

DÉCOUVERTE DU SUPERHYDRURE FeH_5 : LA NOUVELLE CHIMIE DES HYDRURES SOUS TRÈS HAUTE PRESSION

Au cours de ces dix dernières années, de nombreux calculs ont prédit une nouvelle chimie de l'hydrogène avec les métaux. Sous des pressions d'hydrogène de l'ordre de 100 GPa, la plupart des métaux pourraient former des composés avec des stœchiométries en hydrogène très riches, appelés superhydrures. L'étude du système Fe/H sous pression a permis de découvrir le premier superhydrure ne contenant que de l'hydrogène atomique, de formule FeH_5 . Sa structure, formée de couches d'hydrogène atomique, est remarquable. Ces superhydrures pourraient permettre d'observer quelques-unes des propriétés remarquables de l'hydrogène métallique à des pressions qui peuvent être atteintes actuellement, comme une supraconductivité à haute température critique.

L'étude de nouveaux composés obtenus par l'action de l'hydrogène sur les métaux sous très fortes pressions est un axe de recherche qui connaît actuellement un essor considérable. Jusqu'à présent, la plupart des travaux étaient théoriques, mais les premiers résultats expérimentaux récemment obtenus confirment la richesse de cette ligne de recherche. La pression devrait accroître considérablement la solubilité de l'hydrogène. Ainsi, des composés extrêmement riches en hydrogène devraient apparaître sous pression. Ces systèmes sont aujourd'hui dénommés polyhydrures ou superhydrures, car ils contiennent davantage d'hydrogène que les règles de valence ne le laissent présager. De nombreux superhydrures ont ainsi été prédits, tels LiH_6 **1**, YH_6 ou encore LaH_{10} **2**. Sous pression, ces systèmes pourraient présenter certaines propriétés remarquables attendues dans le cas de l'hydrogène métallique et liées à la faible masse du noyau d'hydrogène, comme une supraconductivité à haute température critique. Un tel comportement n'est cependant pas attendu pour l'hydrogène pur en dessous d'une pression colossale d'au moins 450 GPa (pression prédite de sa métallisation), tandis que de nombreux superhydrures devraient présenter une supraconductivité à haute température pour des pressions de l'ordre de la centaine de gigapascals, donc plus facilement accessibles en laboratoire au

moyen de cellules à enclumes de diamant, un dispositif expérimental comportant deux diamants opposés entre lesquels un échantillon micrométrique peut être soumis à des pressions et températures extrêmes ($P \leq 400$ GPa, $T \leq 7000$ K).

Ces prédictions théoriques ont trouvé une première confirmation remarquable il y a deux ans, lorsqu'une équipe allemande a détecté un état supraconducteur dans le composé H_3S sous pression **3**, avec la température critique la plus élevée jamais mesurée ($T_c = 203$ K à 150 GPa). Précisons qu'il s'agit *a priori* d'une supraconductivité conventionnelle, c'est-à-dire dont l'origine se trouve dans l'appariement des électrons par le biais de leur interaction avec les phonons. En parallèle, notre équipe a démontré la très forte augmentation de la solubilité de l'hydrogène dans les métaux, avec la synthèse de LiH_6 **4**, ou encore de FeH_3 **5**. Dans le travail présenté ici **6**, le composé FeH_5 a été synthétisé et sa structure déterminée. Il s'agit d'un record de stœchiométrie en hydrogène pour un métal de transition, et un record de stœchiométrie en hydrogène atomique pour un métal dans le cas général.

Cette découverte fait suite à un précédent travail, dans lequel la série des premiers hydrures de fer sous pression a été étudiée, et l'existence de FeH_2 et FeH_3 a été démontrée **5**. La synthèse avait été réalisée en mettant en contact du fer avec

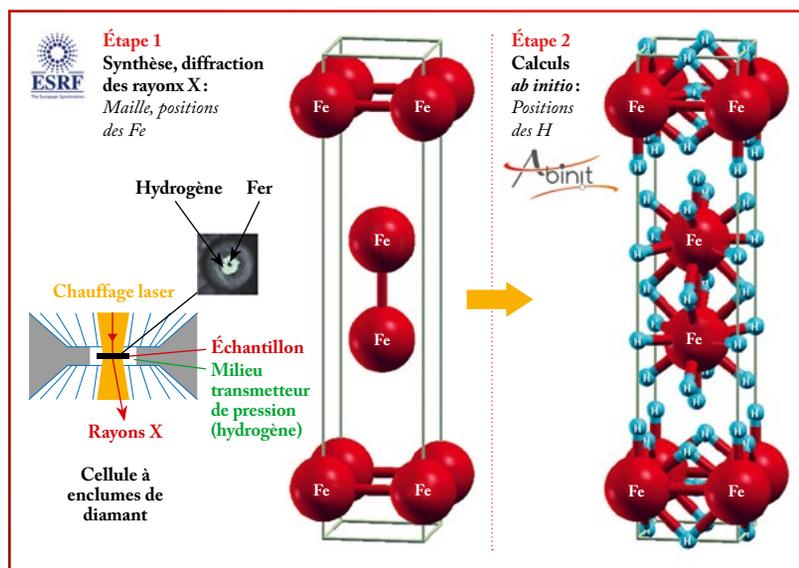


Figure 1

➔ Synthèse et détermination de la structure de FeH_5 . Étape 1: synthèse en cellule à enclumes de diamant et diffraction des rayons X permettant l'obtention de la maille, du groupe d'espace et des positions des atomes de Fe. Étape 2: obtention de la position des atomes d'hydrogène par calculs *ab initio*.

de l'hydrogène en excès, dans une cellule à enclumes de diamant chauffée par laser infrarouge. Les produits de réaction avaient été caractérisés *in situ* par diffraction de rayons X sur synchrotron. En utilisant les mêmes techniques, une autre phase a été obtenue à 130 GPa, dont une partie de la structure (groupe d'espace, positions des atomes de fer, paramètres de maille) a pu être déterminée grâce à la diffraction des rayons X (figure 1). Les atomes d'hydrogène, quant à eux, sont quasiment invisibles aux rayons X, mais le volume mesuré laissait à penser que le composé pouvait être de stœchiométrie FeH_5 . Afin de trouver le nombre d'atomes d'hydrogène dans la maille, ainsi que leurs positions, des calculs *ab initio* ont été effectués avec le code Abinit [7], ce qui a permis d'élucider totalement la structure et de confirmer qu'il s'agissait bien de FeH_5 .

La structure de cet hydrure n'était pas prédite auparavant. Elle est remarquable: c'est une structure en couches, qui contient une très grande quantité d'hydrogène dans les interstices séparant deux couches consécutives. Ces couches – dont la structure est analogue à celle de FeH_3 – ne sont pas liées chimiquement entre elles: c'est la pression qui maintient la cohésion du système dans la direction perpendiculaire. De plus, l'hydrogène est sous forme atomique, alors qu'à cette pression, l'hydrogène pur est sous forme moléculaire (H_2), laissant suggérer des similarités avec l'hydrogène métallique, qui possède une structure atomique. Chaque atome de fer est entouré de 13 atomes d'hydrogène. Par ailleurs, FeH_5 présente les caractères d'un système bidimensionnel quant à sa structure électro-

nique, notamment par l'existence d'un gap sur quasiment toute la zone de Brillouin, et qui ne se referme qu'en certains points, en bord de zone, une caractéristique qui rappelle des composés de Van der Waals 2D comme le graphite. Notons que la structure de FeH_5 a ensuite été confirmée par une autre étude [8].

Par ailleurs, les hydrures sous pression présentent des stœchiométries « magiques »: certaines apparaissent, d'autres non. Ainsi, FeH_4 n'est jamais stable et n'apparaît pas. La découverte de FeH_5 a immédiatement suscité des travaux de la part d'autres équipes. La supraconductivité dans ce composé a ainsi été calculée, et prédite avec une tem-

pérature critique autour de 40–50 K [8,9].

Cette étude constitue une preuve indiscutable de l'existence des superhydrures. L'étape suivante, sur laquelle notre équipe travaille, est de caractériser les propriétés de supraconductivité de ces systèmes. La mise en place d'une stratégie de recherche basée sur des hydrures ternaires (deux métaux + l'hydrogène), que l'on essaierait de ramener à pression ambiante sous une forme métastable, pourrait ouvrir la voie à des supraconducteurs à haute température critique à des pressions proches de l'ambiante, ou à la synthèse de matériaux prometteurs pour le stockage de l'hydrogène.

RÉFÉRENCES

- [1] E. ZUREK *et al.*, "A little bit of lithium does a lot for hydrogen", *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **106**, p. 17640-17643 (2009).
- [2] H. LIU *et al.*, "Potential high- T_c superconducting lanthanum and yttrium hydrides at high pressure", *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **114**, p. 6990-6995 (2017).
- [3] A. P. DROZDOV *et al.*, "Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system", *Nature*, **525**, p. 73-76 (2015).
- [4] C. M. PÉPIN *et al.*, "Synthesis of lithium polyhydrides above 130 GPa at 300 K", *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **112**, p. 7673-7676 (2015).
- [5] C. M. PÉPIN *et al.*, "New iron hydrides under high pressure", *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 265504 (2014).
- [6] C. M. PÉPIN *et al.*, "Synthesis of FeH_5 : A layered structure with atomic hydrogen slabs", *Science*, **357**, p. 382-385 (2017).
- [7] X. GONZE *et al.*, "Recent developments in the ABINIT software package", *Comput. Phys. Commun.*, **205**, p. 106-131 (2016).
- [8] A. G. KVASHNIN *et al.*, "Iron superhydrides FeH_5 and FeH_6 : Stability, electronic properties and superconductivity", *J. Phys. Chem. C*, **122**, p. 4731-4736 (2018).
- [9] A. MAJUMDAR *et al.*, "Superconductivity in FeH_5 ", *Phys. Rev. B*, **96**, 201107(R) (2017).