (nécessaire pour limiter les courants de Foucault et permettre au rayonnement GHz de pénétrer dans l'échantillon). Néanmoins, s'il reste encore beaucoup à faire, toutes les conditions semblent être réunies pour que la fluorescence des centres NV devienne la technique de caractérisation de choix des super-hydrures.

Des pistes pour l'optimisation des propriétés des super-hydrures

Ainsi, les techniques expérimentales de caractérisation des super-hydrures doivent nécessairement évoluer afin de mettre en place un dialogue théorie-expérience, et construire une base de

données qui, à terme, devrait nourrir les calculs *ab initio* afin de les rendre plus performants et prédictifs. Néanmoins, afin de capitaliser sur le potentiel que représente la découverte de la supraconductivité à température ambiante dans les super-hydrures, la question qui devrait rapidement être posée est celle de l'optimisation des propriétés de supraconductivité des super-hydrures, et de leur récupération à des pressions exploitables technologiquement.

Deux pistes ont été développées au cours de cette thèse pour tenter de répondre à cette problématique. La première est celle d'un possible effet d'échelle sur la T_C, notamment à travers notre étude d'échantillons nanométriques de palladium sous atmosphère d'hydrogène. En effet, pour un supraconducteur de type II, il a été montré que lorsque les dimensions du matériau sont du même ordre de grandeur que sa longueur de cohérence (typiquement quelques nanomètres pour un supraconducteur haute T_C [15]) la T_C peut s'en trouver modifiée [177]. Si notre étude n'a pas permis de conclure, probablement du fait de la distribution importante des tailles des nanoparticules, il s'agit là d'une piste intéressante à exploiter pour augmenter la T_C. La dimension du matériau possède également une influence sur la pression d'équilibre, modifiant la diffusivité de l'hydrogène dans le système. Dans le cas du palladium, la pression d'équilibre augmente lorsque la taille diminue, et ce phénomène est parfaitement réversible en pression. Néanmoins, il serait intéressant d'étudier l'effet de dimension sur la pression de transition entre deux phases d'un même hydrure, et sa réversibilité en pression : les effets de surface contraignant les paramètres de maille dans le cas d'échantillons de dimensions suffisamment réduites [217], on pourrait imaginer rendre des phases métastables en les piégeant grâce aux contraintes de surface – effet analogue à la précompression chimique des atomes d'hydrogène [9].

La seconde piste, développée dans le dernier chapitre de cette thèse, est de passer de systèmes binaires élément-hydrogène à des systèmes ternaires composé intermétallique-hydrogène, ou systèmes binaires dopés. Le dopage est une pratique courante en physique des matériaux [103], et c'est notamment ce qui a permis d'optimiser progressivement la T_C des cuprates [220]. Avec les prédictions *ab initio* comme guides, il serait ainsi possible de partir d'un échantillon préalablement dopé, et de l'hydrurer suivant le même protocole expérimental utilisé avec succès pour les systèmes binaires. Si l'effet du dopage est subtil, l'étude d'hydrures ternaires (basés sur des composés intermétalliques) promet quant à elle d'être un axe de recherche aussi vaste qu'intéressant. À travers l'exemple de deux systèmes (Fe-Al et Y-Fe), nous avons montré que les protocoles de synthèse des hydrures simples ne sont pas adaptés à la synthèse d'hydrures ternaires, le chauffage laser dissociant le composé intermétallique

en ses éléments simples. Néanmoins, l'hydruration spontanée d'YFe_2H_5 vers un hydrure de stœchiométrie supérieure est encourageante et pourrait être le fait d'autres systèmes. L'addition d'un second élément redistribue complètement les cartes de la supraconductivité et de la stabilité, et calculer les propriétés de tous les super-hydrures ternaires apparaît comme une tâche impossible tant le nombre de combinaisons parmi la classification périodique est grand. C'est là que le dialogue théorie-expérience, et l'implémentation d'algorithmes de type *machine learning*, sur lesquels nous sommes déjà revenus, prennent tout leur sens. Ils devraient permettre de faire avancer efficacement nos connaissances de ces systèmes complexes, d'abord en désignant les systèmes à étudier expérimentalement, et s'affinant à mesure que l'on accumulera des données expérimentales. À terme, l'on devrait ainsi pouvoir concevoir des hydrures aux paramètres optimisés pour la supraconductivité, avec des domaines de stabilité en pression suffisamment proches des conditions ambiantes pour être considérés comme viables technologiquement.

En 1965, Pierre-Gilles de Gennes décide de quitter le domaine de la supraconductivité pour se consacrer à la matière molle. À une collègue décidant de ne pas le suivre, il répondra : "Si tu veux perdre ton temps dans d'obscurs problèmes sans solution, vas-y" [168]. Aujourd'hui, les super-hydrures pourraient bien lui donner tort, tant les perspectives qu'ils laissent espérer sont révolutionnaires.

Bibliographie

[1] Y. Aharonov and D. Bohm. Significance of Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory. *Phys. Rev.*, 115(3):485, 1959.

[2] Y. Akahama and H. Kawamura. Pressure calibration of diamond anvil raman gauge to 310 GPa. *J. Appl. Phys.*, 100(4):043516, 2006.

[3] R. Akashi, W. Sano, R. Arita, and S. Tsuneyuki. Possible "Magnéli" Phases and Self-Alloying in the Superconducting Sulfur Hydride. *Phys. Rev. Lett.*, 117(7):075503, 2016.

[4] P. B. Allen and R. C. Dynes. Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. *Phys. Rev. B*, 12(3):905, 1975.

[5] NGK alloys CuBe. CuBe alloy, http://www.ngk-alloys.com/.

[6] P. W. Anderson. Theory of dirty superconductors. *J. Phys. Chem. Solids.*, 11(1):26, 1959.

[7] D. Aoki and J. Flouquet. Ferromagnetism and Superconductivity in Uranium compounds. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 81(1):011003, 2012.

[8] N. W. Ashcroft. Metallic Hydrogen: A High-Temperature Superconductor ? *Phys. Rev. Lett.*, 21(26):1748, 1968.

[9] N. W. Ashcroft. Hydrogen Dominant Metallic Alloys: High Temperature Superconductors ? *Phys. Rev. Lett.*, 92(18):187002, 2004.

[10] E. Babaev, A. Sudbo, and N. W. Ashcroft. A superconductor to superfluid phase transition in liquid metallic hydrogen. *Nature*, 431(7009):666, 2004.

[11] B. Baranowski, H. D. Hochheimer, K. Strössner, and W. Hönle. High pressure X-ray investigation of AlH_3 and Al at room temperature. *J. Less Common Met.*, 113(2):341, 1985.

[12] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of Superconductivity. *Phys. Rev.*, 108(5):1175, 1957.

[13] J. G. Bednorz and K. A. Muller. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B*, 64(2):189, 1986.

[14] D. Belforte and M. Levitt. *The industrial laser annual handbook*. Springer-Verlag New York Inc., 1990.

[15] L. Benfatto, A. Toschi, S. Caprara, and C. Castellani. Coherence length in superconductors from weak to strong coupling. *Phys. Rev. B*, 66(5):054515, 2002.

[16] B. Bewer. Soller slit design and characteristics. *J. Synchrotron Radiat.*, 19:185, 2012.

[17] R. Boehler and K. De Hantsetters. New anvil designs in diamond-cells. *High Pressure Res.*, 24(3):391, 2004.

[18] H. J. Boenig and J. F. Hauer. Commissioning Tests Of The Bonneville Power Administration 30 MJ Superconducting Magnetic Energy Storage Unit. *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, PAS-104(2):302, 1985.

[19] S. Bose, A. M. Garcia-Garcia, M. M. Ugeda, J. D. Urbina, C. H. Michaelis, I. Brihuega, and K. Kern. Observation of shell effects in superconducting nanoparticles of Sn. *Nat. Mater.*, 9:550, 2010.

[20] A. Boultif and D. Louer. Powder pattern indexing with the dichotomy method. *J. Appl. Cryst*, 37:724, 2004.

[21] N. Bourgeois, J.-C. Crivello, P. Cenedese, and J.-M. Joubert. Systematic First-Principles Study of Binary Metal Hydrides. *ACS Comb. Sci.*, 19(8):513, 2017.

[22] N. Bourgeois, J.-C. Crivello, P. Cenedese, V. Paul-Boncout, and J.-M. Joubert. Vibration analysis of hydrogen, deuterium and tritium in metals: consequences on the isotope effect. *J. Phys. Condens. Mat.*, 30:335402, 2018.

[23] P. W. Bridgman. The Technique of High Pressure Experimenting. *P. Am. Acad. Arts Sci.*, 49(11):627, 1914.

[24] K. Brownsberger, M. Ahart, M. Somayazulu, C. Park, S. A. Gramsch, and R. J. Hemley. X-ray Diffraction, Lattice Structure, and Equation of State of PdH_x and PdD_x to Megabar Pressures. *J. Phys. Chem. C*, 121(49):27327, 2017.

[25] J. E. Burke and C. S. Smith. The formation of uranium hydride. *J. Am. Chem. Soc.*, 69(10):2500, 1947.

[26] F. Capitani, B. Langerome, J.-B. Brubach, P. Roy, A. Drozdov, M. I. Eremets, E. J. Nicol, J. P. Carbotte, and T. Timusk. Spectroscopic evidence of a new energy scale for superconductivity in H_3S. *Nat. Phys.*, 13:859, 2017.

[27] CCP14. Chekcell Software, http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/chekcellb.html.

[28] Y. Cheng, C. Zhang, T. Wang, G. Zhong, C. Yang, X.-J. Chen, and H.-Q. Lin. Pressure-induced superconductivity in H_2-containing hydride $PbH_4(H_2)_2$. *Sci. Rep.*, 5:16475, 2015.

[29] J. Chevallier. Contribution à l'étude du système Uranium-Hydrogène, 1965.

[30] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, and Y. Q. Wang. Evidence for superconductivity above 40 K in the La-Ba-Cu-O compound system. *Phys. Rev. Lett.*, 58(4):405, 1987.

[31] J. S. Chung, K. H. Lee, and D. Stroud. Dynamical properties of superconducting arrays. *Phys. Rev. B*, 40(10):6570, 1989.

[32] M. J. Clark and T. F. Smith. Pressure dependence of T_c for lead. *J. Low Temp. Phys.*, 32(3-4):495, 1978.

[33] J. Clarke and F. K. Wilhelm. Superconducting quantum bits. *Nature*, 453:1031, 2008.

[34] J. K. Cockcroft and A. N. Fitch. The solid phases of deuterium sulphide by powder neutron diffraction. *Z. Kristallogr.*, 193(1-2):1, 1990.

[35] Collective. *Handbook of the physicochemical properties of the elements*. Samsonov GV.

[36] J. C. Cooley and M. C. Aronson. Origins of paramagnetism in beryllium-copper alloys. *J. Alloy Compd.*, 228(2):195, 1995.

[37] H. Cynn, J. E. Klepeis, C-S. Yoo, and D. A. Young. Osmium has the Lowest Experimentally Determined Compressibility. *Phys. Rev. Lett.*, 88(13):135701, 2002.

[38] J. P. Desclaux and P. Pyykko. Relativistic and non-relativistic Hartree-Fock one-centre expansion calculations for the series CH_4 to PbH_4 within the spherical approximation. *Chem. Phys. Lett.*, 29(4):534, 1974.

[39] Quantum Design. MPMS3 User's Guide, https://www.qdusa.com/products/mpms3.html.

[40] A. Dewaele, P. Loubeyre, and M. Mezouar. Equations of state of six metals above 94 GPa. *Phys. Rev. B*, 70(9):094112, 2004.

[41] A. Dewaele, P. Loubeyre, F. Occelli, O. Marie, and M. Mezouar. Toroidal diamond anvil cell for detailed measurements under extreme static pressures. *Nat. Commun.*, 9(1):2913, 2018.

[42] A. Dewaele, M. Torrent, P. Loubeyre, and M. Mezouar. Compression curves of transition metals in the Mbar range: Experiments and projector augmented-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 78(10):104102, 2008.

[43] J. M. Dickey and A. Paskin. Phonon Spectrum Changes in Small Particles and Their Implications for Superconductivity. *Phys. Rev. Lett.*, 21(20):1441, 1968.

[44] X. Dong, A. R. Oganov, A. F. Goncharov, E. Stavrou, S. Lobanov, G. Saleh, G.-R. Qian, Q. Zhu, C. Gatti, V. L. Deringer, R. Dronskowski, X.-F. Zhou, V. B. Prakapenka, Z. Konopkova, I. A. Popov, A. I. Boldyrev, and H.-T. Wang. A stable compound of helium and sodium at high pressure. *Nat. Chem.*, 9:440, 2017.

[45] A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature*, 525:73, 2015.

[46] A. P. Drozdov, P. P. Kong, V. S. Minkov, S. P. Besedin, M. A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. F. Balakirev, D. E. Graf, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, D. A. Knyazev, M. Tkacz, and M. I. Eremets. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures. *Nature*, 569(7757):528, 2019.

[47] A.P. Drozdov, M. I. Eremets, and I. A. Troyan. Superconductivity above 100 K in PH_3 at high pressures. *arXiv e-prints*, 2015.

[48] D. Duan, Y. Liu, F. Tian, D. Li, X. Huang, Z. Zhao, H. Yu, B. Liu, W. Tian, and T. Cui. Pressure-induced metallization of dense $(H_2S)_2H_2$ with high-T_c superconductivity. *Sci. Rep.*, 4:6968, 2014.

[49] L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, V. B. Prakapenka, and A. M. Abakumov. Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar. *Nat. Commun.*, 3:1163, 2012.

[50] J. L. Duchateau, J. Y. Journeaux, and B. Gravil. Tore Supra Superconducting Toroidal Magnetic Field System. *Fusion Sci. Technol.*, 56(3):1092, 2009.

[51] Almax Easylab. https://www.almax-easylab.com.

[52] M. Einaga, M. Sakata, T. Ishikawa, K. Shimizu, M. I. Eremets, A. P. Drozdov, I. A. Troyan, N. Hirao, and Y. Ohishi. Crystal structure of the superconducting phase of sulfur hydride. *Nat. Phys.*, 12:835, 2016.

[53] G. M. Eliashberg. Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *Sov. Phys. - JETP*, 11(3):696, 1960.

[54] G. M. Eliashberg. Temperature Green's Function for Electrons in a Superconductor. *Sov. Phys. - JETP*, 12(5):1000, 1961.

[55] S. Endo, A. Honda, K. Koto, O. Shimomura, T. Kikegawa, and N. Hamaya. Crystal structure of high-pressure phase-IV solid hydrogen sulfide. *Phys. Rev. B*, 57(10):5699, 1998.

[56] S. Endo, N. Ichimiya, K. Koto, S. Sasaki, and H. Shimizu. X-ray-diffraction study of solid hydrogen sulfide under high pressure. *Phys. Rev. B*, 50(9):5865, 1994.

[57] M. I. Eremets, I. A. Trojan, S. A. Medvedev, J. S. Tse, and Y. Yao. Superconductivity in Hydrogen Dominant Materials: Silane. *Science*, 319(5869):1506, 2008.

[58] I. Errea, M. Calandra, and F. Mauri. First-Principles Theory of Anharmonicity and the Inverse Isotope Effect in Superconducting Palladium-Hydride compounds. *Phys. Rev. Lett.*, 111(17):177002, 2013.

[59] I. Errea, M. Calandra, and F. Mauri. Anharmonic free energies and phonon dispersions from the stochastic self-consistent harmonic approximation: Application to platinum and palladium hydrides. *Phys. Rev. B*, 89(6):064302, 2014.

[60] I. Errea, M. Calandra, C. J. Pickard, J. Nelson, R. J. Needs, Y. Li, H. Liu, Y. Zhang, Y. Ma, and F. Mauri. High-Pressure Hydrogen Sulfide from First Principles: A Strongly Anharmonic Phonon-Mediated Superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 114(15):157004, 2015.

[61] I. Errea, M. Calandra, C. J. Pickard, J. R. Nelson, R. J. Needs, Y. Li, H. Liu, Y. Zhang, Y. Ma, and F. Mauri. Quantum hydrogen-bond symmetrization in the superconducting hydrogen sulfide system. *Nature*, 532:81, 2016.

[62] NiCrAl EVEK. http://www.evek.org/splav-40hnyu-vi.html.

[63] Y. Filinchuk, R. Cerny, and H. Hagemann. Insight into $Mg(BH_4)_2$ with Synchrotron X-ray Diffraction: Structure Revision, Crystal Chemistry, and Anomalous Thermal Expansion. *Chem. Mater.*, 21(5):925, 2009.

[64] J. A. Flores-Livas, A. Sanna, M. Grauzinyte, A. Davydov, S. Goedecker, and M. A. L. Marques. Emergence of superconductivity in doped H_2O ice at high pressure. *Sci. Rep.*, 7(1):6825, 2017.

[65] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett, and S. Block. Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence. *Science*, 176(4032):284, 1972.

[66] H. Frohlich. On the theory of superconductivity: the one-dimensional case. *P. R. Soc. A*, 223(1154), 1954.

[67] H. Fujihisa, H. Yamawaki, M. Sakashita, K. Aoki, S. Sasaki, and H. Shimizu. Structures of H_2S Phases I' and IV under high pressure. *Phys. Rev. B*, 57(5):2651, 1998.

[68] H. Fujihisa, H. Yamawaki, M. Sakashita, A. Nakayama, T. Yamada, and K. Aoki. Molecular dissociation and two low-temperature high-pressure phases of H_2S. *Phys. Rev. B*, 69(21):214102, 2004.

[69] H. Fujihisa, H. Yamawaki, M. Sakashita, A. Nakayama, T. Yamada, and K. Aoki. Molecular dissociation and two low-temperature high-pressure phases of H_2S. *Phys. Rev. B*, 69(21):214102, 2004.

[70] Y. Fukai and N. Okuma. Formation of Superabundant Vacancies in Pd Hydride under High Hydrogen Pressures. *Phys. Rev. Lett.*, 73(12):1640, 1994.

[71] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, and H. K. Mao. Superconductivity up to 164 K in $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+d}$ (m=1, 2, and 3) under quasihydrostatic pressures. *Phys. Rev. B*, 50(6):4260, 1994.

[72] V. L. Ginzburg. Ferromagnetic Superconductors. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 31(2):202, 1957.

[73] V. L. Ginzburg and L. D. Landau. On the Theory of superconductivity. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 20:1064, 1950.

[74] A. F. Goncharov, S. S. Lobanov, I. Kruglov, X.-M. Zhao, X.-J. Chen, A. R. Oganov, Z. Konopkova, and V. B. Prakapenka. Hydrogen sulfide at high pressure: Change in stoichiometry. *Phys. Rev. B*, 93(17):174105, 2016.

[75] A. F. Goncharov, S. S. Lobanov, V. B. Prakapenka, and E. Greenberg. Stable high-pressure phases in the H-S system determined by chemically reacting hydrogen and sulfur. *Phys. Rev. B*, 95(14):140101, 2017.

[76] E. E. Gordon, K. Xu, H. Xiang, A. Bussmann-Holder, R. K. Kremer, A. Simon, J. Kohler, and M.-H. Whangbo. Structure and Composition of the 200 K-Superconducting Phase of H_2S at Ultrahigh Pressure: The Perovskite $(SH^-)(H_3S^+)$. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 55(11):3682, 2016.

[77] L. P. Gor'kov and V. Z. Kresin. Colloquium: High pressure and road to room temperature superconductivity. *Rev. Mod. Phys.*, 90(1):011001, 2018.

[78] T. Goto, Y. Shindo, H. Takahashi, and S. Ogawa. Magnetic properties of the itinerant metamagnetic system $Co(S,Se)_2$ under high magnetic fields and high pressure. *Phys. Rev. B*, 56(21):14019, 1997.

[79] T. Graham. On the relation of hydrogen to palladium. *P. R. Soc. London*, 17:212, 1869.

[80] S. Graser, P. J. Hirschfeld, T. Kopp, R. Gutser, B. M. Andersen, and J. Mannhart. How grain boundaries limit supercurrents in high-temperature superconductors. *Nat. Phys.*, 6:609, 2010.

[81] L. Gréaux, S.and Gautron, D. Andrault, N. Bolfan-Casanova, N. Guignot, and J. Haines. Structural characterization of natural UO_2 at pressures up to 82 GPa and temperatures up to 2200 K. *Am. Mineral.*, 93:1090, 2008.

[82] J. E. Gubernatis and T. Lookman. Machine learning in materials design and discovery: Examples from the present and suggestions for the future. *Phys. Rev. Materials*, 2(12):120301, 2018.

[83] N. Guignot, A. Dewaele, M. Roskosz, G. Morard, P. Loubeyre, G. Garbarino, J.-P. Perrillat, and M. Mezouar. The Core Density and Elastic Anisotropy: insights from the *hcp*-Fe and $Fe_{0.8}Ni_{0.2}$ Alloy P-V-T Equations of State and c/a Ratio to 220 GPa and 3000 K. *AGU Fall Meeting Abstracts*, 2009.

[84] I. Halevy, S. Salhov, S. Zalkind, M. Brill, and I. Yaar. High pressure study of β-UH_3 crystallographic and electronic structure. *J. Alloy Compd.*, 370(1):59, 2004.

[85] C. Heil, S. di Cataldo, G. B. Bachelet, and L. Boeri. Superconductivity in sodalite-like yttrium hydride clathrates. *Phys. Rev. B*, 99(22):220502, 2019.

[86] R. J. Hemley. Effects of High Pressure on Molecules. *A. Rev. Phys. Chem.*, 51(1):763, 2000.

[87] H. Hemmes, A. Driessen, R. Griessen, and M. Gupta. 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*, 39(7):4110, 1989.

[88] J. E. Hirsch and F. Marsiglio. Electron-phonon or hole superconductivity in MgB_2. *Phys. Rev. B*, 64(14):144523, 2001.

[89] Robert E. Hodder. Pressure Effects on the Superconducting Transition Temperature of Pb. *Phys. Rev.*, 180(2):530, 1969.

[90] T. Ishikawa, A. Nakanishi, K. Shimizu, H. Katayama-Yoshida, T. Oda, and N. Suzuki. Superconducting H_5S_2 phase in sulfur-hydrogen system under high-pressure. *Sci. Rep.*, 6:23160, 2016.

[91] O. Isnard, V. Paul-Boncour, Z. Arnold, C. V. Colin, T. Leblond, J. Kamarad, and H. Sugiura. Pressure-induced changes in the structural and magnetic properties of $YFe_2D_{4.2}$. *Phys. Rev. B*, 84(9):094429, 2011.

[92] Z. Jenei, E. F. O'Bannon, S. T. Weir, H. Cynn, M. J. Lipp, and W. J. Evans. Single crystal toroidal diamond anvils for high pressure experiments beyond 5 megabar. *Nat. Commun.*, 9(1):3563, 2018.

[93] B. D. Josephson. Possible new effects in superconductive tunnelling. *Phys. Lett.*, 1(7):251, 1962.

[94] H. Kamerlingh Onnes. The liquefaction of helium. *KNAW Proceedings*, 11:168, 1909.

[95] H. Kamerlingh Onnes. Further experiments with Liquid Helium G. On the electrical resistance of Pure Metals etc. VI. On the Sudden Change in the Rate at which the Resistance of Mercury Disappears. *KNAW Proceedings*, 14 II:818, 1912.

[96] H. Kamerlingh Onnes. Further experiments with liquid helium. H. On the electrical resistance of pure metals etc. VII. The potential difference necessary for the electric current through mercury below 4°19 K. *KNAW Proceedings*, 15 II:1406, 1913.

[97] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono. Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(31):10012, 2006.

[98] H. Kawamura, K. Tachikawa, O. Shimomura, and A. Onodera. *Measurement of Superconductivity under High Pressure*. Yasukochi and Nagano, 1982.

[99] S. Khambholja and A. Sinha. Structural and Vibrational Properties of Lead-Lithium Alloys: A First Principles Study. *Proceedings*, 2018.

[100] H. R. Khan and C. J. Raub. Ferromagnetism and Superconductivity. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 15(1):211, 1985.

[101] D. Y. Kim, R. H. Scheicher, and R. Ahuja. Predicted High-Temperature Superconducting State in the Hydrogen-Dense Transition-Metal Hydride YH_3 at 40 K and 17.7 GPa. *Phys. Rev. Lett.*, 103(7):077002, 2009.

[102] R. K. Kirschman. Cold electronics: an overview. *Cryogenics*, 25(3):115, 1985.

[103] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, 8 edition, 2004.

[104] C. Kokail, W. von der Linden, and L. Boeri. Prediction of high-T_c conventional superconductivity in the ternary lithium borohydride system. *Phys. Rev. Materials*, 1(7):074803, 2017.

[105] K. Koyama, S. Hane, K. Kamishima, and T. Goto. Instrument for high resolution magnetization measurements at high pressures, high magnetic fields and low temperatures. *Rev. Sci. Instrum.*, 69(8):3009, 1998.

[106] V. Z. Kresin, H. Gutfreund, and W. A. Little. Superconducting state in strong coupling. *Solid State Commun.*, 51(5):339, 1984.

[107] V. M. Krivtsun, Y. A. Kuritsyn, and E. P. Snegirev. Observation of IR Absorption Spectra of the Unstable PbH_4 Molecule. *Opt. Spectrosc.*, 86(5):686, 1999.

[108] I. A. Kruglov, A. G. Kvashnin, A. F. Goncharov, A. R. Oganov, S. S. Lobanov, N. Holtgrewe, S. Jiang, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, and A. V. Yanilkin. Uranium polyhydrides at moderate pressures: Prediction, synthesis, and expected superconductivity. *Science Advances*, 4(10), 2018.

[109] I. A. Kruglov, A. G. Kvashnin, A. F. Goncharov, A. R. Oganov, S. S. Lobanov, N. Holtgrewe, S. Jiang, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, and A. V. Yanilkin. Uranium polyhydrides at moderate pressures: Prediction, synthesis, and expected superconductivity. *Science Advances*, 4(10), 2018.

[110] T. Kuji, Y. Matsumura, H. Uchida, and T. Aizawa. Hydrogen absorption of nanocrystalline palladium. *J. Alloy Compd.*, 330-332:718, 2002.

[111] A. G. Kvashnin, I. A. Kruglov, D. V. Semenok, and A. R. Oganov. Iron Superhydrides FeH_5 and FeH_6: Stability, Electronic Properties, and Superconductivity. *J. Phys. Chem. C*, 122(8):4731, 2018.

[112] R. Lamber, S. Wetjen, and N. I. Jaeger. Size dependence of the lattice parameter of small palladium particles. *Phys. Rev. B*, 51(16):10968, 1995.

[113] L. D. Landau. On the Theory of Phase Transitions. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 7:19, 1937.

[114] D. Laniel, G. Weck, and P. Loubeyre. Direct Reaction of Nitrogen and Lithium up to 75 GPa: Synthesis of the Li_3N, LiN, LiN_2, and LiN_5 Compounds. *Inorg. Chem.*, 57(17):10685, 2018.

[115] F. Le Guyadec, X. Génin, J. P. Bayle, O. Dugne, A. Duhart-Barone, and C. Ablitzer. Pyrophoric behaviour of uranium hydride and uranium powders. *J. Nucl. Mater.*, 396(2):294, 2010.

[116] J. E. Lenz. A review of magnetic sensors. *Proceedings of the IEEE*, 78(6):973, 1990.

[117] M. Lesik, T. Plisson, L. Toraille, J. Renaud, F. Occelli, M. Schmidt, O. Salord, A. Delobbe, T. Debuisschert, L. Rondin, P. Loubeyre, and J.-F. Roch. Magnetic measurements on micron-size samples under high pressure using designed NV centers. *arXiv e-prints*, page arXiv:1812.09894, 2018.

[118] D. Li, Y. Liu, F.-B. Tian, S.-L. Wei, Z. Liu, D.-F. Duan, B.-B. Liu, and T. Cui. Pressure-induced superconducting ternary hydride H_3SXe: A theoretical investigation. *Front. Phys.*, 13(5):137107, 2018.

[119] Y. Li, J. Hao, H. Liu, Y. Li, and Y. Ma. The metallization and superconductivity of dense hydrogen sulfide. *J. Chem. Phys.*, 140(17):174712, 2014.

[120] Y. Li, J. Hao, H. Liu, J. S. Tse, Y. Wang, and Y. Ma. Pressure-stabilized superconductive yttrium hydrides. *Sci. Rep.*, 5:9948, 2015.

[121] 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. Dissociation products and structures of solid H_2S at strong compression. *Phys. Rev. B*, 93(2):020103, 2016.

[122] H. Liu, I. I. Naumov, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft, and R. J. Hemley. Potential high-T_c superconducting lanthanum and yttrium hydrides at high pressure. *P. Natl. A. Sci.*, 114(27):6990, 2017.

[123] Z. Liu, J. Botana, A. Hermann, S. Valdez, E. Zurek, D. Yan, H.-Q. Lin, and M.-S. Miao. Reactivity of He with ionic compounds under high pressure. *Nat. Commun.*, 9(1):951, 2018.

[124] F. London and H. London. Supraleitung und diamagnetismus. *Physica*, 2(1-12):341, 1935.

[125] B. Lorenz, R. L. Meng, and C. W. Chu. High-pressure study on Mgb_2. *Phys. Rev. B*, 64(1):012507, 2001.

[126] P. Loubeyre, F. Occelli, and P. Dumas. Hydrogen phase IV revisited via synchrotron infrared measurements in H_2 and D_2 up to 290 GPa at 296 K. *Phys. Rev. B*, 87(13):134101, 2013.

[127] P. Loubeyre, F. Occelli, and P. Dumas. Observation of a first order phase transition to metal hydrogen near 425 GPa. *arXiv e-prints*, page arXiv:1906.05634, 2019.

[128] L. F. Lundegaard, G. Weck, M. I. McMahon, S. Desgreniers, and P. Loubeyre. Observation of an O_8 molecular lattice in the ε phase of solid oxygen. *Nature*, 443(7108):201, 2006.

[129] Y. Ma, M. Eremets, A. R. Oganov, Y. Xie, I. Trojan, S. Medvedev, A. O. Lyakhov, M. Valle, and V. Prakapenka. Transparent Dense Sodium. *Nature*, 458:182, 2009.

[130] A. Machida, A. Ohmura, T. Watanuki, T. Ikeda, K. Aoki, S. Nakano, and K. Takemura. X-ray diffraction investigation of the hexagonal–fcc structural transition in yttrium trihydride under hydrostatic pressure. *Solid State Commun.*, 138(9):436, 2006.

[131] A. Mager. Magnetic shields. *IEEE Transactions on Magnetics*, 6(1):67, 1970.

[132] A. Majumdar, J. S. Tse, M. Wu, and Y. Yao. Superconductivity in FeH_5. *Phys. Rev. B*, 96(20):201107, 2017.

[133] A. Majumdar, J. S. Tse, and Y. Yao. Mechanism for the Structural Transformation to the Modulated Superconducting Phase of Compressed Hydrogen Sulfide. *Sci. Rep.*, 9(1):5023, 2019.

[134] E. G. Maksimov and D. Y. Savrasov. Lattice stability and superconductivity of the metallic hydrogen at high pressure. *Solid State Commun.*, 119(10):569, 2001.

[135] P. Mangin and R. Kahn. *Superconductivity: An introduction*. Springer, 1 edition, 2017.

[136] H. K. Mao, J. Xu, and P. M. Bell. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *J. Geophys. Res. Sol. Ea.*, 91(B5):4673, 1986.

[137] A. Marizy, G. Geneste, P. Loubeyre, B. Guigue, and G. Garbarino. Synthesis of bulk chromium hydrides under pressure of up to 120 GPa. *Phys. Rev. B*, 97(18):184103, 2018.

[138] A. Marizy, B. Guigue, F. Occelli, B. Leridon, and P. Loubeyre. A symmetric miniature diamond anvil cell for magnetic measurements on dense hydrides in a SQUID magnetometer. *High Pressure Res.*, 37(4):465, 2017.

[139] M. Martinez-Canales and A. Bergara. No evidence of metallic methane at high pressure. *High Pressure Res.*, 26(4):369, 2006.

[140] E. Mas de les Valls, L. A. Sedano, L. Batet, I. Ricapito, A. Aiello, O. Gastaldi, and F. Gabriel. Lead–lithium eutectic material database for nuclear fusion technology. *J. Nucl. Mater.*, 376(3):353, 2008.

[141] N. D. Mathur, F. M. Grosche, S. R. Julian, I. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. Haselwimmer, and G. G. Lonzarich. Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds. *Nature*, 394(6688):39, 1998.

[142] T. Matsuoka, M. Hishida, K. Kuno, N. Hirao, Y. Ohishi, S. Sasaki, K. Takahama, and K. Shimizu. Superconductivity of platinum hydride. *Phys. Rev. B*, 99(14):144511, 2019.

[143] B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller, and E. Corenzwit. Superconductivity of Nb_3Sn. *Phys. Rev.*, 95(6):1435, 1954.

[144] J. McCurry. Japan's maglev train breaks world speed record with 600 km/h test run. *The Guardian*, 2015.

[145] J. M. McMahon and D. M. Ceperley. High-temperature superconductivity in atomic metallic hydrogen. *Phys. Rev. B*, 84(14):144515, 2011.

[146] W. L. McMillan. Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors. *Phys. Rev.*, 167(2):331, 1968.

[147] W. Meissner and R. Ochsenfeld. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfahigkeit. *Naturwissenschaften*, 21:787, 1933.

[148] D. Meng, M. Sakata, K. Shimizu, Y. Iijima, H. Saitoh, T. Sato, S. Takagi, and S. Orimo. Superconductivity of the hydrogen-rich metal hydride Li_5MoH_{11} under high pressure. *Phys. Rev. B*, 99(2):024508, 2019.

[149] JX Nippon Mining and Metals. CuTi alloy, https://www.nmm.jx-group.co.jp/.

[150] G. Morrow. Progress in MRI magnets. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 10(1):744, 2000.

[151] O. A. Mukhanov, D Kirichenko, I. V. Vernik, T. V. Filippov, A. Kirichenko, R. Webber, V. Dotsenko, A. Talalaevskii, J. C. Tang, A. Sahu, P. Shevchenko, R. Miller, S. B. Kaplan, S. Sarwana, and D. Gupta. Superconductor Digital-RF Receiver Systems. *IEICE Transactions on Electronics*, E91.C(3):306, 2008.

[152] R. N. R. Mulford, F. H. Ellinger, and W. H. Zachariasen. A New Form of Uranium Hydride. *J. Am. Chem. Soc.*, 76(1):297, 1954.

[153] H. Nguyen, Z. Chi, T. Matsuoka, T. Kagayama, and K. Shimizu. Pressure-Induced Metallization of Yttrium Trihydride, YH_3. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 81(Suppl.B):SB041, 2012.

[154] S. Nomura, N. Watanabe, C. Suzuki, H. Ajikawa, M. Uyama, S. Kajita, Y. Ohata, H. Tsutsui, S. Tsuji-Iio, and R. Shimada. Advanced configuration of superconducting magnetic energy storage. *Energy*, 30(11):2115, 2005.

[155] A. R. Oganov and C. W. Glass. Crystal structure prediction using *ab initio* evolutionary techniques: Principles and applications. *J. Chem. Phys.*, 124(24):244704, 2006.

[156] O. Orr, H. Godfrey, C. Broan, D. Goddard, G. Woodhouse, P. Durham, A. Diggle, and J. Bradshaw. Kinetics of the reaction between water and uranium hydride prepared under conditions relevant to uranium storage. *J. Alloy Compd.*, 695:3727, 2017.

[157] T. Palasyuk and M. Tkacz. Hexagonal to cubic phase transition in YH_3 under high pressure. *Solid State Commun.*, 133(7):477, 2005.

[158] F. Paneth and K. Furth. Uber Zinnwasserstoff (I. Mitteilung). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 52(10):2020, 1919.

[159] F. Paneth and E. Rabinowitsch. Uber die Gewinnung des Zinnwasserstoffs durch kathodische Reduktion. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 57(10):1877, 1924.

[160] V. Paul-Boncour, S. M. Filipek, A. Percheron-Guégan, I. Marchuk, and J. Pielaszek. Structural and magnetic properties of RFe_2H_5 hydrides (R=Y, Er). *J. Alloy Compd.*, 317-318:83, 2001.

[161] T. Peacock, P. Verhoeve, N. Rando, M. A. C. Perryman, B. G. Taylor, and P. Jakobsen. Superconducting tunnel junctions as detectors for ultraviolet, optical, and near infrared astronomy. *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, 123(3):581, 1997.

[162] C. M. Pépin. *Synthesis and Characterization of Light Elements Hydrides under High Pressure*. PhD thesis, Ecole polytechnique, 2015.

[163] C. M. Pépin, A. Dewaele, G. Geneste, P. Loubeyre, and M. Mezouar. New Iron Hydrides under High Pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 113(26):265504, 2014.

[164] C. M. Pépin, G. Geneste, A. Dewaele, M. Mezouar, and P. Loubeyre. Synthesis of FeH_5: A layered structure with atomic hydrogen slabs. *Science*, 357(6349):382, 2017.

[165] C. M. Pépin and P. Loubeyre. Layered structure and re-entrant disproportionation observed in crystalline BeH_2 under pressure. *Phys. Rev. B*, 93(22):224104, 2016.

[166] C. M. Pépin, P. Loubeyre, F. Occelli, and P. Dumas. Synthesis of lithium polyhydrides above 130 GPa at 300 K. *P. Natl. A. Sci.*, 112(25):7673, 2015.

[167] A. B. Pippard and W. L. Bragg. An experimental and theoretical study of the relation between magnetic field and current in a superconductor. *P. R. Soc. A*, 216(1127), 1953.

[168] F. Plévert. *Pierre-Gilles de Gennes : Gentleman physicien*. Belin, 2009.

[169] C. Prescher and V. B. Prakapenka. DIOPTAS: a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration. *High Pressure Res.*, 35(3):223, 2015.

[170] P. Pyykko and J. P. Descaux. Dirac-Fock one-centre calculations show $(114)H_4$ to resemble PbH_4. *Nature*, 266(5600):336, 1977.

[171] M. Rahm, R. Hoffmann, and N. W. Ashcroft. Ternary Gold Hydrides: Routes to Stable and Potentially Superconducting Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 139(25):8740, 2017.

[172] S. Rekhi, L. Dubrovinsky, and S. Saxena. Temperature-induced ruby fluorescence shifts up to a pressure of 15 GPa in an externally heated diamond anvil cell. *High Temp. - High Pres.*, 31:299, 1999.

[173] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 2:65, 1969.

[174] T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Proc. EPDIC 7*, page 118, 2000.

[175] L. Rossi. Superconductivity: its role, its success and its setbacks in the Large Hadron Collider of CERN. *Suercond. Sci. Tech.*, 23(3):034001, 2010.

[176] A. L. Ruoff. On the yield strength of diamond. *J. Appl. Phys.*, 50(5):3354, 1979.

[177] S. Sarkar, N. Kulkarni, R. Kulkarni, K. Thekkepat, U. Waghmare, and P. Ayyub. Is There a Lower Size Limit for Superconductivity ? *Nano Lett.*, 17(11):7027, 2017.

[178] R. M. Scanlan, A. P. Malozemoff, and D. C. Larbalestier. Superconducting materials for large scale applications. *Proceedings of the IEEE*, 92(10):1639, 2004.

[179] T. Scheler, O. Degtyareva, and E. Gregoryanz. On the effects of high temperature and high pressure on the hydrogen solubility in rhenium. *J. Chem. Phys.*, 135:214501, 2011.

[180] J. E. Schirber and C. J. M. Northrup. Concentration dependence of the superconducting transition temperature in PdH_x and PdD_x. *Phys. Rev. B*, 10(9):3818, 1974.

[181] K. Shigematsu, H. Ohta, K. Hoshino, H. Takayama, O. Yagishita, S. Yamazaki, H. Takahara, and M. Aono. Magnetic Shield of High-T_c Oxide Superconductors at 77 K. *Jpn. J. Appl. Phys*, 28(Part 2, No. 5):L813, 1989.

[182] K. Shimizu, T. Kimura, S. Furomoto, K. Takeda, K. Kontani, Y. Onuki, and K. Amaya. Superconductivity in the non-magnetic state of iron under pressure. *Nature*, 412(6844):316, 2001.

[183] V. A. Sidorov, M. Nicklas, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, Y. Bang, A. V. Balatsky, and J. D. Thompson. Superconductivity and Quantum Criticality in $CeCoIn_5$. *Phys. Rev. Lett.*, 89(15):157004, 2002.

[184] A. Sieverts and E. Bergner. Versuche uber die Loslichkeit von Argon und Helium in festen und flussigen Metallen. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 45(2):2576, 1912.

[185] T. Skoskiewicz. Superconductivity in the palladium-hydrogen and palladium-nickel-hydrogen systems. *Berich. Bunsen. Gesell.*, 76(8):847, 1972.

[186] M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin, and R. J. Hemley. Evidence for Superconductivity above 260 K in Lanthanum Superhydride at Megabar Pressures. *Phys. Rev. Lett.*, 122(2):027001, 2019.

[187] T. A. Strobel, P. Ganesh, M. Somayazulu, P. R. C. Kent, and R. J. Hemley. Novel Cooperative Interactions and Structural Ordering in H_2S-H_2. *Phys. Rev. Lett.*, 107(25):255503, 2011.

[188] V. V. Struzhkin, M. I. Eremets, W. Gan, H. Mao, and R. J. Hemley. Superconductivity in Dense Lithium. *Science*, 298(5596):1213, 2002.

[189] V. V. Struzhkin, D. Y. Kim, E. Stavrou, T. Muramatsu, H.-K. Mao, C. J. Pickard, R. J. Needs, V. B. Prakapenka, and A. F. Goncharov. Synthesis of sodium polyhydrides at high pressures. *Nat. Commun.*, 7:12267, 2016.

[190] M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. Gopalakrishnan, P. L. Gai, J. C. Calabrese, T. R. Askew, R. B. Flippen, and A. W. Sleight. Bulk Superconductivity up to 122 K in the Tl-Pb-Sr-Ca-Cu-O System. *Science*, 242(4876):249, 1988.

[191] H. Sugiura, I. Marchuk, V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guégan, T. Kitazawa, and S. M. Filipek. Pressure induced phase transitions and EOS of several Laves phase hydrides. *J. Alloy Compd.*, 356-357:32, 2003.

[192] H. M. Syed, T. J. Gould, C. J. Webb, and E. M. Gray. Superconductivity in palladium hydride and deuteride at 52-61 kelvin. *arXiv e-prints*, page arXiv:1608.01774, 2016.

[193] Leblond T., V. Paul-Boncour, and A. Percheron-Guégan. Isotope effect on the thermodynamic and structural properties of $Y_{1-y}R_yFe_2(H,D)_{x(y)}$ compounds (R=Tb, Er, Lu ; $4.0 < x(y) < 4.5$). *J. Alloy Compd.*, 446-447:419, 2007.

[194] K. Takemura and A. Dewaele. Isothermal equation of state for gold with a He-pressure medium. *Phys. Rev. B*, 78(10):104119, 2008.

[195] L. R. Testardi, J. H. Wernick, and W. A. Royer. Superconductivity with onset above 23 K in Nb_3Ge sputtered films. *Solid State Commun.*, 15(1):1, 1974.

[196] M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. McGraw-Hill, New York, 2 edition, 1996.

[197] I. Tkach, M. Paukov, D. Drozdenko, M. Cieslar, B. Vondrackova, Z. Matej, D. Kriegner, A. V. Andreev, N.-T. H. Kim-Ngan, I. Turek, M. Divis, and L. Havela. Electronic properties of α-UH_3 stabilized by Zr. *Phys. Rev. B*, 91(11):115116, 2015.

[198] P. Tripodi. A review of high temperature superconducting property of PdH system. *Int. J. Mod. Phys. B*, 21:3343, 2007.

[199] P. Tripodi, D. Di Gioacchino, R. Borelli, and J. D. Vinko. Possibility of high temperature superconducting phases in PdH. *Physica C: Superconductivity*, 388-389:571, 2003.

[200] P. Tripodi, D. Di Gioacchino, and J. Darja Vinko. AC electrical resistance measurements of PdH_x samples versus composition x. *J. Alloy Compd.*, 486:55, 2009.

[201] R. Troc and W. Suski. The discovery of the ferromagnetism in $U(H,D)_3$: 40 years later. *J. Alloy Compd.*, 219(1):1, 1995.

[202] I. Troyan, A. Gavriliuk, R. Ruffer, A. Chumakov, A. Mironovich, I. Lyubutin, D. Perekalin, A. P. Drozdov, and M. I. Eremets. Observation of superconductivity in hydrogen sulfide from nuclear resonant scattering. *Science*, 351(6279):1303, 2016.

[203] J. Tuoriniemi, K. Juntunen-Nurmilaukas, J. Uusvuori, E. Pentti, A. Salmela, and A. Sebedash. Superconductivity in lithium below 0.4 millikelvin at ambient pressure. *Nature*, 447:187, 2007.

[204] Y. Uwatoko, S. Todo, K. Ueda, A. Uchida, M. Kosaka, N. Mori, and T. Matsumoto. Material properties of NiCrAl alloy and design of a 4 GPa class non-magnetic high-pressure cell. *J. Phys.*, 14(44):11291, 2002.

[205] M. Venkatraman and J.P Neumann. The Cr-H (chromium-hydrogen) system. *J. Phase Equilib.*, 12(6):672, 1991.

[206] G. C. Vezzoli, F. Dachille, and R. Roy. Sulfur Melting and Polymorphism under Pressure: Outlines of Fields for 12 Crystalline Phases. *Science*, 166(3902):218, 1969.

[207] I. R. Walker. Nonmagnetic piston–cylinder pressure Cell for use at 35 kbar and above. *Rev. Sci. Instrum.*, 70(8):3402, 1999.

[208] H. Wang, J. S. Tse, K. Tanaka, T. Iitaka, and Y. Ma. Superconductive sodalite-like clathrate calcium hydride at high pressures. *P. Natl. A. Sci.*, 109(17):6463, 2012.

[209] X. Wang and L. Andrews. Chromium Hydrides and Dihydrogen Complexes in Solid Neon, Argon, and Hydrogen: Matrix Infrared Spectra and Quantum Chemical Calculations. *J. Phys. Chem. A*, 107(4):570, 2003.

[210] X. Wang and L. Andrews. Infrared Spectra of Group 14 Hydrides in Solid Hydrogen: Experimental Observation of PbH_4, Pb_2H_2, and Pb_2H_4. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(21):6581, 2003.

[211] X. Wang and K. V. Kamenev. Review of modern instrumentation for magnetic measurements at high pressure and low temperature. *Low Temp. Phys.*, 40(8):735, 2014.

[212] X. Wang, M. Li, F. Zheng, and P Zhang. Crystal structure prediction of uranium hydrides at high pressure: A new hydrogen-rich phase. *Phys. Lett. A*, 382(40):2959, 2018.

[213] Y. Wang, J. Lv, L. Zhu, and Y. Ma. CALYPSO: A method for crystal structure prediction. *Commun. Comput. Phys.*, 183(10):2063, 2012.

[214] R. A. Webb, J. B. Ketterson, W. P. Halperin, J. J. Vuillemin, and N. B. Sandesara. Very low temperature search for superconductivity in Pd, Pt, and Rh. *J. Low Temp. Phys.*, 32(5):659, 1978.

[215] C. E. Weir, R. E. Lippincott, A. Van Valkenburg, and E. N. Bunting. Infrared studies in the 1- to 15-Micron Region to 30,000 Atmospheres. *J. Res. Nat. Bur. Stand. A: Phys. Chem.*, 63A:55, 1959.

[216] J. Weitkamp, M. Fritz, and S. Ernst. Zeolites as media for hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 20(12):967, 1995.

[217] D. M. Wells, G. Rossi, R. Ferrando, and R. E. Palmer. Metastability of the atomic structures of size-selected gold nanoparticles. *Nanoscale*, 7(15):6498, 2015.

[218] P.-E. Werner, L. Eriksson, and M. Westdahl. TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. *J. Appl. Crystallogr.*, 18:367, 1985.

[219] E. Wigner and H. B. Huntington. On the Possibility of a Metallic Modification of Hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 3(12):764, 1935.

[220] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 58(9):908, 1987.

[221] Y. Xie, Q. Li, A. R. Oganov, and H. Wang. Superconductivity of lithium-doped hydrogen under high pressure. *Acta Crystallogr. C*, 70(2):104, 2014.

[222] S. Yamaguchi, M. Hamabe, I. Yamamoto, T. Famakinwa, A. Sasaki, A. Iiyoshi, J. Schultz, J. Minervini, T. Hoshino, Y. Ishiguro, and K. Kawamura. Research activities of dc superconducting power transmission line in chubu university. *J. Phys.: Conference Series*, 97:012290, 2008.

[223] M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, and M. Takata. Nanosize Effects on Hydrogen Storage in Palladium. *J. Phys. Chem. C*, 112(9):3294, 2008.

[224] O. Yoshinari. Origin of "Inverse Isotope Effect" of Hydrogen Diffusion in Palladium. In *Diffusion in Solids and Liquids VI*, volume 312 of *Defect and Diffusion Forum*, page 295. Trans Tech Publications Ltd, 2011.

[225] S. Yu, X. Jia, G. Frapper, D. Li, A. R. Oganov, Q. Zeng, and L. Zhang. Pressure-driven formation and stabilization of superconductive chromium hydrides. *Sci. Rep.*, 5:17764, 2015.

[226] P. Zaleski-Ejgierd, R. Hoffmann, and N. W. Ashcroft. High Pressure Stabilization and Emergent Forms of PbH_4. *Phys. Rev. Lett.*, 107(3):037002, 2011.

[227] A. Zalkin and W. J. Ramsey. Intermetallic Compounds between Lithium and Lead. III. the β'-β Transition in LiPb. *J. Phys. Chem.*, 61(10):1413, 1957.

[228] M. Zamanzade, A. Barnoush, and C. Motz. A Review on the Properties of Iron Aluminide Intermetallics. *Crystals*, 6(10), 2016.

[229] C.-S. Zha, H Liu, J. S. Tse, and R. J. Hemley. Melting and High P-T Transitions of Hydrogen up to 300 GPa. *Phys. Rev. Lett.*, 119(7):075302, 2017.

[230] D. Zhou, D. Semenok, D. Duan, H. Xie, X. Huang, W. Chen, X. Li, B. Liu, A. R. Oganov, and T. Cui. Superconducting Praseodymium Superhydrides. *arXiv e-prints*, 2019.

[231] E. Zurek, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft, A. R. Oganov, and A. O. Lyakhov. A little bit of lithium does a lot for hydrogen. *P. Natl. A. Sci.*, 106(42):17640, 2009.

RÉSUMÉ

En quelques années, l'étude des hydrures sous pression a connu un véritable essor. Synthétisés à des pressions de plusieurs GPa, ceux-ci sont considérés aujourd'hui comme un moyen de plus en plus crédible d'observer la supraconductivité à température ambiante. Ce travail de thèse a eu pour but de développer de nouveaux outils pour la caractérisation des hydrures, et de synthétiser de nouveaux composés aux propriétés atypiques. H_3S fut synthétisé à partir des éléments S et H et caractérisé par diffraction, de même pour PdH et PdD, avec une recherche de nouveaux polyhydrures par chauffage laser. Le système U-H, à l'inverse du système Pb-H, s'est avéré être riche en nouvelles stœchiométries (jusqu'à UH_8) à basse pression et pourrait constituer un excellent analogue expérimental de l'hydrogène métallique. Enfin, de nouvelles pistes pour optimiser la T_C des hydrures et les rendre métastables ont été explorées, avec notamment l'influence des effets de taille, et une première synthèse d'hydrures ternaires.

MOTS CLÉS

Physique des hautes pressions, Hydrures, Hydrogène, Supraconductivité

ABSTRACT

In a few years, the study of hydrides under pressure has experienced a real boom. Synthesized at pressures of several GPa, these are considered today as an increasingly credible means of observing superconductivity at room temperature. This thesis aimed at developing new tools for the characterization of hydrides, and to synthesize new compounds with atypical properties. H_3S was synthesized from the S and H elements and characterized by diffraction, likewise for PdH and PdD, with a search for new polyhydrides by laser-heating. The U-H system, unlike the Pb-H system, proved to be rich in new stoichiometries (up to UH_8) at low pressure and could be an excellent experimental analogue of metallic hydrogen. Finally, new paths toward the optimization of the hydrides' T_C and metastability have been explored, including the influence of size effects and a first synthesis of ternary hydrides.

KEYWORDS

High pressure physics, Hydrides, Hydrogen, Superconductivity