

Un nouveau supraconducteur non toxique !

Les supraconducteurs sont des matériaux qui, en dessous d'une certaine température, possèdent la propriété exceptionnelle de conduire le courant électrique sans résistance et d'expulser le champ magnétique (effet Meissner). À ce titre, ces matériaux offrent de nombreuses perspectives pour le stockage de l'énergie, le transport du courant sans perte, la lévitation magnétique (trains à sustentation). À l'heure actuelle, ils sont essentiellement exploités pour la génération de champs magnétiques intenses appliqués à l'imagerie médicale (IRM) et sont également largement utilisés dans les accélérateurs et détecteurs de particules (au LHC-CERN par exemple où a été découvert le boson de Higgs), ainsi que dans les bolomètres servant entre autres à la détection des ondes gravitationnelles.

La supraconductivité a été découverte en 1911 par Heike Kamerlingh Onnes qui observa pour la première fois une résistance électrique nulle dans le mercure en dessous de la température critique $T_c = 4,15$ K. Bien que mise en évidence il y a plus d'un siècle, la supraconductivité reste en partie une énigme pour les physiciens de la matière condensée. Le phénomène s'explique par l'appariement des électrons de conduction en paires de Cooper. Selon la théorie BCS proposée par J. Bardeen, L.N. Cooper et J.R. Schrieffer, cet appariement résulte des interactions électrons-phonons. Si ce mécanisme d'appariement est bien admis pour les supraconducteurs conventionnels tels que les métaux et les alliages métalliques, l'origine de la formation des paires de Cooper dans les supraconducteurs dits non conventionnels reste encore largement débattue au sein de la communauté scientifique (rôle des fluctuations magnétiques, des fluctuations orbitales ?). Or ces matériaux non conventionnels suscitent un vif intérêt car beaucoup présentent des températures de transition supraconductrice élevées. Les records de T_c à pression atmosphérique sont notamment observés dans les cuprates, oxydes à base de cuivre (T_c max = 133 K), et les supraconducteurs à base de fer (T_c max = 56 K en massif et 109 K en monocouche). Le rôle des chimistes dans l'élaboration de nouveaux matériaux à haute température critique est donc fondamental pour étudier les mécanismes de la supraconductivité.

Supraconducteurs non conventionnels à base de fer

En 2008, la découverte de la supraconductivité dans des composés à base de fer marque l'émergence d'une nouvelle classe de supraconducteurs non conventionnels [1-2]. Cette découverte est d'autant plus surprenante que le fer, métal ferromagnétique, était alors considéré comme un élément chimique incompatible avec la supraconductivité. Il existe différents types structuraux dans cette famille, mais tous contiennent un même feuillet à l'origine de la supraconductivité qui se compose d'atomes de fer et d'atomes pnictogènes (Pn) ou chalcogènes (Ch) (Pn : phosphore, arsenic ; Ch : soufre, sélénium, tellure) [3-4]. Plus précisément, les atomes Pn/Ch forment des couches de tétraèdres au centre desquels se

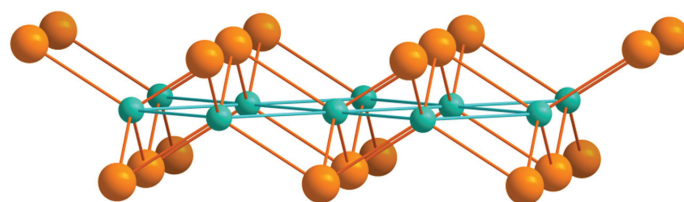


Figure 1 - Feuillet supraconducteur FePn ou FeCh. Les atomes de Fe (en vert) forment un réseau plan carré et sont localisés au centre de tétraèdres d'atomes de Pn/Ch (en orange). Les distances Fe-Fe et Fe-Pn/Ch sont respectivement de l'ordre de 2,8 et 2,4 Å.

situent les atomes de fer, ces derniers formant ainsi un réseau plan carré (figure 1). On peut citer comme exemples de supraconducteurs à base de fer les phases $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($0,05 \leq x \leq 0,2$, T_c max = 26 K), FeSe ($T_c = 8$ K), $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($0,15 \leq x \leq 1$, T_c max = 38 K), LiFeAs ($T_c = 17$ K) montrant que les éléments Pn/Ch présents dans cette famille sont majoritairement l'arsenic ou le sélénium. Outre le problème de la toxicité des éléments As et Se, leur présence soulève une question fondamentale : le fer doit-il être nécessairement associé à un élément chalcogène ou pnictogène pour obtenir un matériau supraconducteur ?

Synthèse de supraconducteurs à base de fer par hydrogénation d'intermétalliques

En 2018, des chercheurs de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) ont synthétisé un nouveau supraconducteur à base de fer, LaFeSiH , formé pour la première fois d'un feuillet FeSi à la place du traditionnel feuillet FePn ou FeCh [5]. Cet hydrure est donc le premier représentant d'une nouvelle sous-famille qui contient du silicium, élément non toxique, à la place de l'arsenic ou du sélénium. Outre la nature du feuillet supraconducteur, ce matériau se distingue des autres supraconducteurs à base de fer par sa méthode de synthèse. En effet, ceux-ci sont généralement obtenus par diffusion à l'état solide des éléments présents dans des précurseurs qui, le plus souvent, sont des composés binaires (La_2O_3 , LaAs , Fe_2As ...). De plus, cette réaction nécessite parfois l'application de haute pression pour stabiliser la phase. La synthèse de LaFeSiH diffère radicalement de cette méthode et se déroule en deux étapes : dans un premier temps le composé intermétallique LaFeSi est obtenu par fusion des éléments La, Fe et Si mélangés en proportions stœchiométriques ($T_{\text{fusion}}(\text{LaFeSi}) \approx 1\,275$ °C). Ce siliciure contient notamment des couches de tétraèdres de lanthane vides, donc susceptibles d'accueillir un atome de petite taille comme l'hydrogène. Dans un deuxième temps, l'hydrure LaFeSiH est formé par voie solide-gaz, c'est-à-dire en exposant le précurseur LaFeSi à une pression de dihydrogène. Des conditions relativement « douces » d'hydrogénation – quelques bars de H_2 et une température de 250 °C – sont suffisantes pour permettre l'insertion des atomes d'hydrogène dans les tétraèdres de lanthane et ainsi former LaFeSiH . La figure 2 illustre sa structure cristalline dans laquelle on retrouve les feuillets

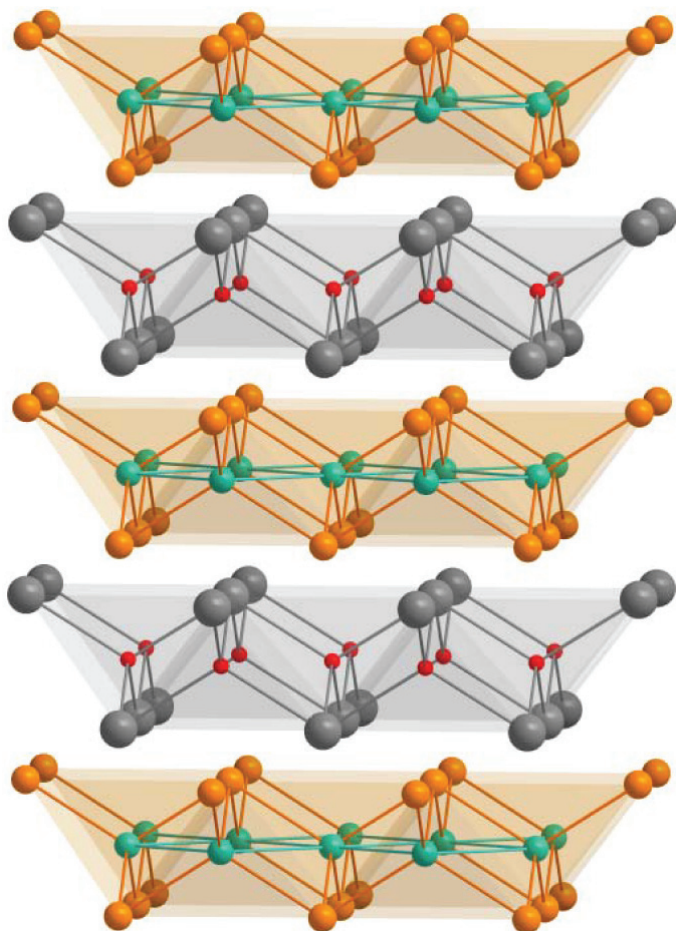


Figure 2 - Structure cristalline du supraconducteur LaFeSiH. Les atomes de lanthane, fer, silicium et hydrogène sont respectivement représentés en gris, vert, orange et rouge. Les distances Fe-Fe, Fe-Si et La-H sont respectivement égales à 2,85, 2,35 et 2,44 Å.

FeSi décrits précédemment, qui alternent avec des feuillets LaH le long de l'axe cristallographique c . Notons que la dénomination « hydrure » provient de la charge négative portée par l'atome d'hydrogène (H⁻).

L'hydrure LaFeSiH cristallise dans la même structure type que les phases à feuillet FeAs telles que LaFeAsO ou CaFeAsH, appelées aussi phases « 1111 » en référence à la stœchiométrie des quatre éléments. Mais les composés « 1111 » à l'arsenic nécessitent généralement un dopage chimique pour devenir supraconducteurs, par exemple un dopage au fluor dans LaFeAsO_{1-x}F_x (0,05 ≤ x ≤ 0,2) ou au lanthane dans Ca_{1-x}La_xFeAsH (0,08 ≤ x ≤ 0,3), x étant le taux de dopage. En revanche, LaFeSiH non dopé est déjà supraconducteur, avec une température de transition de 11 K comme illustré par la mesure de résistivité à la figure 3. Cette température critique est la deuxième plus élevée parmi les composés « 1111 » non dopés, après celle observée dans ThFeAsN (T_c = 30 K) [6]. En calculant le couplage électrons-phonons dans ce matériau, L. Hung et T. Yildirim ont montré qu'une telle température critique ne pouvait pas s'expliquer à l'aide

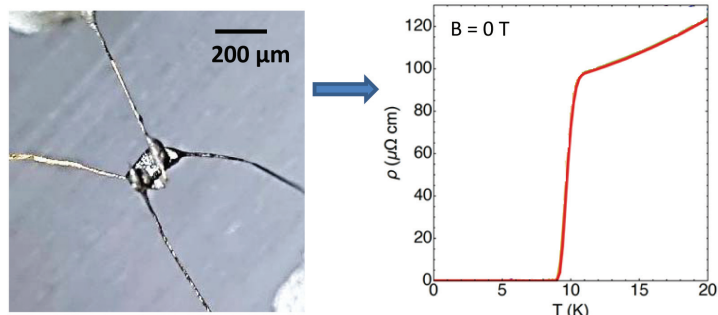


Figure 3 - Monocrystal connecté à quatre fils pour la mesure de résistivité $\rho(T)$ en fonction de la température (sans champ magnétique B appliqué).

du modèle BCS classique [7]. De même, les mesures de longueur de pénétration $\lambda(T)$ (distance caractéristique sur laquelle un champ magnétique extérieur s'annule dans le matériau depuis sa surface) en fonction de la température T ne sont pas en accord avec le comportement prédit par le modèle BCS. Ces résultats théoriques et expérimentaux suggèrent donc que LaFeSiH est un supraconducteur non conventionnel, confirmant ainsi l'intérêt et le potentiel du feuillet FeSi pour la supraconductivité à base de fer.

En conclusion, l'hydrogénation de composés intermétalliques constitue une voie de synthèse innovante pour accéder à une nouvelle classe de supraconducteurs à base de fer. Cette méthode a notamment permis d'élaborer le matériau LaFeSiH, constitué d'un nouveau type de feuillet supraconducteur à base de silicium, FeSi, ce qui présente l'intérêt d'éliminer les éléments toxiques arsenic et sélénium. La découverte de cet hydrure ouvre une voie de recherche originale dans le domaine de la supraconductivité non conventionnelle à base de fer. Le faible coût et la non-toxicité de ces matériaux permettent également d'envisager leur utilisation pour des applications, par exemple dans les domaines de l'énergie ou de la médecine (aimants haut champ, IRM, hadronthérapie).

- [1] Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., Hosono H., Iron-based layered superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs (x=0.05-0.12) with T_c = 26 K, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, p. 3296.
- [2] Mazin I.I., Singh D.J., Johannes M.D., Du M.H., Unconventional superconductivity with a sign reversal in the order parameter of LaFeAsO_{1-x}F_x, *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 101, p. 057003.
- [3] *Iron based superconductivity*, Springer Series in Materials Sciences, P.D. Johnson, G. Xu, W.-G. Yin (eds), Springer, **2015**.
- [4] Hosono H. et al., Exploration of new superconductors and functional materials, and fabrication of superconducting tapes and wires of iron pnictides, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2016**, 16, p. 033503.
- [5] Bernardini F., Garbarino G., Sulpice A., Núñez-Regueiro M., Gaudin E., Chevalier B., Méasson M.-A., Cano A., Tencé S., Iron-based superconductivity extended to the novel silicide LaFeSiH, *Phys. Rev. B*, **2018**, 97, p. 100504(R).
- [6] Wang C. et al., A new ZrCuSiAs-type superconductor: ThFeAsN, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, p. 2170.
- [7] Hung L., Yildirim T., First-principles study of magnetism, lattice dynamics, and superconductivity in LaFeSiH_x, *Phys. Rev. B*, **2018**, 97, p. 224501.

Cette fiche a été réalisée par **Sophie TENCÉ**, chargée de recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB, UMR 5026, Université de Bordeaux, sophie.tence@icmcb.cnrs.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.