THÈSE

pour l'obtention du Grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole doctorale : Chimie Ecologie Géosciences Agrosciences « *Théodore Monod* »

Secteur de recherche : CHIMIE THÉORIQUE

Présentée par :
Rabii LARHLIMI

****

PRÉDICTION DE MATÉRIAUX POLYAZOTÉS A_xN_y SOUS PRESSION AVEC A = Sn, Si ET Bi PAR ALGORITHME ÉVOLUTIONNAIRE ET CALCULS DFT

****

Directeur de thèse : Gilles FRAPPER

****

Soutenue le 30 septembre 2021
devant la Commission d'examen

****

JURY

Julia CONTRERAS-GARCIA, DR, LCT Sorbonne Université-CNRS	Rapportrice
Adlane SAYEDE, PU, UCCS Université d'Artois-CNRS	Rapporteur
Isabelle BRAEMS, CR, IMN Université de Nantes-CNRS	Examinatrice
Frédéric GUÉGAN, MC, IC2MP Université de Poitiers-CNRS	Examinateur
Laurent PIZZAGALLI, DR, PPrime Université de Poitiers-CNRS	Examinateur
Gilles FRAPPER, MC HDR, IC2MP Université de Poitiers-CNRS	Directeur de thèse

Préface

Ce manuscrit de thèse présente mes travaux de recherche en doctorat à l'institut des milieux et matériaux de Poitiers (IC2MP), unité mixte de recherche Université de Poitiers et CNRS. De septembre 2018 à septembre 2021, j'ai bénéficié d'un contrat doctoral de l'ED Théodore Monod de l'Université de Poitiers. De plus, j'ai eu l'opportunité d'enseigner en Licence L3 Chimie et L3 Physique et Chimie lors de ma dernière année de thèse.

L'objectif de ma thèse a été de prédire *in silico* de nouvelles phases binaires à base d'azote par une approche couplant un algorithme évolutionnaire et des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité. En particulier, l'émergence de nouvelles compositions et phases par l'effet de la pression – jusqu'à 200 GPa – a été étudiée, en se focalisant sur la relation arrangements structuraux-propriétés électroniques.

Cette thématique « prédiction de nouveaux matériaux par simulations numériques en chimie quantique » est un des axes du groupe de recherche Chimie Quantique Appliquée de l'IC2MP. Aussi, mes travaux ont bénéficié d'un environnement propice et stimulant *via* les échanges nourris avec les membres de notre groupe - deux post-doctorants, un doctorant, deux enseignants-chercheurs. La formation « Physique de la matière condensée » des post-doctorants m'a apporté une autre vision de l'État solide, ayant suivi une formation de chimiste (master chimie du solide et des matériaux de l'Université de Rennes 1).

De même, une collaboration scientifique avec l'équipe du Pr Ken Niwa de l'Université de Nagoya m'a permis de découvrir quelques aspects de synthèse à haute pression.

Ce manuscrit décrit après une présentation des méthodes d'exploration du paysage énergétique d'un composé cristallin les résultats obtenus lors de l'étude de trois systèmes binaires A-N (A = Sn, Si et Bi) sous pression. Plus de 10 compositions et 40 nouvelles phases cristallines sont proposées. Les propriétés structurales et électroniques font l'objet d'un éclairage particulier par la mise en œuvre d'outils d'analyse des liaisons chimiques propres à la chimie théorique. Finalement, certaines phases A_xN_y riches en azote présentent des propriétés de stockage d'énergie.

Remerciements

C’est avec plaisir que j’aimerais adresser mes chaleureux remerciements à toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à l’accomplissement de mes travaux de thèse.

Tout d’abord, à mon directeur de thèse Gilles Frapper, qui m’a fait confiance tout au long de ces trois dernières années. Son investissement et sa disponibilité ont été un atout majeur dans le bon déroulement de ma thèse. Il a su me transmettre sa rigueur scientifique, son plaisir du travail et sa créativité. Je le remercie pour son soutien, son accueil et son humour, ce fut un réel plaisir de travailler sous sa direction.

Aussi, j’aimerais adresser mes remerciements aux personnes que j’ai côtoyées tout au long de ma thèse. À commencer par Frédéric Guégan qui, grâce à nos échanges et ses conseils, m’a aidé à répondre à mes interrogations scientifiques. Mais aussi pour la confiance qu’il m’a accordée en partageant sa passion de l’enseignement. À Busheng Wang, avec qui j’ai partagé de bons moments tant au niveau professionnel que personnel. Merci également à Somayeh Faraji, Dongho Nguimdo et Hubert Valencia qui m’ont apporté leur aide précieuse et qui m’ont éclairé sur diverses questions.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Julia Contreras-Garcia et Adlane Sayede d’avoir aimablement accepté de consacrer du temps à ce travail en tant que rapporteurs. J’adresse mes remerciements à Isabelle Braems, Laurent Pizzagalli et Frédéric Guégan pour leur participation au jury de ma thèse. Je suis honoré de l’intérêt qu’ils y portent.

Aussi, je suis reconnaissant envers mes parents à qui je dois mes réussites. Leur soutien indéfectible et leurs encouragements m’ont fait grandir et m’ont permis de me surpasser. Je suis fier de leur faire honneur en arrivant là où j’en suis aujourd’hui.

Un grand merci pour ma compagne, Estelle, qui m’a soutenu toutes ces années. Son amour et son attention sont très importants à mes yeux.

J’exprime également à toute l’équipe Chimie Théorique Appliquée ma gratitude pour toutes ces journées passées ensemble et souhaite à tous une très bonne continuation.

Table des matières

Préface 5

Remerciements 7

Table des matières 9

Résumé et mots-clés 15

Title, abstract and keywords 17

Liste des publications et des communications 19

Liste des abréviations 21

Convention graphique et table des unités 23

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GÉNÉRALE 25

CHAPITRE 2 : PRÉDICTION D'UNE STRUCTURE CRISTALLINE 37

1 Quelques méthodes de prédiction de structures cristallines 39

2 La surface d'énergie potentielle 42

3 Méthodes d'exploration de la PES 45

3.1 L'échantillonnage aléatoire (random sampling) 45

3.2 Les sauts de minima, « minima hopping » 47

3.3 L'algorithme du recuit simulé 48

3.4 Les algorithmes bio-inspirés 49

3.4.1 L'optimisation par essaim particulaire (PSO, *particule swarm optimization*) 49

3.4.2 L'optimisation par algorithme évolutionnaire 50

4 Méthodologies mises en œuvre dans le code USPEX 52

4.1 La fonction empreinte digitale (fingerprint function) 53

4.2 Comment l'algorithme évolutionnaire fonctionne ? 54

4.3 La recherche à composition fixe (EA-FC) 55

4.4 Les opérateurs de variation 56

4.4.1 L'opérateur hérédité 57

4.4.2 L'opérateur mutation 58

4.4.3 L'opérateur topologique 59

4.4.4 Comment ne pas rester piégé dans un minimum local ? 60

4.5 La recherche à composition variable (EA-VC) 60

4.6 L'approche « moléculaire » (molecular) 63

4.7 L'efficacité d'un algorithme évolutionnaire et ses limites 65

4.8 En résumé 66

5 L'étude de la stabilité des structures cristallines 68

5.1 Stabilité dynamique : calculs de phonons 69

5.2 Stabilité thermodynamique : domaine de stabilité et transition de phase 71
5.3 Stabilité thermique : dynamique moléculaire ab initio 72
6 Conclusion 73

CHAPITRE 3 : MÉTHODOLOGIES ET DÉTAILS DE CALCUL 75

1 Théorie de la fonctionnelle de la densité 78
1.1 L'équation de Schrödinger 78
1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer (BO) 79
1.3 L'approche DFT 80
1.3.1 Définition 80
1.3.2 La fonctionnelle d'échange et de corrélation 82
1.3.3 L'approximation locale de la densité (LDA) 82
1.3.4 L'approximation des gradients généralisés (GGA) 83
1.3.5 La fonctionnelle hybride HSE06 84
1.3.6 La fonctionnelle méta-GGA SCAN 84
1.3.7 Les pseudopotentiels 85
1.4 Périodicité : ondes planes et zone de Brillouin 86
1.4.1 Le théorème de Bloch 86
1.4.2 L'espace réciproque 86
1.4.3 L'énergie de coupure 87
2 Le code VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) 88
2.1 Optimisation de géométrie 88
2.2 Calcul d'énergie (SP pour Single Point) 89
3 L'étude de la stabilité des structures cristallines 90
3.1 Stabilité dynamique et calcul de phonons 90
3.2 Stabilité thermodynamique : formalisme et détails des calculs 92
3.3 Stabilité thermique : détails de calculs des simulations AIMD 95
4 Analyse de la liaison chimique 96
4.1 Structure de bandes et densité d'états électroniques 96
4.2 Population hamiltonienne des orbitales cristallines 98
4.3 Les charges de Bader 99
4.4 La fonction de localisation électronique 99
4.5 Méthode de Hückel étendue 100
4.6 Calcul des propriétés de détonation 101
5 Ressources numériques/computationnelles 102
6 En résumé 104

CHAPITRE 4 : MODÈLES CRISTALLINS DE L'AZOTE SOLIDE SOUS PRESSION 107

1 L'azote solide sous pression 109
2 Modèles cristallins de l'azote sous pression 114

CHAPITRE 5 : LE SYSTÈME ÉTAIN-AZOTE 119

1 Introduction 121

2 Détails de calcul 123

2.1 Recherche CSP 123

2.2 Les modèles cristallins de l'étain sous pression 125

2.3 Structures et liaisons chimiques dans la famille Sn-N : calibrations 127

3 Détermination du diagramme de composition Sn_xN_y en fonction de la pression 129

4 Les phases Sn_xN_y 135

4.1 Les composés Sn_3N_4 135

4.1.1 Les phases sous pression 135

4.1.2 Comparaison avec les données de la littérature 136

4.1.3 Les propriétés cristallines et électroniques des phases Sn_3N_4 140

4.1.4 L'effet PIEGI dans les phases Sn_3N_4 : « *Pressure-Induced Energy Gap Increase* » 145

4.2 Les composés SnN_2 152

4.3 Composé SnN_4 avec le chaînon N_8 157

4.4 Les unités N_2 et N_8 dans les composés SnN_5 159

4.5 Composé SnN_6 : cycles N_6 de type benzénique 161

4.6 Composé SnN_8 : chaîne 1D poly-N_4 163

4.7 Phase tétrapentazolate $Sn(N_5)_4$ 166

4.8 Les phases Sn_xN_y métastables 169

4.8.1 SnN_3 171

4.8.2 SnN_4 175

4.8.3 SnN_6 176

4.8.4 SnN_8 177

4.8.5 SnN 179

4.8.6 Sn_2N et Sn_3N_2 183

5 Propriétés de détonation 186

6 Conclusion 187

CHAPITRE 6 : LE SYSTÈME SILICIUM-AZOTE 191

1 Introduction 193

2 Détails de calcul 194

3 (Méta)stabilité 196

4 Exploration EA-DFT du diagramme de phase Si-N sous pression 198

5 Études électroniques et structurales des phases Si_xN_y 202

5.1 Si_3N_4 203

5.1.1 Les transitions de phase 203

5.1.2 La phase β Si_3N_4 *P*6_3/*m* 206

5.1.3 La phase γ-Si_3N_4 *Fd*-3*m* 212

5.1.4 La nouvelle structure post-spinelle de Si_3N_4, la phase $P2_1/c$ 215
5.1.5 L'étude comparative des transitions de phases dans Si_3N_4 et Sn_3N_4 217
5.2 SiN_2 218
5.3 Les phases métastables dans le diagramme Si-N sous haute pression 223
5.3.1 SiN_4 223
5.3.2 SiN_6 227
5.3.3 SiN 229
6 Propriétés de détonation 235
7 Conclusion 236

CHAPITRE 7 : LE SYSTÈME BISMUTH-AZOTE 239

1 Introduction 241
1.1 Contextualisation 241
1.2 Problématique 244
2 Détails de calcul 245
3 Composition BiN : à la recherche des structures expérimentales 247
3.1 Le bismuth sous pression 247
3.2 À la recherche des phases BiN mononitrures de bismuth sous pression 251
3.3 Exploration de la surface d'énergie potentielle de BiN sous pression 252
3.3.1 Stabilité thermodynamique des phases BiN 253
3.3.2 Une autre preuve pour valider nos propositions : comparaison des diagrammes de diffraction expérimentaux et théoriques 254
3.4 Structures cristalline et électronique des phases BiN 255
3.4.1 La structure *Pbcn* de BiN 255
3.4.2 La phase BiN *P*4/*nmm* haute pression 256
3.4.3 La phase métastable orthorhombique *Pnma* de BiN 257
4 Exploration du système Bi-N sous pression 261
4.1 Diagramme de phase composition-pression 261
4.2 BiN_2 265
4.3 BiN_3 267
4.4 BiN_6 269
4.5 BiN_8 272
5 Propriétés de détonation 274
6 Conclusion 275

CHAPITRE 8 : CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES 279

ANNEXES 289

Annexe A.1 Systèmes A_xN_y 290

Annexe A.2 Fichier INPUT de USPEX 291

Annexe A.3 Fichiers VASP 292

A.3.1 *INCAR pour USPEX 292*

A.3.2 *INCAR pour le calcul de phonons 292*

A.3.3 *INCAR pour DOS 293*

A.3.4 *INCAR pour un calcul HSE06 ..... 294*

A.3.5 *INCAR pour une simulation AIMD 294*

Annexe A.4 Les formes de l'azote solide 295

Annexe A.5 Systèmes Sn_xN_y 298

A.5.1 *Paramètres structuraux 298*

A.5.2 *Énergies 301*

A.5.3 *Courbes de dispersion des phonons 302*

A.5.4 *Propriétés électroniques 306*

A.5.5 *Calculs AIMD 311*

Annexe A.6 Systèmes Si_xN_y 316

A.6.1 *Paramètres structuraux 316*

A.6.2 *Énergies 318*

A.6.3 *Courbes de dispersion des phonons 319*

A.6.4 *Propriétés électroniques 323*

A.6.5 *Calculs AIMD 325*

Annexe A.7 Systèmes Bi_xN_y 327

A.7.1 *BiN_2 : comparaison des fonctionnelles PBE et SCAN 327*

A.7.2 *Paramètres structuraux 327*

A.7.3 *Énergies 330*

A.7.4 *Courbes de dispersion des phonons 331*

A.7.5 *Propriétés électroniques 338*

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 341

Résumé et mots-clés

Résumé

L'étude de nouveaux matériaux énergétiques répond à un défi sociétal à qui souhaite diminuer l'emprise des ressources fossiles et faire face au défi du réchauffement climatique. Le diazote, composant 78% de l'atmosphère terrestre, est un composé inerte chimiquement, du fait notamment de sa liaison triple NN, très stabilisée. L'activation de cette liaison, en vue de former des composés riches en azote, est une voie prometteuse de constitution de matériaux à haute densité d'énergie (HEDM). L'oligomérisation, voire la polymérisation du diazote en entités moléculaires discrètes ou étendues et viables en conditions standards devient alors un objectif d'intérêt.

Dans cette optique, l'association de l'azote à un élément chimique A plus électropositif peut permettre de faciliter l'activation de la liaison azote-azote sous pression, et autoriser l'émergence de motifs polyazotés anioniques au sein de composés solides. Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans ce champ d'activité « propositions de nouveaux matériaux A-N stockeurs d'énergie et émergence de nouvelles entités polyazotées anioniques ».

Notre objectif est de prédire, par des simulations numériques, de nouvelles compositions et structures chimiques dans les systèmes binaires A-N sous des pressions allant de 1 atm jusqu'à 200 GPa, où A, élément du bloc p, est l'étain, le silicium ou le bismuth. L'exploration du paysage énergétique de chaque composition A_xN_y est réalisée par un algorithme évolutionnaire couplé à des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Plusieurs nouvelles compositions chimiques ont été identifiées comme stables thermodynamiquement, dynamiquement et thermiquement *via* l'optimisation des structures cristallines, le calcul des phonons, et des simulations en dynamique moléculaire *ab initio*. Les transitions de phase et les domaines de stabilités de chaque composition A_xN_y ont été établis. Par l'emploi de modèles théoriques simples (structure de Lewis, VSEPR, Zintl-Klemm) et d'outils d'analyse de la structure électronique basés sur la théorie orbitalaire, des éléments de rationalisation des arrangements structuraux ont en outre pu être fournis.

Le premier sujet traite de l'exploration du diagramme de phase de systèmes étain-azote de 0 à 200 GPa. Sept compositions Sn_xN_y stables, réparties en onze phases cristallines, ont été caractérisées. Elles présentent une grande variété d'entités polyazotées : chaînons N_2, N_3 coudés et N_8, cycles à cinq et six chaînons, voire des chaînes infinies poly-$(N)_y$-.

Le second sujet aborde plus particulièrement la viabilité de nouveaux composés métastables de silicium et d'azote tels que SiN, SiN_4 et SiN_6 sous des pressions allant de 0 à 200 GPa. De plus, une nouvelle phase haute pression du nitrure de silicium Si_3N_4, de structure monoclinique $P2_1/c$, est proposée à P> 145 GPa.

Enfin, dans le dernier sujet nous nous sommes intéressés au diagramme de phase binaire Bi-N entre 0 et 80 GPa, en collaboration avec l'équipe Professeur Ken Niwa à l'université de Nagoya (Japon). Nous avons pu identifier avec succès la phase synthétisée expérimentalement à 40 GPa, et au-delà nous proposons de nouvelles phases riches en azote telles que BiN_2, BiN_3 BiN_6 et BiN_8.

Ces composés hypothétiques A_xN_y (A = Sn, Si et Bi) ont des propriétés HEDM analogues au TNT, voire supérieures, et invitent la communauté à la synthèse sous pression de ces matériaux polyazotés inédits.

Mots-clés

Prédiction de structures cristallines, DFT, algorithme évolutionnaire, diagramme binaire, nitrures, silicium, bismuth, étain, haute pression, stabilité des matériaux, propriété électronique, liaison chimique, analyse orbitalaire, HEDM.

Title, abstract and keywords

Title

Prediction of polynitrogen materials A_xN_y under pressure (A = Sn, Si and Bi) using evolutionary algorithm and DFT calculations.

Abstract

The study of new energy materials responds to a societal challenge to reduce the dependence to fossil resources and face the challenge of global warming. Nitrogen, which forms 78% of the Earth's atmosphere, is chemically inert, because of its highly stabilized NN triple bond. The activation of this bond, in order to form nitrogen-rich compounds, is a promising pathway for the formation of high energy density materials (HEDM). The oligomerization or even polymerization of nitrogen into viable molecular entities under standard conditions becomes an objective of interest.

The association of nitrogen with a more electropositive chemical element A can promote the activation of the nitrogen-nitrogen bond under pressure and allow the emergence of anionic polynitrogen motifs within solid compounds. This thesis falls within this field of activity «proposals of new A-N energy storage materials and emergence of new anionic polynitrogen entities».

Our goal is to predict, through numerical simulations, new chemical compositions and structures in A-N binary systems under pressures ranging from 1 atm to 200 GPa, where the p-block element A is tin, silicon or bismuth. The exploration of the potential energy surface of each A_xN_y composition is carried out by an evolutionary algorithm combined with DFT calculations. Several new chemical compositions have been identified to be thermodynamically, dynamically and thermally stable through optimization of crystalline structures, phonon calculations, and *ab initio* molecular dynamics simulations. Phase transitions and stability domains for each A_xN_y composition have been established. Using simple theoretical models (Lewis structure, VSEPR, Zintl-Klemm) and electronic structure analysis

tools based on orbital theory, elements of rationalization of the structural arrangements were also provided.

The first topic deals with the exploration of the phase diagram of tin-nitrogen systems from 0 to 200 GPa. 7 stable Sn_xN_y compositions, distributed among: 11 crystalline phases, have been characterized. They have a wide variety of polynitrogen entities: N_2, N_3, N_8, 5- and 6-membered rings, or infinite poly-(N)y-chains.

The second topic focuses on the viability of new metastable silicon and nitrogen compounds such as SiN, SiN_4 and SiN_6 under pressures ranging from 0 to 200 GPa. In addition, a new high-pressure phase of Si_3N_4 silicon nitride, $P2_1/c$ monoclinic structure, is proposed at P> 145 GPa.

Finally, in the last topic we looked at the binary phase diagram Bi-N between 0 and 80 GPa, in collaboration with Pr. Ken Niwa's team at the University of Nagoya (Japan). We were able to successfully identify the phase characterized experimentally at 40 GPa, and beyond that we propose new nitrogen-rich phases such as BiN_2, BiN_3, BiN_6 and BiN_8.

These hypothetical compounds have TNT-like or superior HEDM properties and invite the community to the under-pressure synthesis of these novel polynitrogen materials.

Keywords

Crystal structures prediction, DFT, evolutionary algorithm, binary diagram, nitrides, silicon, bismuth, tin, high pressure, material stability, electronic property, chemical bond, orbital interactions, HEDM.

Liste des publications et des communications

Manuscrit publié

- **Prediction of Novel Tin Nitride Sn_xN_y Phases Under Pressure**
  Wang, B.; Larhlimi, R.; Valencia, H.; Guégan, F.; Frapper, G.. *J. Phys.Chem. C* **2020**, 1*24* (15), 8080.

Manuscrits en cours de rédaction

- **Novel Metastable Silicon Nitride phases SiN_x (x=1, 2, 4 and 6) Under Pressure**
  Larhlimi, R.; Wang, B.; Frapper, G.

- **Synthesis of Bismuth Mononitride BiN: A joint experimental and theoretical study**.
  Larhlimi, R.; Valencia, H.; Guégan, F.; K. Niwa ; Frapper, G. et coll.

- **Emergence of novel nitrogen-rich BiN_x phases (x=2, 3, 6 and 8) under Pressure**
  Larhlimi, R.; Valencia, H.; Guégan, F.; K. Niwa ; Frapper, G. et coll.

Article de vulgarisation

Quand Darwin rencontre Mendeleïev

R. Larhlimi, F.Guégan, G. Frapper. Microscoop n°79 – février 2019.

Communications orales

- **Journée Scientifique Pôle Ouest du Réseau Français de Chimie Théorique**
  1er décembre 2020
  Computational Materials Discovery

- **JTMS 2020 : Journées 'Théorie, Modélisation et Simulation**,
  2 novembre 2020 – 6 novembre 2020
  Up to eight nitrogen per bismuth in high pressure BiN_x phases (x=1,2,3,6,8)

Communications par poster

- **Journée Chimie de Poitiers**, 15 novembre 2018
  École nationale supérieure d'ingénieurs de Poitiers, Université de Potiers, Poitiers – France.
  Computational materials discovery: CO_2-based Lithium batteries and High-Energy-Density-Materials.
  Larhlimi, R., Huang, B., Frapper, G.

- **19th International Workshop on Computational Physics and Material Science: Total Energy and Force Methods**, 9 janvier – 11 janvier 2019
  International Center for Theoretical Physics, Trieste – Italie
  ''Is $IrGa_3$ a $FeGa_3$-type structure ? Crystal structure prediction of MGa_3 phases.''
  Larhlimi, R., Gautier, R., Halet, J.-F., Frapper, G.

- **Workshop on Crystal Structure Prediction : Exploring the Mendeleev Table as a Palette to Design New Materials**, 14 janvier 2019– 18 janvier 2019
  International Center for Theoretical Physics, Trieste – Italie
  ''Pressure-induced polymerization of CO_2 in Li/Na/Mg-carbon dioxide phases.''
  Larhlimi, R., Huang, B., Frapper, G.

- **ICAMM Conference – International Conference on Advanced Materials Modelling**, 1e juillet 2019 – 4 juillet 2019
  Université de Rennes 1, Rennes – France
  ''Tin-nitrogen binary phase diagram under pressure (0-200 GPa): emergence of novel Sn_xN_y compositions and polynitrogen nets.''
  Larhlimi, R., Wang, B., Valencia, H., Frapper, G.

- **17th USPEX workshop**, 4 juillet 2019 – 6 juillet 2019
  Université de Rennes 1, Rennes – France
  ''Tin-nitrogen binary phase diagram under pressure (0-200 GPa): emergence of novel Sn_xN_y compositions and polynitrogen nets.''
  Larhlimi, R., Wang, B., Valencia, H., Frapper, G.

- **MSSC2019 - Ab initio Modelling in Solid State Chemistry**, 16 septembre 2019 – 20 septembre 2019
  Imperial College London, Londres – Royaume-Uni
  ''Tin-nitrogen binary phase diagram under pressure (0-200 GPa): emergence of novel Sn_xN_y compositions and polynitrogen nets.''
  Larhlimi, R., Wang, B., Valencia, H., Frapper, G.

Liste des abréviations

AIMD : Dynamique moléculaire *ab initio* (*Ab Initio Molecular Dynamics*)

BLA : Alternance de liaison (*Bond Length Alternation*)

OA : Orbitale atomique

OM : Orbitale moléculaire

CBM : Bande de conduction (*Conduction Band Minimum*)

CEV : Concentration d'électron de valence.

COHP : Population hamiltonienne d'orbitales cristallines (*Crystal Orbital Hamiltonian Population*)

CSP : Prédiction de structure cristalline (*Crystal Structure Prediction*)

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*)

DOS : Densité des états électroniques (*Density Of States*)

EA : Algorithme évolutionnaire (*Evolutionary Algorithm*)

EA-FC : Algorithme évolutionnaire – composition fixe (*Evolutionary Algorithm – Fixed Composition*)

EA-MOL : Algorithme évolutionnaire – moléculaire (*Evolutionary Algorithm – Molecular*)

EA-VC : Algorithme évolutionnaire – composition variable (*Evolutionary Algorithm – Variable Composition*)

E_g : Écart énergétique (*Energy gap*)

EHT : Théorie de Hückel étendue (*Extended Hückel Theory*)

ELF : Fonction de localisation électronique (*Electron Localization Function*)

GE : Groupe d'espace

GGA : L'approximation des gradients généralisés (*Generalized Gradient Approximation*)

HEDM : Matériaux à haute densité d'énergie (*High Energy Density Materials*)

HP-HT : Haute pression et haute température

HSE06 : *Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened hybrid functional*

PBE : Perdew, Burke et Enzorhof

PES : Surface d'énergie potentielle (*Potential Energy Surface*)

PIEGI : Augmentation du gap induit par la pression (*Pressure-Induced Energy Gap Increase*)

PSO : Optimisation par essaim particulaire (*Particule Swarm Optimization*)

RDF : Fonction de distribution radiale (*Radial Distribution Function*).

SCAN : *Strongly Constrained and Appropriately Normed*

VBM : Haut de la bande de valence (*Valence Band Maximum*)

VSEPR : Répulsion des paires d'électrons de la couche de valence (*Valence Shell Electron Pair Repulsion)*

Convention graphique et table des unités

Convention graphique

Dans ce manuscrit, les atomes sont représentés avec le code couleur suivant :

Azote	
Étain	
Silicium	
Bismuth	

Les paramètres de maille sont donnés en Å, le volume en $Å^3$ et les angles en °.

Table des unités

Énergie			
eV	**Hartree**	**kJ/mol**	**kcal/mol**
1	0,0367	96,5	23,1
Distance			
Å	**m**	**Rayon de Bohr (u.a)**	
1	10^{-10}	1,89	
Pression			
GPa	**Pa**	**kbar**	**Atmosphère**
1	10^{9}	10	9869,23

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L’azote est l’élément le plus abondant dans l’atmosphère terrestre. La molécule de N_2 est isolée en 1772 par le physicien Daniel Rutherford en étudiant les propriétés du gaz carbonique. Le symbole N vient du nom latin *nitrogenium*, lui-même provient du grec *nitron gennan*. Quant au nom « azote », c’est Antoine Lavoisier qui l’a choisi à partir du nom grec άξωτικός (azotikos) qui signifie « sans vie »[1].

On trouve la molécule de diazote sous forme de gaz incolore et inodore, en conditions standards. La liaison entre les deux atomes d’azote est une des liaisons chimiques les plus fortes, avec une liaison covalente triple (1,10 Å) et une énergie de dissociation évaluée à 945 kJ/mol, rendant cette molécule homonucléaire diatomique très stable et inerte[2]. Les valeurs d’énergie des liaisons simple N-N (160 kJ/mol) et double N=N (418 kJ/mol) suggèrent qu’une décomposition d’un composé polyazoté A_xN_y de l’état solide en ses éléments A et N_2 conduira à une libération de molécules gazeuses et un dégagement important d’énergie[2]. La technologie de certains coussins gonflables – *air bag* à générateur pyrotechnique – est un bel exemple illustratif : une poudre contenant de l’azoture de sodium NaN_3 est activée par une source de chaleur, étincelle déclenchée lors d’une collision. La réaction chimique explosive libère un gaz, majoritairement de l’azote, qui gonfle très rapidement – de 30 à 50 millisecondes – l’enveloppe du coussin gonflable qui amortit le choc. À titre de comparaison, le clignement de l'œil se fait en environ 150 millisecondes.

On perçoit donc que la découverte de composés de l’état solide riches en azote est une quête active, et ceci pour plusieurs domaines d’application : explosifs, propulsions, …

De plus, le diazote moléculaire répond à de nombreux critères de la chimie contemporaine : ressource abondante, composé inerte chimiquement, espèce énergétique, voici un élément idéal *a priori* comme constituant de matériaux stockeurs d’énergie[3–5]. *A priori* en effet, car un obstacle majeur se dresse sur le chemin de la synthèse, celui de l’activation de sa liaison chimique : formellement, le mécanisme réactionnel consiste en la rupture de la liaison triple, voire de la double, tout en conservant au moins une liaison covalente azote-azote au sein du motif polyazoté. Le profil énergétique associé à ce mécanisme « oligomérisation ou polymérisation du diazote » est schématisé en Figure 1.1.

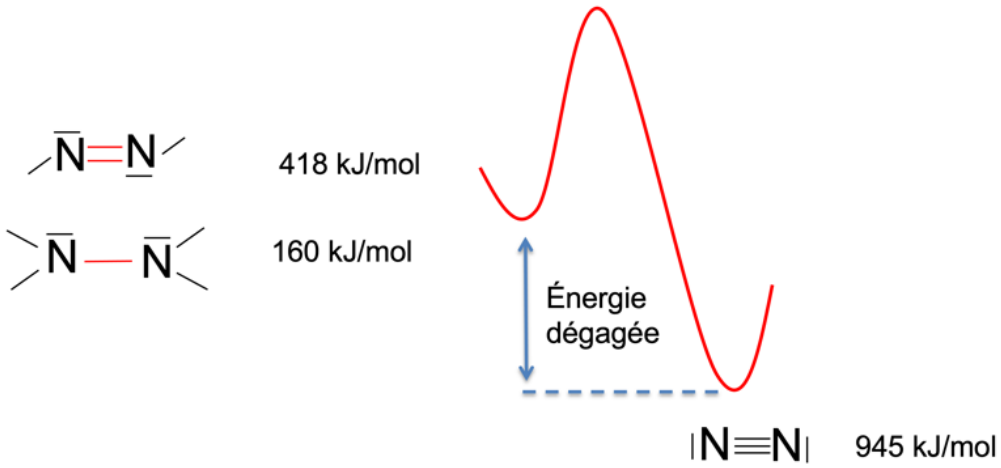


Figure 1.1 Illustration du profil énergétique de la réaction $xN_{2(g)} \rightarrow$ poly-N_{2x}.

La probabilité de succès de synthèse est ténue : le composé polyazoté obtenu doit être thermodynamiquement stable et présenter une barrière d'activation qui le protège d'une décomposition chimique. Mais il faut également que la barrière d'activation pour la formation du motif polyazoté soit franchie… L'alchimie est subtile et de nombreuses stratégies de synthèse ont été et sont employées.

Une approche très originale, en rupture avec les méthodes d'activation classiquement utilisées telles que le chauffage et la catalyse, conduit à des découvertes scientifiques très intéressantes. Il s'agit de la synthèse sous pression, une technique peu utilisée jusqu'à présent mais qui offre de nombreux avantages dont un majeur : tous les atomes des précurseurs - du moins, la majorité – sont incorporés dans les produits obtenus. Son développement est certes encore au stade de l'enfance – en comparaison des autres méthodes –, et son application routinière au niveau industriel est fort éloignée bien qu'il y ait eu quelques beaux succès en synthèse des matériaux (diamant, zircone, …).

La création de la cellule à enclumes de diamant[6] a ouvert de nouvelles voies dans la synthèse de nouveaux matériaux. La pression exercée sur la matière peut atteindre plusieurs dizaines de gigapascals. Les composés caractérisés *in situ* présentent une nouvelle chimie dont les règles qui la gouvernent peuvent s'écarter de celles établies à pression atmosphérique.

- Des compositions chimiques « étranges » émergent telles que Na_3Cl[7].

- Lors d'une élévation de pression, une transition métal – isolant a été observée dans le sodium.
- Et surtout, de nouveaux matériaux ont été synthétisés.

La pression permet à la fois de stabiliser thermodynamiquement les produits, les états de transition, voire les deux (cf. Figure 1.2).

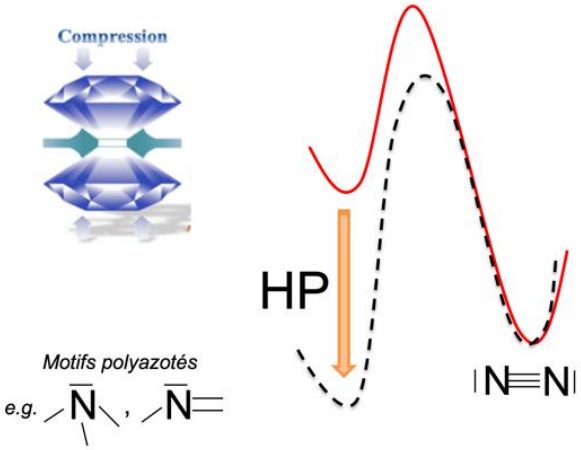


Figure 1.2 Illustration de la stabilisation des composés A_xN_y métastables sous pression.

Voyons l'effet de la pression sur l'azote. Dès 2,5 GPa et à température ambiante, l'azote devient solide. Il présente des entités diatomiques N_2 ordonnées au sein du cristal moléculaire. La cohésion chimique est principalement due aux forces de London attractives, par ailleurs très difficiles à décrire en modélisation quantique de la matière solide. Puis, à des pressions supérieures à 110 GPa et une température supérieure à 2 000 K, l'azote polymérise. Une phase nommée *cg*-N (*cubic gauche*) a été expérimentalement caractérisée en 2004 par l'équipe de Eremets et collaborateurs[8], où une charpente covalente tridimensionnelle d'atomes d'azote est décrite. Notons qu'elle avait été proposée dès 1992 par Mailhiot, Yang et MacMahan sur la base de calculs DFT[9]. Très récemment, une nouvelle phase allotropique a été proposée par Laniel et collaborateurs à des pressions supérieures à 263 GPa[10]. Sa structure cristalline présente des atomes d'azote triconnectés qui respectent la règle de l'octet. Pour ces deux phases polymérisées de l'azote, la charpente covalente azote-azote se décompose quand la pression est relâchée, rendant ces matériaux inopérants pour des applications terrestres aux conditions standards.

La recherche de nouveaux allotropes d'azote constitue un champ fertile d'investigation pour les modélisateurs où fleurit régulièrement une nouvelle proposition de structure moléculaire ou cristalline[11–21]. En particulier, le développement dans les années 2 000 d'algorithmes généralistes et efficaces pour la prédiction de structures cristallines (*CSP, crystal structure prediction*) a permis l'étude des propriétés structurales et électroniques de l'azote sous pression. Ces approches CSP seront présentées au chapitre 2.

Nous évoquons ci-après quatre de ces prédictions en guise d'illustration. Toutes ces structures sont hypothétiques, fruits d'études théoriques.

L'octaazacubane N_8 ou cubane d'azote a été proposé où chaque azote est triconnecté[17] (voir Figure 1.3).

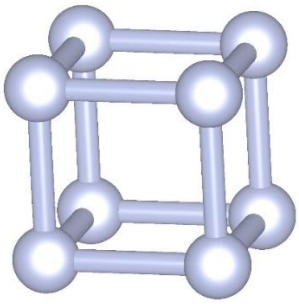


Figure 1.3 Structure cristalline de l'octaazacubane N_8.

La molécule N_{60}, analogue du fullerène C_{60} a été proposée par Manaa en 2000[20] où il évoque un mécanisme de synthèse de N_{60} à partir de six unités dipentazole N_5-N_5 (voir Figure 1.4).

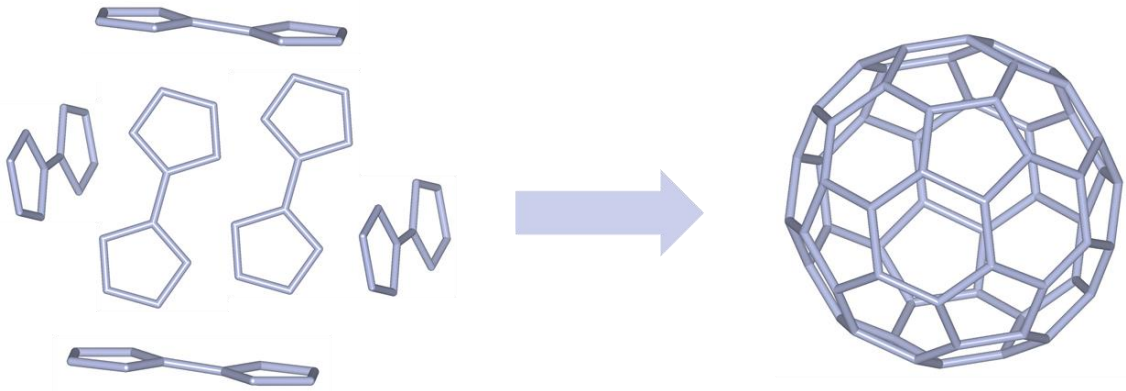


Figure 1.4 Illustration de la construction de la molécule N_{60}.

Et c'est en 2011 que l'espèce dipentazole N_5-N_5 a été suggerée sous sa forme cristalline[21], dont deux polymorphes sont présentés en Figure 1.5.

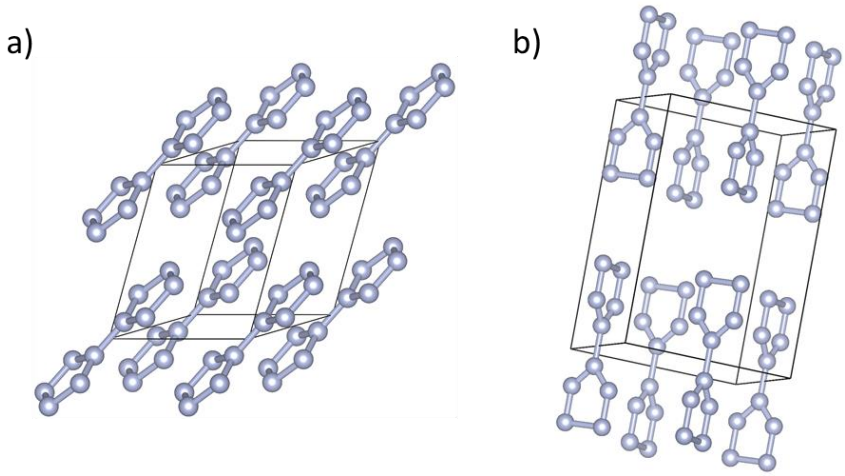


Figure 1.5 Structures cristallines théoriques du dipentazole N_5-N_5.

Notre dernier exemple est une illustration de travaux en *CSP* de l'azote sous pression : des cages N_{10} de type diamant sont décrites par Wang et coll.[12] dans la phase haute pression *I*-43*m* (Figure 1.6).

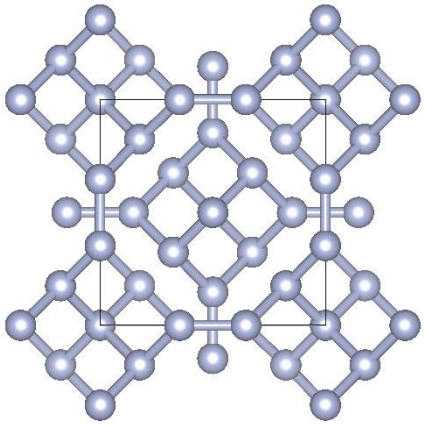


Figure 1.6 Structure N_{10} de type diamant.

Les structures présentées ci-avant sont toutes thermodynamiquement instables et aucune n'a été synthétisée à ce jour. Leur synthèse demeure un défi de taille pour les expérimentateurs. Ainsi, à qui cherche des matériaux énergétiques à base d'azote, leur regard se tourne naturellement vers la synthèse de sels où les réactifs plus électropositifs que l'azote transfèrent leurs électrons de valence vers l'azote[22–34].

Conceptuellement, les niveaux antiliants $1\pi^*_g$ du diagramme d'OM de N_2 deviennent (partiellement) occupés, provoquant une instabilité électronique qui est levée par une augmentation de la coordinence moyenne des atomes d'azote et une réorganisation structurale (voir Figure 1.7).

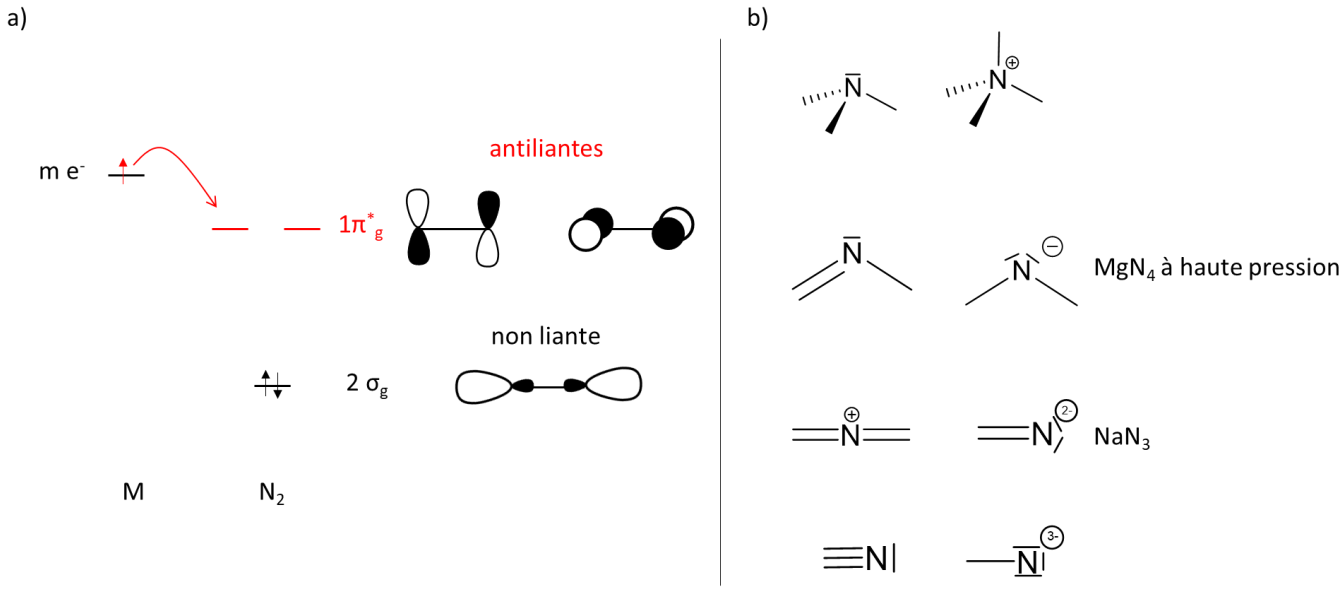


Figure 1.7 (a) Illustration de transfert d'électrons d'un réactif M vers le diazote. (b) Exemples de motifs azotés anioniques.

Cette combinaison chimique « sur le papier », dès lors que la différence d'électronégativité entre l'élément A et N est significative, autorise l'émergence d'entités polyazotées anioniques et leur stabilisation par des interactions ioniques au sein du cristal. Le concept est fort simple : les cations servent ici de colle chimique entre les atomes d'azote.

A ce jour, trois motifs polyazotés anioniques ont été caractérisés expérimentalement au sein de sels et dans les conditions standards de pression :

- l'anion diatomique N_2^{q-} (q, charge)[35] ;
- l'anion azoture, N_3^- [36,37] ;
- l'anion pentazolate N_5^- [38–41].

Associons cette approche d'investigation de nouvelles entités polyazotées à la synthèse sous haute pression, champ d'investigation fécond ces dernières années. Bien que nous assistions aux balbutiements de cette synthèse chimique sous pression, les succès de synthèse

et caractérisations de composés polyazotés présentent un attrait scientifique fondamental indéniable. Listons quelques-uns ces matériaux HP-HT :

- 2018 : LiN_2 [42] (> 20 GPa, 1200 K) ;
- 2018 : LiN_5 [40] (> 45 GPa, > 2500 K) ;
- 2019 : MgN_4 [43] (> 60 GPa, 1880 K) ;
- 2021 : Na_2N_5 [44] (> 50 GPa, ~1800 K).

Seulement voilà, dès lors que la pression est relâchée, certains composés se décomposent, alors que d'autres – métastables thermodynamiquement –, restent viables aux conditions standards. L'enjeu devient clair : quel composé haute pression conservera son intégrité structurale et une « viabilité » à 1 atm et à des températures d'usages technologiques (-30 à ~ +300 °C) ?

Tenter d'y répondre monopolise et monopolisera des moyens conséquents et du temps de recherche. En effet, les synthèses et les caractérisations structurales exigent un investissement humain, intellectuel et financier conséquent. Cependant, l'apport de la modélisation et des simulations numériques contribue aux orientations stratégiques et à la réflexion scientifique. Et si elle n'accélère pas les processus de découverte, elle permet tout au moins de formaliser des concepts, de construire des cadres méthodologiques, bref, de faire progresser les savoirs en sciences des matériaux.

Aussi, dans le domaine des matériaux énergétiques à base d'azote, les recherches de nouvelles compositions, de nouvelles phases à pression atmosphérique et aux hautes pressions par des approches *ab initio* sont d'intérêt pour orienter, ou du moins pour inviter la communauté expérimentale à des choix de précurseurs, voire apporter un éclairage sur les propriétés cristallographiques des phases caractérisées théoriquement et propriétés associées au niveau atomique.

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans cette approche théorique qu'est la prédiction de nouveaux matériaux polyazotés sous pression par simulations numériques en chimie quantique.

Nos objectifs sont d'identifier les composés cristallins stables d'un système binaire A-N sous pression, où de nouvelles (ou pas) entités polyazotées seraient encapsulées dans le champ des cations, d'établir les domaines de stabilité de nouvelles compositions chimiques

A_xN_y, d'étudier les propriétés structurales et électroniques et tenter de rationaliser leurs arrangements structuraux à l'aide des concepts classiques de la chimie théorique (Lewis, Zintl-Klemm, interactions orbitalaires), voire d'analyses de la densité électronique (DOS, COHP, ELF, …). *In fine*, les propriétés énergétiques des matériaux riches en azote et viables à pression atmosphérique sont étudiées : propriétés de détonation, chaleur dégagée...

Dans ce manuscrit, les approches d'exploration de la surface d'énergie potentielle d'un composé cristallin sont abordées au **chapitre 2**, dont celles mises en œuvre dans nos travaux de thèse qui combinent algorithme évolutionnaire et calculs en chimie quantique. De plus, les critères établissant la viabilité/stabilité d'un composé cristallin sont introduits et discutés à la seconde partie de ce chapitre 2.

L'approche *ab initio* pour la minimisation énergétique (donc structurale) d'une composition chimique sous pression est basée sur des calculs de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les formalismes mathématiques de cette méthode DFT seront succinctement rappelés au **chapitre 3** ainsi que les détails de calculs DFT à l'aide du code VASP[45]. Les outils d'analyse de la densité électronique et des liaisons chimiques y sont également décrits. Finalement, les phases cristallines de l'élément azote sous pression sont présentées ainsi que leur modélisation au niveau DFT choisi dans le **chapitre 4**.

Reste à présenter les systèmes binaires A-N étudiés, fruits de collaborations scientifiques avec des expérimentateurs, mais aussi au vu des travaux exploratoires et publiés dans cet axe « Prédiction de composés A-N » (voir Annexe A.1).

Aucune étude n'a été faite sur le système binaire Sn-N sous pression, bien que très récemment nos collaborateurs japonais aient synthétisé sous pression SnN_2, aiguisant notre curiosité quant à l'existence d'autres compositions Sn_xN_y. De plus, l'étain, élément du bloc p métallique, présente une grande richesse structurale en chimie des matériaux, présageant de belles découvertes. C'est ainsi que nous avons décidé de mener une investigation complète du diagramme binaire étain-azote entre 0 et 200 GPa (**chapitre 5**).

Puis le système Si-N a tout naturellement été choisi pour compléter l'exploration des éléments du groupe 14, le système germanium-azote ayant été récemment étudié.[31] Au-delà d'études systématiques, les céramiques nitrures de silicium présentent un vif intérêt pour les propriétés physiques et chimiques, surtout pour des applications en électronique. Quel sera donc

l'effet de la pression sur les phases Si_xN_y et les compositions ? Nos résultats sont présentés et discutés au **chapitre 6**.

Le troisième et dernier système binaire étudié au cours de cette thèse est Bi-N, choix motivé par une collaboration avec le groupe du Professeur Ken Niwa de l'université de Nagoya. Ils s'intéressent de près à la réactivité du bismuth avec l'azote à des conditions extrêmes : haute pression et haute température. L'objectif ici est d'identifier la structure du composé mononitrure BiN et des phases riches en azote BiN_y à haute pression grâce à notre méthodologie de prédiction de structures cristallines. Le développement de ce thème est l'objet du **chapitre 7**.

Finalement, des conclusions sont tirées et des pistes de réflexion sont annoncées.

CHAPITRE 2

PRÉDICTION D'UNE STRUCTURE CRISTALLINE

Ce chapitre est consacré aux méthodes relatives à la prédiction d'une structure cristalline (CSP) à partir de la seule connaissance de sa composition chimique. Il se divise en deux parties principales : localiser le minimum global sur une surface d'énergie potentielle et établir la stabilité – viabilité – de ladite phase.

Dans la première partie, la problématique de l'exploration d'un paysage énergétique est tout d'abord évoquée, puis différentes méthodologies CSP sont succinctement abordées. Ensuite, les concepts inhérents à la méthode CSP utilisée lors de nos travaux de recherche, à savoir l'algorithme évolutionnaire (EA), sont décrits. Finalement, la méthodologie de calculs EA implémentée dans le code USPEX est présentée, exposant les différents algorithmes évolutionnaires et leurs applications au cours de cette thèse.

La seconde partie aborde la notion de stabilité d'une phase cristalline. Nous avons opté pour deux critères dans la définition de cette stabilité : la stabilité dynamique et la stabilité thermodynamique. Dès lors qu'une phase est stable dynamiquement et thermodynamiquement à pression atmosphérique, sa stabilité thermique est évaluée par des simulations en dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD). Les forces et limitations inhérentes à ces choix de critères sont soulignées.

1 Quelques méthodes de prédiction de structures cristallines

La connaissance de la structure cristalline joue un rôle majeur pour la détermination des propriétés physico-chimiques d'un matériau. À ces données microscopiques peuvent être corrélées les propriétés macroscopiques de la phase cristalline.

Le cheminement inverse constitue un champ d'étude fécond en Sciences des matériaux : pour une application ciblée d'un matériau, on définit un ou des descripteurs idoines associés aux propriétés physiques identifiées qui permettront la prédiction d'un ensemble de structures candidates. Ce domaine d'activités est réuni sous le vocable CSP, *crystal structure prediction*.

Dans nos travaux de recherche, le descripteur est l'enthalpie, évaluée par des calculs DFT dont la méthodologie sera présentée au chapitre 3. Notons que la température est considérée égale à zéro Kelvin (T = 0 K), aussi l'enthalpie libre G est égale à l'enthalpie H. Bien sûr, d'autres descripteurs peuvent être utilisés selon la (les) propriété(s) désirée(s) dont nous citons quelques exemples ci-dessous :

- l'écart énergétique E_g entre la bande de valence et la bande de conduction et la fonction diélectrique à haute fréquence pour la propriété d'absorption optique en vue d'évaluer l'efficacité de transformation énergétique de matériaux photovoltaïques ;
- la grandeur tensorielle tenseur de masse effectif pour la propriété de permittivité diélectrique d'un matériau ;
- la résistance mécanique pour la dureté d'un matériau.

L'objectif est donc de proposer un jeu de candidats *in silico* susceptibles d'être synthétisé et testé au laboratoire. Seulement, la détermination de la structure cristalline d'un composé à partir de l'unique connaissance de sa composition chimique est loin d'être triviale : il s'agit d'identifier les arrangements structuraux de plus basse énergie, donc les plus stables thermodynamiquement, parmi des millions de structures possibles. Pour illustrer ce défi, l'arrangement de vingt atomes dans une boite – maille de répétition à la forme et au volume variables – peut générer *a priori* plus de $\sim 10^{20}$ structures potentielles localisées sur l'(hyper)surface d'énergie potentielle (PES). Et pour chaque structure « à optimiser » – ex. $Si_{12}N_{16}$ (Si_3N_4, Z = 4) –, il faudra déterminer la forme et le volume de la maille primitive, et les positions atomiques, et ceci aux conditions de pression et de température fixées.

Imaginons qu'il faille 1h de temps de calcul pour déterminer numériquement l'énergie associée à chaque arrangement structural optimisé, le temps de calcul nécessaire dépasserait l'âge de l'univers…

La problématique est donc la suivante : comment accéder au puits de plus basse énergie (minimum global sur la PES) en monopolisant un minimum de ressource informatique ? Deux stratégies sont à développer :

- L'une est relative à l'élaboration d'une méthode efficace et robuste d'exploration de la PES, objet de ce chapitre.

- Tandis que l'autre traite de la recherche d'une méthode de calcul d'énergie peu onéreuse mais précise. Elle sera détaillée au chapitre 3 suivant.

Dans ce domaine CSP, plusieurs méthodes *ab initio* ont été proposées, et nous nous proposons d'exposer leurs bases ci-après. Puis, nous nous focaliserons sur l'approche CSP que nous mettons en œuvre dans notre groupe de recherche *via* un algorithme évolutionnaire tel qu'il est implémenté dans le code USPEX[46–49].

Les approches heuristiques – qui fournissent rapidement une solution réalisable, mais pas nécessairement optimale ou exacte – ne seront pas abordées. Ces approches ont été et sont très utilisées dans la prédiction de structures cristallines :

- par analogie structurale ;
- par compte d'électrons - composés isovalents ;
- par criblage à haut débit (*data-mining*), exploration de banques de données de 10^4-10^6 structures ;
- etc.

Elles présentent toute une limitation conceptuelle : le champ des possibles exploré n'est pas si vaste que cela… car les conditions expérimentales sont, par essence, limitées ! Par exemple, à qui explore les PES sous contrainte comme la pression, on s'attend à l'émergence de compositions et phases inattendues qu'aucune banque de données cristallographiques ne contient… C'est pourquoi nous avons opté pour une approche *ab initio* dans le domaine de la CSP.

Le paragraphe suivant expose quelques notions relatives à la surface d'énergie potentielle.

2 La surface d'énergie potentielle

Pour un système chimique donné, nous pouvons lier son énergie selon un ou plusieurs paramètres structuraux (par exemple : longueur de liaison, angle de valence, …). L'énergie est fonction de coordonnées réactionnelles. Elle sera nommée fonction « objectif » dans un algorithme heuristique d'optimisation pour la recherche du minimum d'énergie.

Situons-nous dans le cas simple où l'énergie varie selon une seule coordonnée réactionnelle – cette dernière pouvant être le fruit d'une combinaison de plusieurs paramètres structuraux. Une courbe lisse les différents points d'énergie obtenus selon les valeurs de la coordonnée. Dans notre exemple illustré à la Figure 2.1, la courbe E(coord.) présente des points particuliers pour lesquels tout déplacement conduit à une augmentation de l'énergie : ces points sont donc des minima. De ces minima, le point le plus bas en énergie est nommé minimum global, tandis que les autres sont des minima locaux. En règle générale, un algorithme d'optimisation d'une structure cristalline doit conduire à ce minimum global de la PES, sauf mention contraire...

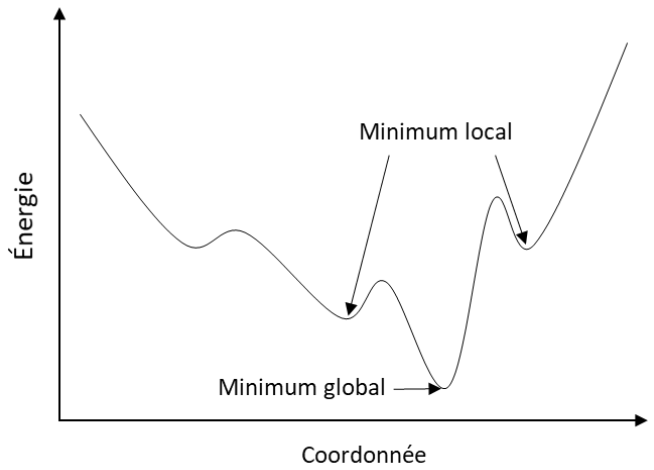


Figure 2.1 Courbe d'énergie potentielle à une coordonnée réactionnelle.

Un état de transition peut lier deux minima de la PES. Ainsi, par la connaissance de ces points spéciaux de la PES, on a accès à l'enthalpie de réaction et à la valeur de la barrière d'activation d'un profil réactionnel, ex. allotrope $C_{diamant}$ → allotrope $C_{graphite}$. Notons que deux

phases polymorphiques peuvent être séparées par un, voire plusieurs minima locaux (intermédiaires réactionnels). Nos études ne s'attellent pas à cette problématique d'étude de profils réactionnels. Seules les enthalpies de réaction seront d'intérêt dans nos recherches.

Rappelons qu'un état stationnaire obtenu lors d'un processus d'optimisation d'un système moléculaire ou cristallin n'est pas obligatoirement un minimum local. Il faut caractériser la nature du point stationnaire : est-ce un minimum d'énergie, un état de transition ou un point autre ? A cette fin, la détermination des valeurs de fréquences (phonons) d'un composé permet de qualifier ce point : si toutes ses fréquences sont positives, ce point est un minimum. La structure est stable dynamiquement. Si une seule fréquence est négative, il correspond à un état de transition. Au-delà d'une fréquence négative, la phase sera dite instable dynamiquement. Sa structure peut être modifiée selon les directions des modes de vibration négatifs afin que son énergie diminue jusqu'à atteindre celle d'un minimum local (global) le plus proche (bassin d'attraction). Il est utile de préciser que le calcul *ab initio* systématique des courbes de dispersion des phonons associées à une structure cristalline n'est pas envisageable numériquement à ce jour, aussi cette caractérisation du point stationnaire doit être réalisée dès lors que la recherche CSP a convergé vers un point de plus basse énergie. Cette étude n'est malheureusement pas toujours menée en chimie de l'état solide quand une phase cristalline est prédite …

La prise en compte de deux coordonnées réactionnelles conduit à une surface d'énergie potentielle qui enveloppe l'ensemble des points stationnaires (Figure 2.2). Ce graphe 3D peut présenter plusieurs puits d'énergie. Le puits le plus profond correspond au minimum global et donc à la structure la plus stable thermodynamiquement.

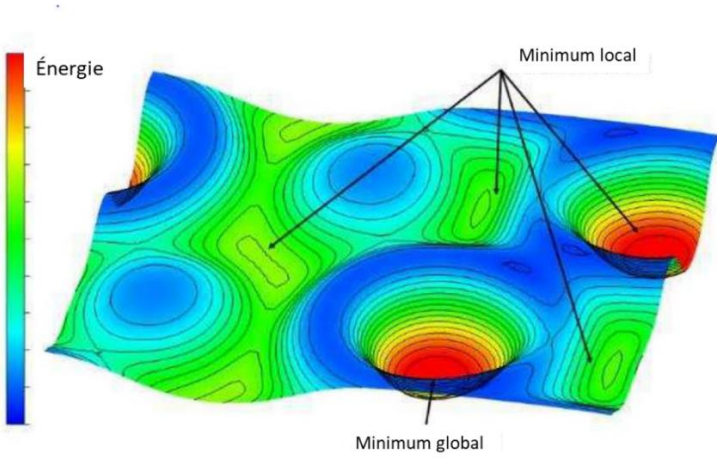


Figure 2.2 Surface d'énergie potentielle.

De ces deux cas modèles, passons à notre composé cristallin comprenant N atomes. Son paysage énergétique est décrit dans un espace à dimension multiple de 3N+3 où 3N-3 degrés de liberté sont les positions atomiques et les six autres dimensions sont les paramètres de maille a, b et c, et angles α, β et γ. En reprenant notre exemple de système cristallin avec 20 atomes par maille, la dimensionnalité du paysage énergétique est 63.

Le paysage énergétique est donc décrit dans un espace à dimension multiple. L'espace de recherche est si complexe qu'une recherche exhaustive est impossible (sauf pour des cas très simples) dans un temps « raisonnable » et ceci quand bien même nous puissions disposer de toute la puissance de calculs disponible pour l'humanité dans un futur proche.

L'objet des méthodes CSP est donc d'explorer cette PES de façon optimale dans le but de localiser la ou les structures les plus basses en énergie. La fonction « objectif » est établie par un calcul quantique, ou pas, du ou des descripteurs choisis.

Une PES peut être divisée en plusieurs bassins d'attraction, comme illustrée en Figure 2.3. L'optimisation de toutes les structures initiales situées dans le bassin d'attraction mènera *a priori* au même minimum d'énergie. On évoquera cette optimisation comme optimisation locale. Différents algorithmes d'optimisation locale sont implémentés dans les codes de calculs périodiques et moléculaires.

La problématique est d'explorer tous les bassins d'attraction – ou tout au moins, un maximum… afin d'identifier le puits énergétique le plus profond (structure stable thermodynamiquement). Ce balayage exhaustif nécessite le passage des cols et pics du paysage énergétique pour atteindre les différents bassins d'attraction. Ce processus est réuni sous le vocable de méthode d'optimisation globale[50].

Dès lors que le bassin voisin est d'énergie plus basse que le bassin initial (cf. Figure 2.3), la barrière d'énergie est attendue faible (principe de Bells-Evans-Polanyi[51]). Ainsi, de proche en proche, une méthode d'optimisation globale est en mesure, à priori, d'atteindre le bassin d'attraction correspondant au minimum global. Ces dernières années, plusieurs méthodes ont été proposées, et les plus utilisées par la communauté « CSP » font l'objet d'une présentation aux paragraphes suivants.

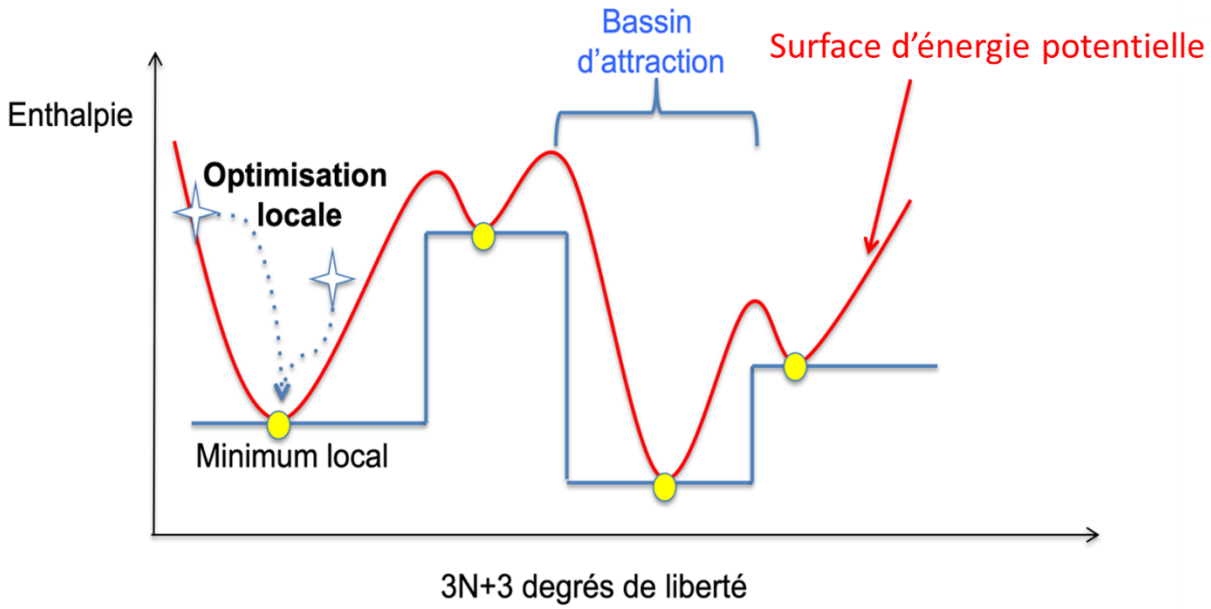


Figure 2.3 Illustration 2D d'une surface d'énergie potentielle. Les points en jaune représentent les minima locaux. Le chemin en pointillés bleus indique une optimisation locale.

3 Méthodes d'exploration de la PES

Nous nous plaçons ici dans le cas d'optimisation difficile statique : la PES ne dépend pas du temps. Aucune solution analytique ne peut conduire à la localisation du minimum global dans un ensemble de minima locaux. De nombreuses méthodes approchées ont été et sont développées, nommées métaheuristique, du grec ancien εὑρίσκω qui signifie « je trouve ».

Nous présentons ci-dessous quelques-unes des méthodes métaheuristiques en CSP les plus utilisées.

3.1 L'échantillonnage aléatoire (*random sampling*)

Ces algorithmes génèrent massivement plusieurs structures de façon aléatoire. Un code de calculs minimise leur énergie. Si le nombre de structures est suffisamment élevé et si la topologie des structures est suffisamment diversifiée, on peut considérer que la PES sera

correctement décrite, donc que le minimum global sera identifié parmi l'ensemble des minima locaux. Plus exactement, nous devrions dire le point stationnaire le plus bas en énergie sera identifié, car le calcul des fréquences n'a pas été réalisé à ce stade de l'étude pour savoir si ce minimum global est stable dynamiquement.

La génération des structures peut être conditionnée en fixant des critères structuraux basés sur des connaissances cristallographiques et chimiques connues (ex. longueurs de liaison carbone-carbone entre 1,15 Å et 1,60 Å). Cela permet d'avoir des structures physiquement raisonnables pour une exploration optimale.

Pickard et coll. ont utilisé cette approche dans le développement du code *Ab Initio Random Structure Searching* (AIRSS) dès 2006[52,53]. Le succès de leur approche a résidé dans l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'évaluation de l'énergie de chaque structure optimisée au niveau *ab initio*. AIRSS est interfacé avec le code commercial CASTEP, entre autres. L'accent est mis sur un échantillonnage large et uniforme de l'espace multidimensionnel de la composition chimique. Leur code autorise entre autres la recherche de systèmes périodiques massiques, voire moléculaires (clusters), et des surfaces.

Le code AIRSS a été utilisé pour prédire les structures à haute pression du silane SiH_4[52], les phases ioniques de l'ammoniac NH_3[54] , mais aussi pour étudier les défauts dans le système cristallin du silicium[53]. L'avantage de cette méthode demeure dans la simplicité à fixer les paramètres de départ. Elle est fiable et efficace pour des petits systèmes de quelques atomes mais nécessite néanmoins des ressources computationnelles conséquentes. Plus le système est grand (nombre d'atomes élevé), plus l'échantillonnage doit être conséquent, plus l'optimisation géométrique et le calcul de l'énergie sont longs, plus la PES est complexe, et donc la localisation du minimum global devient ardue. Ce qui rend cette approche limitée. Illustrons cette difficulté par la recherche de la structure post-perovskite de $MgSiO_3$ (40 atomes par maille). Suite à l'optimisation *ab initio* de 120 000 structures par le code AIRSS, cette structure n'est pas localisée alors que l'optimisation de 650-900 structures par le code USPEX couplé au code VASP suffit pour identifier le minimum global de $MgSiO_3$ comme étant la structure post-perovskite[55,56].

3.2 Les sauts de minima, « *minima hopping* »

La méthode du *minima hopping* a été présentée en 2004 par Stefan Goedecker et coll[57,58]. dans un article majeur dans le champ CSP. Cette approche s'appuie sur le principe de Bell-Evans-Polanyi (BEP)[51] qui affirme que les réactions fortement exothermiques ont une faible énergie d'activation. Aussi, la probabilité de trouver un minimum local plus bas que le précédent est plus grande dès lors que le déambulateur qui explore la PES passe par des barrières basses en énergie. Ainsi, cet algorithme permet d'éviter les visites répétées d'un même bassin d'attraction.

Le principe BEP stipule que la différence des énergies d'activation de deux réactions de la même famille est proportionnelle à la différence de leurs enthalpies de réaction. Cette relation est exprimée par :

$$E_2\text{-}E_1 = \alpha\Delta H_{1\text{-}2} = E_{diff}$$

avec E_1 et E_2, énergies d'activation des réactions 1 et 2 ; $\Delta H_{1\text{-}2}$ est la différence des enthalpies entre les réactions 1 et 2 ; α caractérise la position de l'état de transition le long du chemin réactionnel ($0<\alpha<1$).

Cet algorithme *minima hopping* utilise donc un déambulateur qui explore le paysage énergétique en effectuant des sauts d'énergie d'un minimum local à l'autre. Ces sauts sont basés sur des trajectoires de dynamique moléculaire suivies de relaxations locales.

La Figure 2.4 illustre le fonctionnement de cette approche.

Un nouveau minimum local est retenu si :

- Son énergie est inférieure à une valeur fixe $H+E_{diff}$ (saut 1).
- Son énergie est plus basse que le minimum précédent (saut 2).

Dans le cas contraire (saut 3), il est rejeté.

Ce paramètre E_{diff} est ajusté tout au long du processus de recherche pour une exploration optimale. Ainsi, de proche en proche, le minimum global de la PES est localisé.

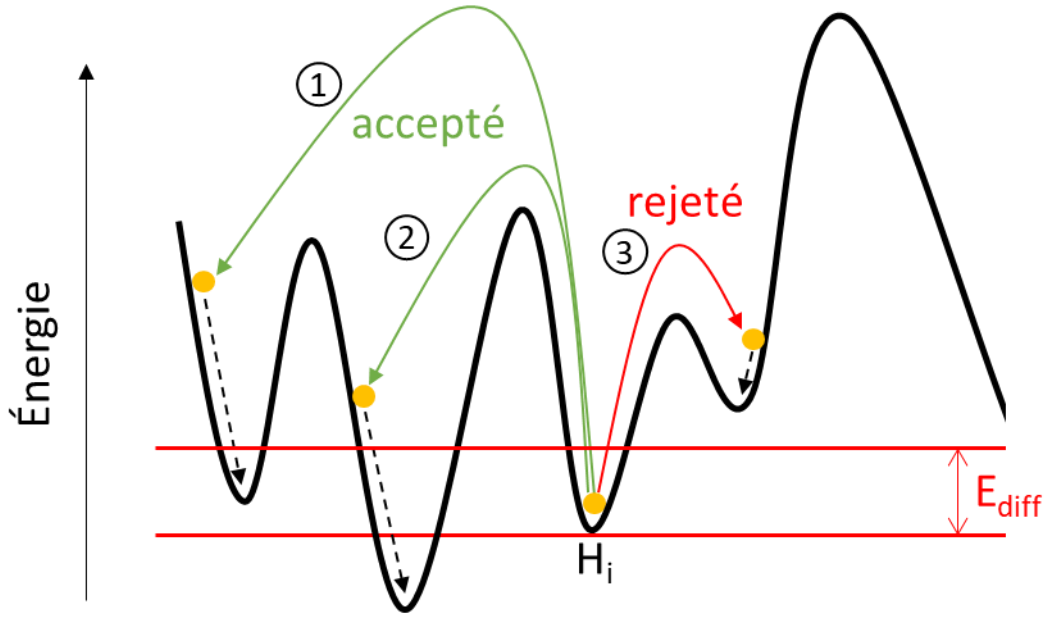


Figure 2.4 Illustration de l'approche « *minima hopping* ». En vert, les sauts acceptés et en rouge, le saut rejeté.

Cette méthode a été utilisée entre autres pour étudier des systèmes moléculaires (clusters), tels que les complexes de silicium[59] et d'or[60].

3.3 L'algorithme du recuit simulé

C'est l'une des premières méthodes utilisées pour l'exploration de la PES.[61,62] Elle est inspirée d'un processus utilisé en métallurgie, permettant de figer un matériau dans un état ou un autre en alternant des cycles de refroidissement et de chauffage. La vitesse du refroidissement joue un rôle primordial dans le franchissement des barrières énergétiques, et donc de l'état du composé. Ainsi, un refroidissement brutal permet d'obtenir un composé métastable (minimum local), tandis qu'un refroidissement plus lent permettra aux atomes de mieux s'organiser dans une configuration plus stable (minimum global).

A partir d'une structure initiale, plusieurs configurations structurales peuvent être générées à des hautes températures par la méthode de Metropolis[63], ou en dynamique moléculaire. Ensuite, des cycles de refroidissements contrôlés sont effectués jusqu'à atteindre l'équilibre, autrement dit des trempes. A chaque itération, une modification de l'énergie est observée. Si

cette variation est négative, elle est appliquée au système courant afin de baisser son énergie. La variation de la température est évaluée à chaque itération. La répétition de ces cycles permettra de cristalliser le système à son état fondamental.

Cette approche est efficace dans le cas où la surface d'énergie potentielle est simple à décrire, ce qui facilitera le piégeage de différents systèmes. Aussi, le résultat dépend de la structure initiale qui conditionne la région exploitable par l'algorithme.

Le recuit simulé a été utilisé dans des études de prédiction de solides inorganiques.

3.4 Les algorithmes bio-inspirés

Le nom de ces approches d'optimisation difficile indique qu'elles sont fondées sur des mécanismes inspirés par la biologie du vivant.

Ces algorithmes sont dits stochastiques car ils utilisent itérativement des processus aléatoires. Techniquement, il est donc nécessaire de réaliser plusieurs simulations pour s'assurer de la convergence vers le même minimum global, c'est-à-dire la même structure cristalline.

Dans le domaine de la CSP, les deux algorithmes bio-inspirés majeurs sont basés soit sur la théorie de l'évolution (sélection naturelle de Darwin) soit sur l'étude de l'organisation de groupe d'animaux (éthologie). Ces méthodes auto-apprenantes sont classées dans deux familles d'algorithme d'optimisation nommées :

- algorithme évolutionnaire ou génétique ;
- algorithme d'optimisation par essaim particulaire.

Ces deux familles d'algorithmes sont implémentées dans deux codes majeurs en CSP, USPEX et CALYPSO, dont les concepts sont évoqués ci-après.

3.4.1 L'optimisation par essaim particulaire (PSO, *particule swarm optimization*)

Cette technique PSO a été introduite par Eberhart et Kennedy dès 1995[64,65]. Elle est inspirée par des règles observées dans le monde du vivant, en particulier dans les déplacements des êtres

sociaux, comme le flocage d'oiseaux ou la dynamique des bancs de poissons. Les règles gouvernant ces déplacements collectifs émanent entre autres de la collaboration des individus entre eux, ainsi leurs déplacements sont liés et organisés.

Lors d'une recherche de minimum, le comportement de chaque individu est lié à celui du « meilleur individu ». Transposé à notre problématique, le meilleur individu est la structure la plus basse en énergie dans une population de structures. Tous les individus vont se déplacer dans la direction de ce dernier et débuter une nouvelle recherche dans la région explorée, et donc créer une nouvelle génération d'individus, de structures. Cet effet d'attraction permet d'orienter l'exploration vers les régions les plus basses en énergie d'une génération à une autre jusqu'à localiser le minimum global.

Un des codes PSO majeurs dans le domaine de la CSP est le logiciel *Crystal structure AnaLYsis by Particle Swarm Optimization* (CALYPSO)[66,67]. En partant de la seule composition chimique d'un composé et en fixant les conditions externes (pression par exemple), le code CALYPSO a été utilisé pour étudier divers systèmes : matériaux massiques et bidimensionnels, surfaces, clusters, etc. Environ 1250 articles dans le domaine CSP ont été publiés à ce jour où le code CALYPSO est employé. Il a été initié dans les années 2006 par le Pr Yanming Ma, actuellement professeur à l'Université de Jilin de la province de Changchu en Chine.

De 2006 à 2008, Y. Ma a été post-doctorant sous la direction du Pr A. R. Oganov au sein du laboratoire de cristallographie de l'ETH (Zurich, Suisse) où se développait le code USPEX basé sur un algorithme évolutionnaire. Y. Ma a obtenu le « Kohn Prize Winner 2016 » délivré par l'ICTP et la fondation Quantum ESPRESSO pour ses travaux[68] :

« *The prize recognizes his development of efficient methods for the determination of crystal structures based on density-functional theory and for the prediction of novel phases of materials under high pressure* ».

3.4.2 L'optimisation par algorithme évolutionnaire

Quelques codes utilisant un algorithme évolutionnaire ont émergé ces dernières années. Le plus utilisé semble être le code USPEX[46–49,69], avec des fonctions originales qui n'existent pas dans les autres codes. Dans ce manuscrit, nous allons détailler cet algorithme USPEX

développé par Oganov et coll. en 2006. Nous avons choisi un algorithme évolutionnaire, pour l'efficacité de cette méthode à localiser les minima dans la surface d'énergie potentielle, mais aussi pour la facilité de la mise en œuvre de cette approche. En effet, seule la connaissance de la composition chimique du composé est nécessaire pour réaliser une recherche. Mentionnons également le code XtalOpt[70,71] qui a la particularité d'être en open source, ce qui n'est plus le cas d'USPEX depuis la version 10.3. Ces deux codes sont néanmoins gratuits pour les équipes de recherche académiques. Le code XtalOpt a été développé par l'équipe du Pr Eva Zurek de l'université de l'Etat de New York à Buffalo, suite à un stage de son doctorant David C. Lonie dans le groupe du Pr A. R. Oganov en poste à cette époque à SUNY (State University of New York à Stony Brook, Etats-Unis d'Amérique).

Un algorithme évolutionnaire ou génétique est organisé ainsi [72] :

- construction et évaluation d'une population initiale ;
- jusqu'à atteindre un critère d'arrêt ;
- sélection d'une partie de la population ;
- reproduction des individus sélectionnés ;
- mutation de la descendance ;
- évaluation du degré d'adaptation de chaque individu ;
- remplacement de la population initiale par une nouvelle population.

La section suivante s'attache à décrire plus spécifiquement le code utilisé lors de ma thèse : le code USPEX.

4 Méthodologies mises en œuvre dans le code USPEX

Le code *Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography* (USPEX) [46–49] a été initié par l'équipe du Pr A. R. Oganov dès 2004 lors de son séjour post doctoral à l'ETH de Zurich (Suisse), puis développé par plusieurs collaborateurs et dans les différents laboratoires suivants dirigés par A.R. Oganov : SUNY Stony Brook 2008-2017, NPU à Xi'an, Chine 2012-présent ; Moscow Institute of Physics and Technology MIPT 2013-2020, Skolkovo Institute of Science and Technology Skoltech à Moscou 2015-présent, Laboratory of Crystal Chemistry, Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry - Russian Academy of Sciences à Moscou 2021- présent.

Il est l'un des codes évolutionnaires les plus utilisés dans le domaine de la prédiction de structure cristalline. Il permet d'explorer la PES à la recherche des composés les plus stables thermodynamiquement, mais aussi les métastables. Pour la partie optimisation de géométrie – et donc minimisation de l'énergie –, USPEX est interfacé avec plusieurs codes de calculs *ab initio*, tels que VASP, SIESTA, CASTEP, CP2K, etc., mais aussi des codes de mécanique moléculaire (GULP) offrant ainsi un large choix de la méthode à utiliser en fonction des exigences de l'utilisateur.

Notre groupe *Chimie Quantique Appliquée* utilise ce code USPEX depuis 2010 et a organisé plusieurs ateliers USPEX sous la direction de G. Frapper et A. R. Oganov (workshop 2011, 2015 et 2017 à Poitiers ; 2019 à Rennes). Question méthodologie, notre groupe a développé une extension à l'algorithme EA autorisant la recherche EA-DFT sous contraintes structurales[73,74].

Pour mes travaux de recherche, nous avons donc utilisé le code USPEX dans ses versions 9.4 à 10.4 et le code DFT VASP[45]. Chaque exploration CSP est nommée EA-DFT pour signifier le couplage de l'algorithme évolutionnaire USPEX avec des calculs DFT à l'aide du code VASP.

La recherche peut être faite pour des systèmes à différentes dimensionnalités : 3D pour les composés solides à trois dimensions, 2D pour les surfaces et les matériaux bidimensionnels, 1D pour les polymères et 0D pour les nanoparticules.

En plus des recherches à composition fixe où seule la stœchiométrie est indiquée, USPEX est le seul code qui permet l'exploration de la PES sans déterminer de stœchiométrie. Nous détaillerons cette technique « *variable composition* » dans les sections suivantes.

Un calcul USPEX nécessite quelques informations au départ, facile à déterminer : type du calcul (système 3D, 2D, surface…), nature des éléments chimiques, nombre d'atomes par élément, conditions externes (pression et température), taille de la population, contraintes géométriques spécifiques (distances interatomiques, angle…), opérateurs de variation, descripteur à évaluer qui définira la fonction « objectif », puis définition du critère de convergence - par exemple, obtention de la même énergie associée à la même structure cristalline dans les 10 dernières générations.

La recherche EA-DFT peut se faire pour différentes fonctions « objectif » : par exemple, en minimisant l'énergie et en maximisant une propriété caractérisée par un descripteur (ex. la dureté).

Ici, nous nous intéressons à la stabilité thermodynamique des composés. Notre critère de qualité sera donc l'enthalpie, évaluée par des calculs DFT.

4.1 La fonction empreinte digitale (*fingerprint function*)

L'algorithme EA implémenté dans USPEX utilise une fonction d'empreinte digitale[75] associée à une structure cristalline. Elle est liée à la fonction de corrélation des paires et au spectre de diffraction. Chaque paire d'atomes de type A et B est définie par l'expression :

$$F_{AB}(R) = \sum_{A_i}\sum_{B_j} \frac{\delta(R - R_{ij})}{4\pi R_{ij}^2 \frac{N_A N_B}{V_{maille}} \Delta} - 1 = g_{AB}(R) - 1$$

avec N_A et N_B le nombre d'atomes A et B dans la maille élémentaire, respectivement. V_{maille} correspond au volume de la maille, R_{ij} à la distance entre les atomes i et j et Δ est le paramètre de discrétisation.

Cette fonction F_{AB} est exactement égale à zéro pour un gaz idéal. Aussi, une déviation de zéro de cette fonction F_{AB} est une signature de l'ordre. Notons qu'il n'y a pas de définition univoque d'une structure cristalline par la fonction F_{AB} : deux structures différentes peuvent, théoriquement, avoir des empreintes digitales identiques. Néanmoins, cette fonction F_{AB} est utilisée dans ce code, comme dans d'autres codes.

À partir de ces fonctions F_{AB}, il est possible de définir les similarités entre deux structures i et j en calculant la distance entre les vecteurs de ces fonctions F_i et F_j comme suit :

$$D_{ij} = 0{,}5\left(1 - \frac{F_i F_j}{\|F_i\|\|F_j\|}\right)$$

L'analyse graphique de ces F_{AB} permet de visualiser le paysage énergétique et de voir si le paysage énergétique d'un système chimique a un faible nombre d'entonnoirs d'énergie où les structures de basse énergie sont proches les unes des autres.

Dans les simulations auto-apprenantes et évolutives, une population de structures évolue en « zoomant » progressivement sur les régions les plus prometteuses du paysage énergétique. Afin de s'assurer de la diversité d'un jeu de structures, une mesure de celle-ci a été introduite sous la forme d'une mesure nommée quasi-entropie :

$$S_{Coll} = -\langle(1 - D_{ij})\ln(1 - D_{ij})\rangle$$

Ainsi, une empreinte digitale peut être définie pour chaque site atomique et la quasi-entropie S_{Coll} d'une structure cristalline qui est en définitif la mesure de la disparité des environnements atomiques locaux des différents sites atomiques d'une même structure. S_{Coll} est à mettre en relation avec la cinquième règle de Pauling[76], la règle de parcimonie, qui dit que le nombre de motifs structuraux dans un cristal stable tend à être faible. Aussi, la structure de plus basse énergie possède en général une quasi-entropie proche de zéro[75].

4.2 Comment l'algorithme évolutionnaire fonctionne ?

Tout d'abord, rappelons que chaque structure est optimisée. La population est donc un jeu de points stationnaires (*a priori* des minima locaux du bassin d'attraction). Cette population évolue selon un schéma de sélection soigneusement conçu et à l'aide des opérateurs de variation. Nous voyons donc que dans la quête du minimum global, de nombreux minima locaux de basse énergie sont identifiés. A qui s'intéresse aux composés métastables thermodynamiquement, une recherche EA permet aussi de sélectionner des structures potentiellement intéressantes (cf. entre autres le chapitre 6 traitant essentiellement de composés métastables Si-N).

Aussi, cet algorithme évolutionnaire garantit que :

- Le calcul « apprend de l'histoire », c'est-à-dire que les structures enfants, les progénitures (*offspring structures*) ressemblent aux meilleures structures précédemment échantillonnées – les structures parents – avec une forte probabilité d'avoir des énergies plus faibles. On perçoit que le choix des opérateurs de variation qui permettent le passage parents-enfants est d'une importance capitale. Nous les présenterons ci-après.
- La population est diverse ; l'EA permet la production de structures très différentes tout au long de la simulation, ainsi une exploration la plus complète qui soit de la PES est (souvent) assurée.

Nous allons présenter maintenant les étapes-clés du processus d'optimisation globale. Elles sont communes aux différents algorithmes évolutionnaires implémentés dans le code USPEX. Aussi, nous choisissons l'algorithme évolutionnaire de recherche à composition fixe.

4.3 La recherche à composition fixe (EA-FC)

La seule connaissance de la formule chimique est nécessaire pour mener une recherche EA-DFT avec USPEX. De plus, le code USPEX permet l'optimisation automatique du nombre Z par maille primitive en indiquant le nombre d'atomes minimum et maximum. Cette option n'existe pas à ce jour dans les codes XtalOpt et Calypso.

La première étape « initialisation » consiste à générer des structures de façon aléatoire de façon à démarrer avec une population diverse et sans *a priori*. Quand le nombre d'atomes est supérieur à ~20, il est impératif d'introduire de la diversité car les structures produites de façon aléatoire risquent d'être trop similaires. Aussi, il faut diminuer le nombre de degrés de liberté. Plusieurs options sont offertes :

- Définir des structures graines (*seeds*) issues d'une banque de données telle que materialsproject.com ; on peut aussi éviter une structure (*antiseeds*) dans la population initiale.
- Générer des structures par l'utilisation de propriétés de symétrie.
- Créer des structures sur la base de blocs de construction (molécules, polyèdres de coordination, …).

Ces techniques sont développées dans le code USPEX où les structures constituant la population initiale – première génération – sont obtenues à l'aide d'un algorithme de construction aléatoire guidée par des propriétés de symétrie. Cette approche est utilisée pour la création de la première population, mais également lors de la construction des autres générations où des structures « aléatoires » sont introduites (~20%) pour s'assurer d'une bonne diversité structurale au cours du processus évolutif.

La fonction objectif (*fitness function*) décrit la qualité de chaque structure optimisée par un code externe de calcul en mécanique quantique (ici VASP) ou mécanique moléculaire (ex. GULP[77]).

Elle permet de comparer les structures entre-elles, voire d'identifier les parents potentiels, et de déterminer la (les) meilleure(s) solution(s). Le choix de cette fonction de sélection dépend de la problématique étudiée.

Si on est intéressé par l'obtention de la structure cristalline la plus stable énergétiquement à pression et température nulles, l'énergie interne E est la fonction objectif.

Dans nos études, nous recherchons les phases cristallines sous pression de plus basses énergies. Aussi, la minimisation de l'enthalpie H est souhaitée (H = E + PV avec P, pression externe appliquée et V, volume de la maille cristalline).

Cependant, il faut garder à l'esprit que la structure la plus stable thermodynamiquement ne présente pas forcément un grand intérêt vis-à-vis des propriétés physiques ciblées. Aussi, il s'agira d'optimiser ladite propriété physique d'intérêt en place ou en parallèle de l'énergie (la dureté, la densité, le gap d'énergie E_g, la figure de mérite thermoélectrique, …).

L'optimisation à plusieurs objectifs (critères de sélection) est connue sous le nom d'optimisation Pareto, du nom du mathématicien italien précurseur dans ce domaine. Une application intéressante est parue en 2017, travaux menés par l'équipe de A. R. Oganov[78].

4.4 Les opérateurs de variation

Le code USPEX implémente plusieurs techniques pour générer les nouvelles structures de la seconde génération et les suivantes. L'algorithme sélectionne donc les structures

« parents » les meilleures – c.-à-d. de plus basse énergie – et les combine pour créer des structures « enfants », leurs progénitures. Ainsi, la construction structurale est définie grâce à deux types d'opérateurs de variation :

- l'opérateur de croisement ou hérédité ;
- l'opérateur de mutation.

4.4.1 L'opérateur hérédité

La fonction de cet opérateur hérédité est illustrée en Figure 2.5. La combinaison de deux motifs issus de deux structures conduit à un nouvel arrangement structural. Pour ce faire, les motifs sont choisis aléatoirement en faisant une coupe dans la maille selon un plan. Ils peuvent aussi être produits par un déplacement dans leur plan correspondant. Enfin, le nombre d'atomes est ajusté pour conserver la stœchiométrie.

Ici, il est choisi un motif par structure – un génome par parent – car il a été montré que choisir par exemple trois motifs issus de trois parents différents ne permet pas une exploration de la PES plus efficace en temps de calculs, en génération de structures, et en convergence vers le minimum global.

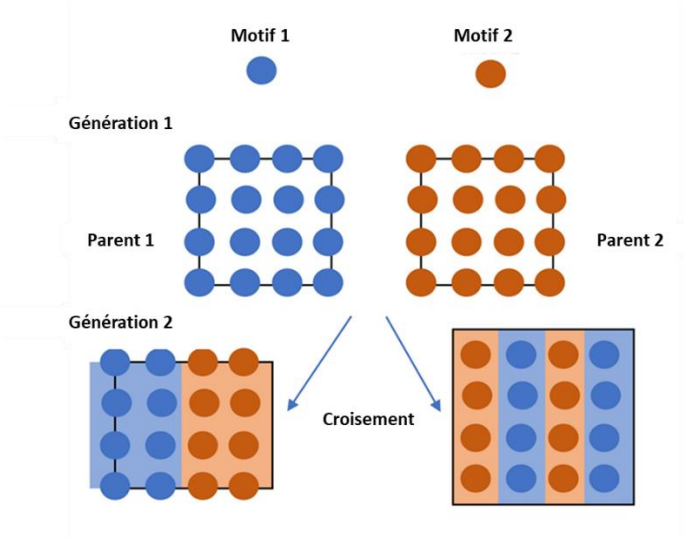


Figure 2.5 Illustration de l'opérateur « hérédité ».

4.4.2 L'opérateur mutation

Cet opérateur considère une seule structure « parent » et applique un ou plusieurs changements sur un ensemble de variables permettant de décrire la structure. Plusieurs types de mutation sont utilisés dans USPEX. Nous précisons leur nom en anglais, mots-clés du fichier de données INPUT :

- **La permutation (*permutation*)**

L'utilisation de cet opérateur permutation par USPEX peut *a priori* étonner la communauté des chimistes. En effet, de façon aléatoire, le programme échange deux atomes dans la maille tout en gardant la maille fixe (Figure 2.6). Ainsi, un atome de magnésium se substitue à un atome de silicium dans le composé $MgSiO_3$… quand bien même la chimie de ces éléments soit fort différente ! On ne peine pas à imaginer que l'énergie de la nouvelle structure créée est beaucoup plus haute, aussi la relaxation locale peut conduire à l'exploration de nouveaux bassins d'attraction de la PES.

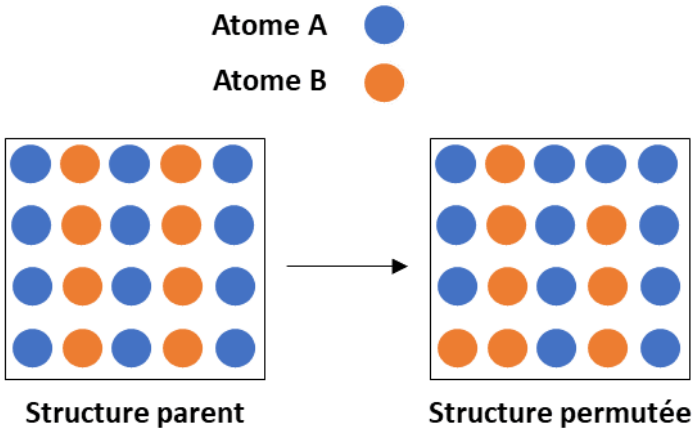


Figure 2.6 Illustration de l'opérateur « permutation ».

- **La perturbation des paramètres de maille (*lattice mutation*)**

Ici, le programme fixe les positions atomiques et applique une matrice de déformation aux paramètres de la maille. Cet opérateur permet d'explorer le voisinage de la maille primitive

en changeant sa forme et son volume (exemple en Figure 2.7). Des nouveaux arrangements sont ainsi créés par relaxation locale.

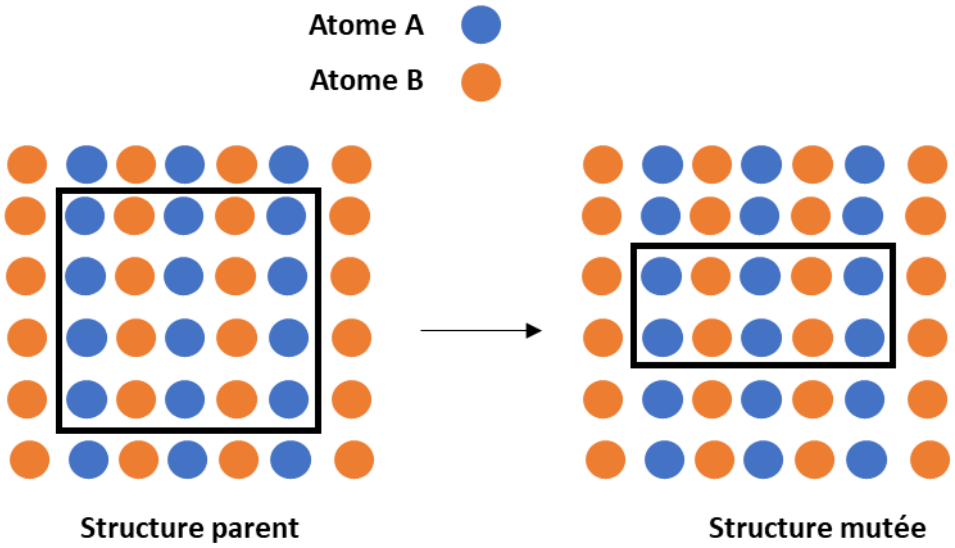


Figure 2.7 Illustration de l'opérateur « mutation de la matrice ».

- **La modification des coordonnées atomiques selon les vecteurs propres des modes mous (*Soft mutation*)**

À partir des propriétés de dureté des liaisons chimiques, le programme construit une matrice dynamique[79,80]. Ensuite, un calcul des modes de vibrations est effectué pour déterminer le mode le plus mou. Enfin, un déplacement des atomes est fait suivant le vecteur propre de ce mode, ou combinaison linéaire de plusieurs vecteurs propres.

4.4.3 L'opérateur topologique

Un nouvel opérateur a été implémenté récemment dans la version 10.3 du code USPEX, basé sur la topologie des structures cristallines. Cet opérateur a été défini par l'équipe du Pr Blatov de l'université de Samaria (Russie)[69,81]. Il a été remarqué que les cristaux peuvent être classés selon leur topologie structurale. Aussi, les structures sont définies comme un réseau de « nœuds » et de « ponts ». Les premiers représentent les atomes, les seconds correspondent aux liaisons interatomiques. Ainsi, cette approche permet de répertorier des milliers de structures sous-jacentes, là où seulement 230 groupes d'espaces décrivent toutes les structures

cristallines[69]. Cette approche prend en compte, non seulement la symétrie des structures, mais aussi les connectivités présentes dans le composé. De cette façon, le choix des structures à combiner n'est pas aléatoire mais prend en compte les nombres de coordination préférables. Cet opérateur accélère grandement l'optimisation globale et permet d'identifier des polymorphes métastables.

4.4.4 Comment ne pas rester piégé dans un minimum local ?

Voici énoncé un problème classique des méthodes CSP d'optimisation globale. Comment l'éviter ? Tout d'abord, rappelons une évidence : il faut avoir réaliser une simulation qui présente cette caractéristique. L'identification de la structure « coupable » permet de la définir comme antigraine (*antiseed*) lors d'une seconde optimisation globale. Utilisant la philosophie des métadynamiques[82], il est possible de pénaliser cette structure dès lors qu'elle apparaît dans une population. Elle deviendra de moins en moins un parent *via* l'application d'un facteur de pondération, voire elle sera écartée du cheptel des reproducteurs.

4.5 La recherche à composition variable (EA-VC)

Dans la section précédente, nous avons expliqué le fonctionnement de USPEX lors d'une exploration de la PES pour une composition donnée. Or, il peut être intéressant d'optimiser automatiquement la stœchiométrie dans un système binaire A-B – voire ternaire, quaternaire, … – plutôt que de fixer arbitrairement la stœchiométrie d'une formule chimique, telle que les composés A_xB_y. Cette dernière approche est celle mise en œuvre par les équipes utilisant les codes CALYPSO ou XtalOpt. Ils fixent arbitrairement x et y, puis ils réalisent plusieurs simulations CSP à composition fixe. Or, le champ des possibles (x,y) est *a priori* inconnu, surtout quand le système binaire est étudié sous pression. Il a été montré que l'utilisation de l'algorithme à composition variable (EA-VC) d'USPEX permet de caractériser des compositions qui ne sont pas trouvées par une approche où (x,y) sont définis. Pour illustration, nous résumons les résultats obtenus *via* deux approches, l'une mettant en œuvre l'EA-VC du code USPEX, et l'autre s'appuyant sur la méthodologie PSO du code CALYPSO (Figure 2.8). Seule la phase *Fddd* CsF_5 est commune aux deux travaux. La composition 1:4 n'est pas proposée par l'équipe de Miao et coll.[83], et les phases proposées, exceptée *Fddd* CsF_5, sont toutes supérieures en énergie aux phases obtenues par USPEX[84].

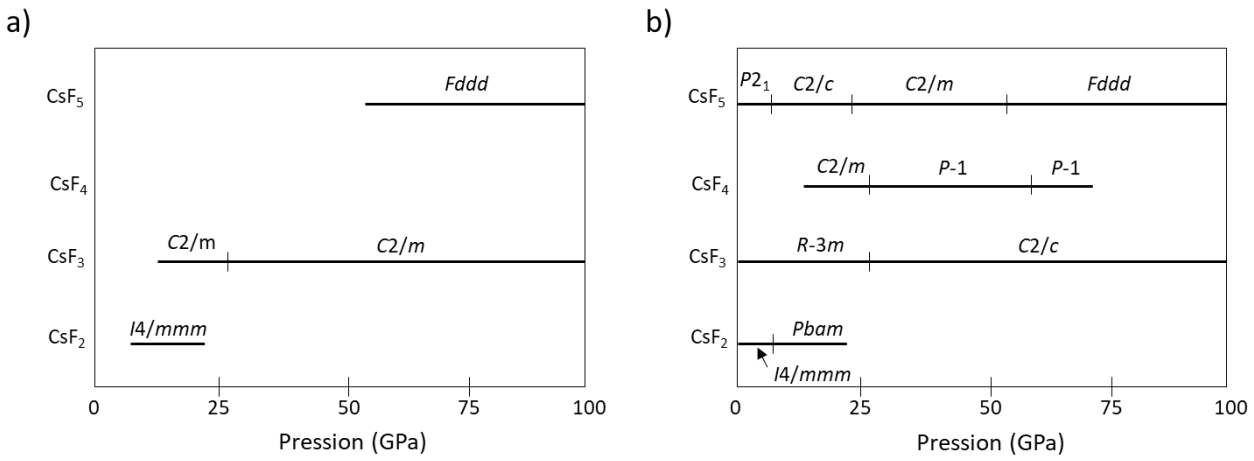


Figure 2.8 Les diagrammes composition-pression du système binaire Cs-F. (a) Résultats de Miao et coll. issus de calculs CSP à l'aide de la méthode PSO du code CALYPSO (2013)[83]. (b) Résultats de Zhu et coll. obtenus par EA-VC du code USPEX (2014)[84].

Historiquement, cette approche CSP « à composition variable » a été proposée en 2002 par Jóhannesson et coll.[85] lors d'une étude d'alliages binaires cristallisant dans une structure donnée (ici cc). De même, Trimarchi et coll. ont proposé un algorithme évolutionnaire à composition variable dès 2008[86]. Cependant, le nombre d'atomes par maille pour chaque composition explorée devait rester constant durant la simulation EA. Cette contrainte restreignait considérablement les études à composition variable. En 2009, l'équipe d'A.R. Oganov proposa un nouvel algorithme évolutionnaire à composition variable implémenté dès la version 7.2.5 du code USPEX. Cet EA-VC du code USPEX autorise la prédiction simultanée des compositions (x:y) d'un système binaire A-B et du minimum global de chaque composition, et ceci sans contrainte. L'étude d'un système ternaire est bien sûr possible, néanmoins plus la dimensionalité augmente, moins l'EA-VC est performant.

Pour l'EA-VC, il y a quelques nouvelles « recettes » introduites :

- La première génération (population) doit contenir plusieurs compositions chimiques ; ces compositions sont précisées par l'utilisateur (fichier *Compositions*) et/ou elles sont déterminées en fonction du nombre d'atomes autorisé par maille primitive. N'oublions pas que si un utilisateur autorise 20 atomes par maille primitive, une composition binaire $A_{10}B_{14}$ ne pourra être localisée (ex. Mg_5N_7 avec Z = 2). Ce point est crucial et constitue une des limites des explorations par EA, à composition variable comme à composition fixe.

- Les opérateurs de variations sont autorisés à changer la stœchiométrie lors de la création des nouvelles populations.
- Le critère de sélection « enthalpie » est toujours évalué. Cependant, un nouveau critère de qualité doit être utilisé pour comparer la stabilité des composés entre eux, donc situés dans un environnement chimique. Aussi, le critère de sélection est désormais déterminé *via* le calcul de l'enthalpie de formation d'un composé A_xB_y. Pour un système binaire, l'enthalpie de formation s'exprime comme suit :

$$H_f = H_{AB} - xH_A - (1-x)H_B$$

avec H_A et H_B correspondant à l'enthalpie des éléments A et B, respectivement. Par construction de l'enveloppe convexe (Figure 2.9), l'enthalpie des éléments A et B est positionnée à zéro.

Dès lors que cette enthalpie de formation est négative (réaction exothermique), l'enthalpie dudit composé est localisée sur un diagramme liant l'enthalpie à la composition relative (voir Figure 2.9). Puis, à chaque génération (population de structures constituée de plusieurs compositions différentes et de structures), des segments connectent toutes les compositions les plus basses en énergie et qui ne se décomposent pas en ses éléments – donc d'enthalpie de formation négative – ou en d'autres compositions A_xB_y. Ces segments décrivent l'enveloppe convexe (*convex hull*).

Le critère de sélection d'une composition donnée est déterminé en fonction de la distance la séparant de cette enveloppe convexe : cette distance est l'enthalpie de décomposition ΔH_d, nommée aussi δH_{hull} par la suite (cf. Figure 2.9). Quand l'énergie de décomposition est nulle, la composition est dite stable thermodynamiquement. Si elle est située au-dessus de l'enveloppe convexe, elle est dite métastable.

Une situation de composition métastable est indiquée à la Figure 2.9. AB_4 présente une structure de plus basse énergie, un minimum global (comme A_2B, phase métastable). Néanmoins, ces deux structures ont une enthalpie de formation située au-dessus de l'enveloppe convexe. Selon les règles de la thermodynamique, la composition A_2B se décomposera en composés A et AB, dès lors que les barrières d'activation seront franchies (de même, AB_4 en AB_2 et 2B).

Aussi, cet algorithme EA à composition variable permet de localiser automatiquement – *ab initio* – les compositions chimiques stables thermodynamiquement à une pression donnée.

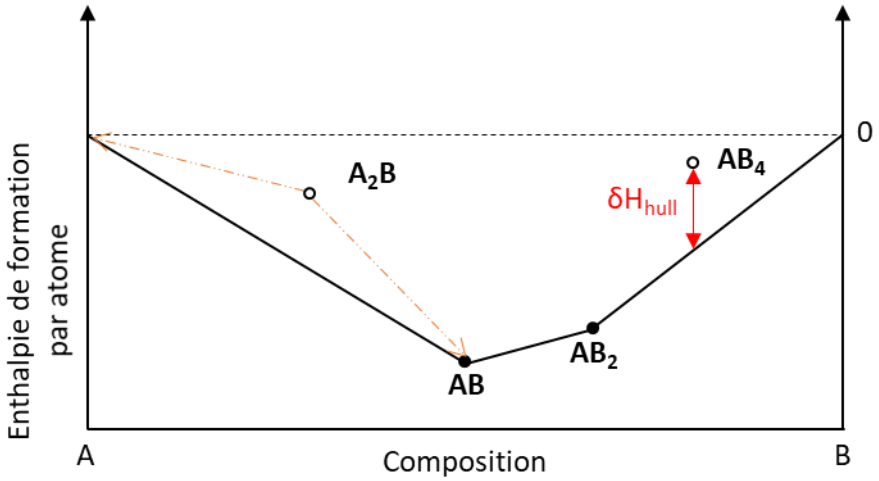


Figure 2.9 Enveloppe convexe du système A-B. Les phases AB_4 et A_2B sont métastables. δH_{hull} correspond à la distance entre la composition AB_4 et l'enveloppe convexe. La composition A_2B se décomposerait suivant la réaction suivante : $A_2B \rightarrow A + AB$.

Nous avons utilisé cet algorithme évolutionnaire à composition variable lors de nos trois études des systèmes binaires A-N (A = Sn, Si et Bi). Les compositions stables ont été caractérisées, situées sur leur enveloppe convexe à une pression donnée.

Nous avons également étudié les compositions métastables localisées dans une fenêtre d'énergie. Ces structures métastables thermodynamiquement sont également des minima globaux dans leur composition et il a été montré que de nombreux composés métastables thermodynamiquement sont viables expérimentalement. Nous développerons cet aspect dans notre chapitre « méthodologies et détails de calculs ».

4.6 L'approche « moléculaire » (*molecular*)

Une autre technique EA est implémentée dans le code USPEX, basée sur la définition de fragments moléculaires comme unités de construction du composé cristallin moléculaire (EA-MOL)[87]. Les étapes sont les mêmes que celles décrites pour la « composition fixe » et la « composition variable », la seule différence porte sur la constitution de la population : ici nous

pouvons construire notre structure cristalline à partir d'une ou plusieurs espèces moléculaires, voire ions ou atomes. Chimiquement, ces espèces atomiques ou moléculaires peuvent êtres des cations et des anions ; l'optimisation de la densité électronique déterminera l'attribution des charges sur chaque espèce.

Chaque espèce moléculaire est décrite par une matrice Z (*Z-matrix*) dans un fichier nommé MOL. Un co-cristal doit avoir au moins deux molécules différentes, définies par les matrices Z. Il s'agira alors de définir dans le fichier INPUT le ratio de ces deux entités moléculaires, en considérant chaque espèce moléculaire comme une unique particule.

Sinon, en plus des opérateurs de variation exposés précédemment, un nouvel opérateur de variation est introduit dans l'EA-MOL. Il consiste en la réalisation d'une modification structurale d'une unité moléculaire par rapport aux autres espèces *via* une rotation (en anglais *rotational mutation*) ; une espèce moléculaire choisie au hasard dans la maille cristalline est déplacée selon une rotation par rapport à son environnement.

Cette approche EA-MOL permet d'accéder à des cristaux moléculaires, stables ou métastables. Quelques résultats USPEX « *molecular crystal* » ont été publiés récemment, avec un certain succès[88,89]. Néanmoins, d'autres codes CSP pour la prédiction de cristaux moléculaires existent, spécifiquement construits dans l'objectif de déterminer les structures les plus basses en énergie tout en conservant des motifs intacts : AIRSS[52,53], ToBaCCo[90]…

Depuis 1999, une « compétition » à l'aveugle (*CSP blind tests*)[91] est organisée régulièrement par le CCDC (*The Cambridge Crystallographic Data Centre*), permettant de tester plusieurs codes. Un vif intérêt est porté par les industries pharmaceutiques pour le design de nouveaux polymorphes.

Cette technique EA-MOL peut être vue comme une réponse à une recherche CSP sous contraintes structurales : la topologie des motifs moléculaires reste intacte (ou doit rester intacte… nous détaillerons par la suite le sens de cette assertion).

Dans mes études de thèse, nous avons utilisé cette approche pour prédire des structures contenant des cycles N_5 avec l'atome de l'étain, dont le composé Sn(*cyclo*-N_5)$_4$ présenté au chapitre 5.

Au sein de notre groupe, nous avons utilisé cette approche pour la construction de structures cristallines métastables basées sur des motifs identifiés tels que l'anion pentazolate cyclo-N_5^- [88], voire des motifs anioniques à base de CO_2 [73] associés à des cations métalliques.

Cependant, cette approche n'est pas très performante pour la construction de charpentes étendues organiques ou inorganiques (MOF et MIF : *metal organic/inorganic frameworks*), surtout depuis la version 10.3... En effet, nous avons observé l'arrêt de calculs EA-MOL lors des processus de convergence du fait de distances trop courtes entre entités moléculaires, voire de rupture de liaison au sein desdits motifs moléculaires (ex. le cycle N_5^- se décomposant en anion azoture N_3^- et N_2).

Cette approche CSP EA-MOL a été utilisée pendant plusieurs semaines début 2021 pour la recherche de composés MOF/MIF stockeurs d'énergie, associant des ligands redox (oxalates, squarates, cycles soufrés, etc.) et des ions métalliques (Li^+, Na^+, Ca^{2+}, et métaux de transition cationiques). Face à ces problèmes de convergence, nous avons provisoirement conclu que ce code USPEX ne répondait pas en l'état à nos objectifs et exigeait une adaptation algorithmique dédiée pour traiter ces polymères de coordination MIF/MOF, objet d'études futures.

Lors de ces calculs préliminaires, j'ai eu à me familiariser aux calculs quantiques de type DF-TB[92,93] (*density functional tight binding*) dans le formalisme implémenté dans le code xtb de Stefan Grimme[94–98] et intégré au logiciel ADF[99] installé à l'IDRIS[100]. Notre collaborateur le Dr Hubert Valencia a interfacé ce code ADF DFTB à USPEX, autorisant une exploration de la PES au niveau de calculs DFTB. L'idée est de sélectionner toutes les structures optimisées au niveau DFTB+D3[101] les plus basses en énergie, puis de réaliser des calculs DFT plus sophistiqués prenant également en compte la description des interactions de van der Waals (ex. calculs PBE+D3[101], voire SCAN+rVV10[102]).

4.7 L'efficacité d'un algorithme évolutionnaire et ses limites

A.R Oganov et coll. reportent un test simple pour démontrer l'efficacité d'un algorithme évolutionnaire par rapport à une recherche aléatoire (partie 2.2.9 du livre[103]). Ils montrent qu'une recherche CSP du composé GaAs avec 8 atomes par maille (Z = 4) nécessite seulement l'optimisation de ~30 structures avec un EA pour localiser le minimum global alors qu'il faut

optimiser ~500 structures *via* un échantillonnage aléatoire où aucune contrainte n'est imposée… Et quand le nombre d'atomes par maille augmente, l'efficacité d'un EA est encore plus grande. Seulement, la recherche CSP devient très complexe quand le nombre d'atomes dépasse les 100-150 (ou, plus précisément, 300-500 degrés de liberté). C'est une des limites de l'EA.

Une autre limite découle de la difficulté de calculer de façon « routinière » l'enthalpie libre G à une température donnée (c.-à-d. les calculs de phonons sont très gourmands en temps).

Finalement, l'EA-MOL d'USPEX ne semble pas en – l'état – être une approche générale pour la détermination de structure des polymères de coordination, MOF/MIF.

4.8 En résumé

Les méthodologies EA implémentées dans le code USPEX et mises en œuvre dans ces travaux de thèse ont été présentées. À l'issue de ces simulations numériques, le minimum global est identifié, une structure cristalline est associée à ce point stationnaire de la PES. La Figure 2.10 récapitule le fonctionnement général de USPEX. Un exemple du fichier de départ (INPUT) est donné en Annexe A.2.

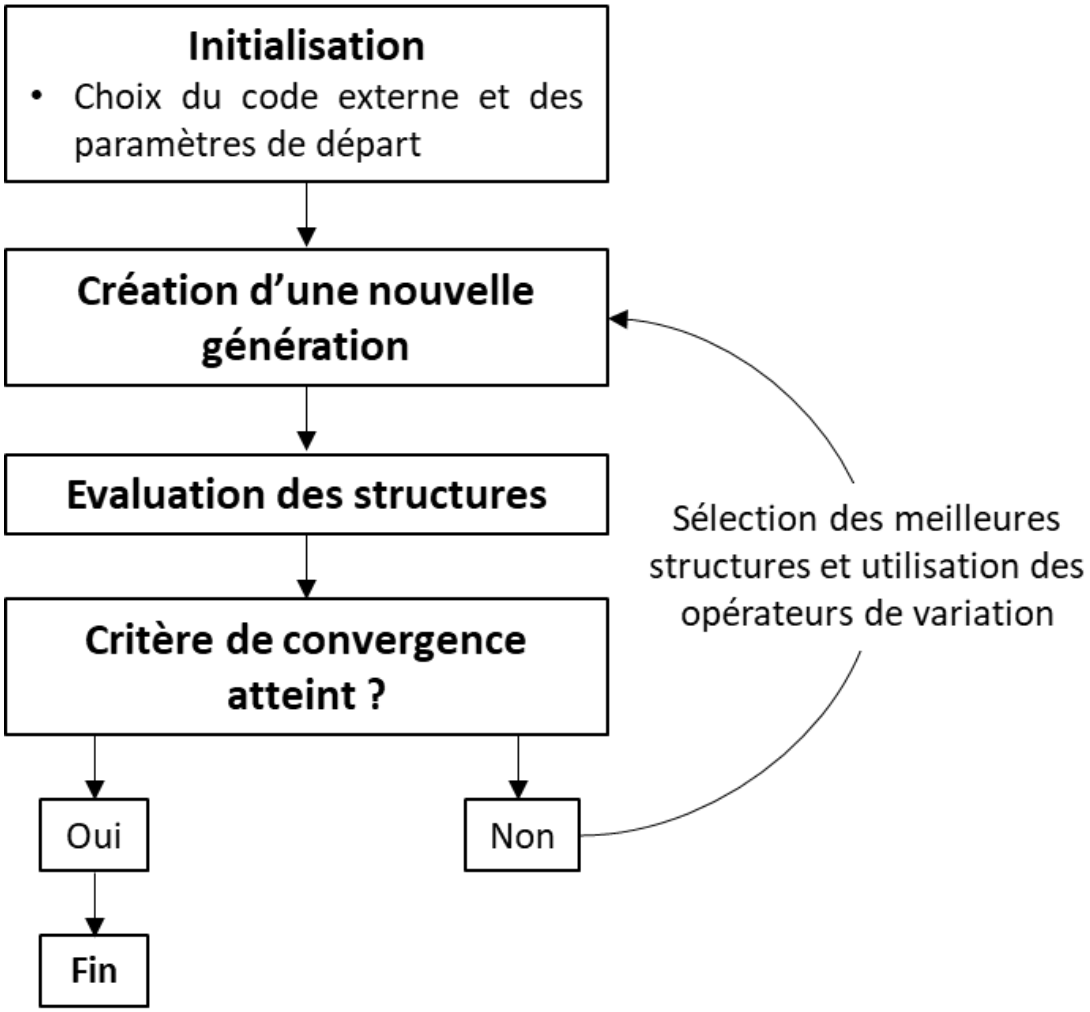


Figure 2.10 Schéma du fonctionnement de USPEX.

La liste des applications de l'approche EA USPEX est très fournie. Quelques exemples choisis sont exposés dans le chapitre « *Computational Materials Discovery Using Evolutionary Algorithms* » de l'ouvrage collectif édité en 2019 par A.R. Oganov, G. Saleh et A. G. Kvashnin[103].

5 L'étude de la stabilité des structures cristallines

Il s'agit de définir au préalable le sens des noms « stabilité », « viabilité » et des adjectifs « stable » et « viable » associés à une phase cristalline. Ce sens est intimement lié à l'existence même d'un composé de l'état solide. Aussi, l'idée est de vérifier quelques conditions physico-chimiques respectées par chaque composé de l'état solide issu de l'expérience de synthèse ou par voie naturelle. Notre objectif est de tenter de répondre à cette question : notre phase prédite par simulation numérique pourrait-elle être identifiée, caractérisée expérimentalement ? L'objectif est ardu, néanmoins quelques critères de stabilité d'un composé ont été proposés par les collègues théoriciens liés à la faisabilité de l'étude CSP (temps de calcul, temps humain…). Dans nos études, nous avons retenu principalement trois critères de stabilité :

- Le critère de stabilité dynamique afin de qualifier la nature du point stationnaire et de répondre positivement à cette question : la structure est-elle un minimum local ?
- Le critère de stabilité énergétique. Il s'agit d'évaluer l'enthalpie de formation d'un composé sous pression et de vérifier si ce composé est thermodynamiquement stable, ou s'il est situé dans une fenêtre d'énergie de viabilité.
- Le critère de stabilité thermique (ou cinétique). Chaque structure est localisée dans un puits de potentiel, reste à savoir si le passage à un autre puits sous l'effet de la température est aisé ou pas. Une phase sera considérée stable thermiquement si elle ne se décompose pas ou ne se transforme pas en une autre phase à une température donnée.

Bien sûr, il existe d'autres critères de stabilité. Citons quelques-uns :

- Le critère mécanique vérifié par le calcul des tenseurs élastiques d'une structure. Nous ne l'avons pas retenu car le critère thermique *via* des calculs AIMD renseigne aussi la stabilité mécanique.
- Le critère de la stabilité énergétique exprimé par l'enthalpie libre G (avec G = H-TS). En effet, le domaine de stabilité thermodynamique dépend de la température, de l'entropie, or nous évaluons le critère énergie à T = 0 K. Des études complémentaires, très coûteuses en temps de calcul, peuvent être menées par qui veut étudier un matériau dans une gamme de température donnée.

- Le critère de stabilité chimique où il est étudié le comportement de la structure au sein d'un environnement chimique, tel que l'oxygène, l'eau, l'ammoniac, les hydroxydes, etc. Ces études de l'activité chimique d'un composé sont très importantes pour qui souhaite s'assurer de la stabilité chimique d'un composé et, par là même, étudier ses propriétés catalytiques. Cependant, pour atteindre cet objectif, des moyens considérables en temps humains et de calculs doivent être sollicités : étude de plusieurs surfaces d'un composé afin d'établir la forme d'un cristal à l'équilibre, donc les plans préférentiels (construction de Wulff) ; étude de l'effet d'un environnement chimique sur la stabilité de ces surfaces ; étude de la sorption des systèmes moléculaires en fonction du potentiel chimique ; etc. Il est impossible de développer de telles études pour les dizaines de phases prédites dans cette thèse.
- Puis, il semble certain que le passage de l'état microscopique à l'état macroscopique doit influer sur les propriétés de stabilité d'un composé de l'état solide, et ceci selon la pression et la température.

Ces aspects, bien qu'intéressants, sont hors de notre champ d'étude.

Par la suite, nous détaillons donc l'approche méthodologique employée pour déterminer ces trois critères de stabilité : dynamique, thermodynamique et thermique.

5.1 Stabilité dynamique : calculs de phonons

Chaque point stationnaire d'intérêt est étudié. D'intérêt, signifie ici « point situé sur l'enveloppe convexe ou minimum énergétique d'une composition définie ». Bien sûr, nous pouvons nous intéresser à des points spécifiques qui présenteraient par exemple des structures « particulières », si nous optons pour une recherche d'arrangements structuraux singuliers.

La théorie indique que chaque point stationnaire d'une fonction dérivable de plusieurs variables réelles est un point de son graphe où son gradient s'annule. Un seul type de point stationnaire nous intéresse dans notre étude, celui qui correspond à un minimum local, mieux encore, LE minimum global. Il doit vérifier que sa matrice Hessienne soit positive.

Les gradients seconds d'un point d'énergie sur la PES sont en lien avec les modes de déplacements des atomes de la structure cristalline donc liés aux valeurs des fréquences de vibration. Pour un composé cristallin, ces fréquences (phonons) dépendent des vecteurs d'ondes k, donc du chemin de propagation de l'onde (*k-path*). Aussi, il est possible de déterminer les courbes de dispersion des phonons au niveau DFT et vérifier si elles sont toutes à fréquence positive. Les méthodes numériques pour le calcul des gradients seconds sont abordées au Chapitre 3.

Deux courbes de phonons sont présentées en Figure 2.11, l'une où le point stationnaire est un minimum local, l'autre où le point stationnaire ne l'est pas.

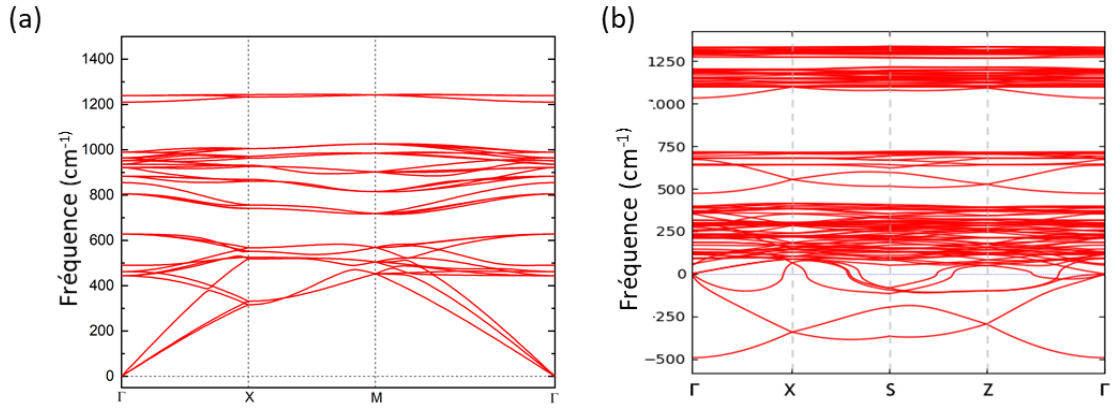


Figure 2.11 Exemples de courbes de dispersion des phonons sans (a) et avec (b) des fréquences imaginaires.

L'établissement de ce critère dynamique est indispensable bien qu'il soit très coûteux en temps de calculs (cf. Tableau 3.4 du Chapitre 3).

Les courbes de dispersion des phonons sont définies à une pression donnée. Or, un domaine de stabilité énergétique est généralement associé à chaque structure cristalline. *Stricto sensu*, ce calcul de phonons à P fixée ne signifie pas que cette phase reste un minimum local sur l'ensemble du domaine de pression étudié. Néanmoins, il est communément considéré par la communauté scientifique que dans un domaine de pression restreint, aux alentours du point stationnaire minimum, la phase soit considérée comme étant stable dynamiquement.

Passons au second critère relatif à la stabilité thermodynamique d'une phase et à la détermination dudit domaine de stabilité thermodynamique.

5.2 Stabilité thermodynamique : domaine de stabilité et transition de phase

Comme présenté dans la partie 4.5 de ce chapitre, la stabilité thermodynamique des différents composés d'un système binaire A-B est évaluée en comparant leurs enthalpies de formation :

$$H_f = H_{A_xB_y} - xH_A - yH_B$$

Ainsi, les composés A_xB_y présents sur l'enveloppe convexe sont considérés comme thermodynamiquement stables à une pression donnée, par rapport aux éléments A et B.

Pour une composition fixe, prenons AB_2 pour mieux illustrer, plusieurs phases peuvent exister en fonction de la pression : ici α et β. Les courbes H(P) (enthalpie en fonction de la pression) permettent de déterminer les transitions de phases, mais aussi d'évaluer leur stabilité par rapport aux autres compositions. Prenons l'exemple illustré dans la Figure 2.12 suivante :

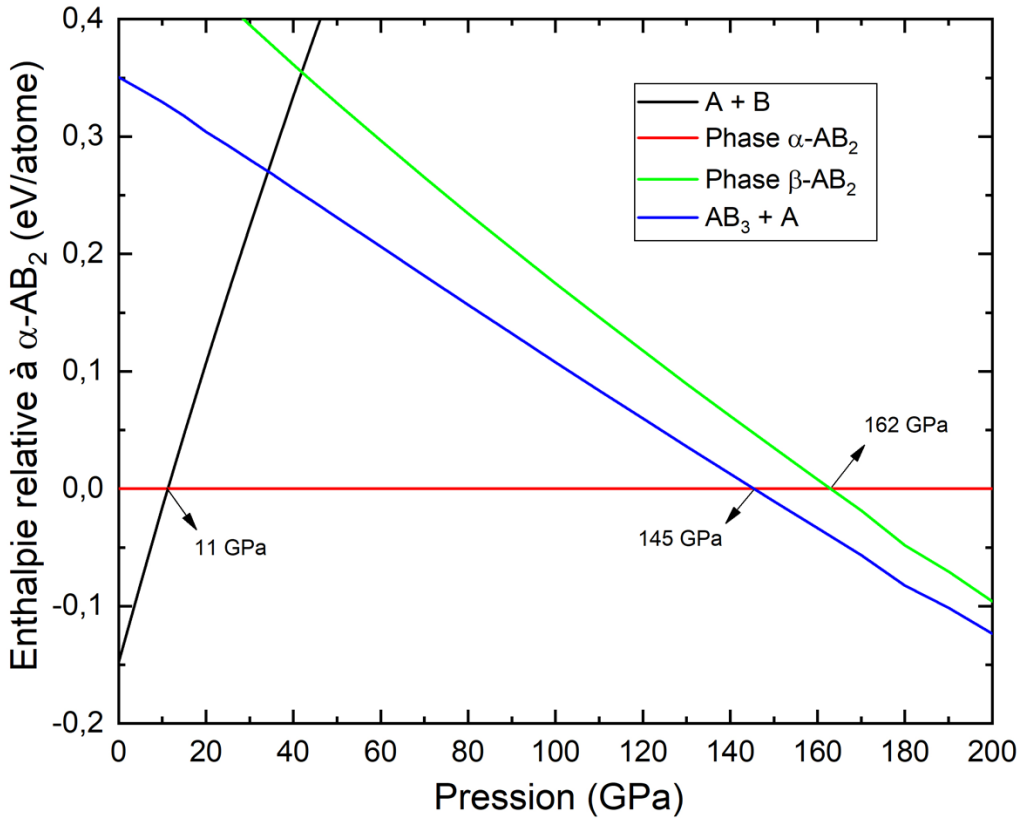


Figure 2.12 Évolution des enthalpies calculées des différentes phases AB_y en fonction de la pression.

Les courbes H(P) comparent les différentes phases trouvées pour AB_2 aux éléments A+B et à la décomposition en $2/3AB_3$ + 1/3 A. Entre 0 et 11 GPa la composition AB_2 est thermodynamiquement métastable. À partir de 11 GPa, la phase α devient thermodynamiquement stable jusqu'à 145 GPa, au-delà, AB_2 est métastable. Une transition de phase est observée à 162 GPa : la phase β devient la plus stable des phases AB_2, mais reste néanmoins thermodynamiquement métastable par rapport à l'ensemble.

À partir de ces résultats, un diagramme de phase composition-pression peut être tracé (Figure 2.13) :

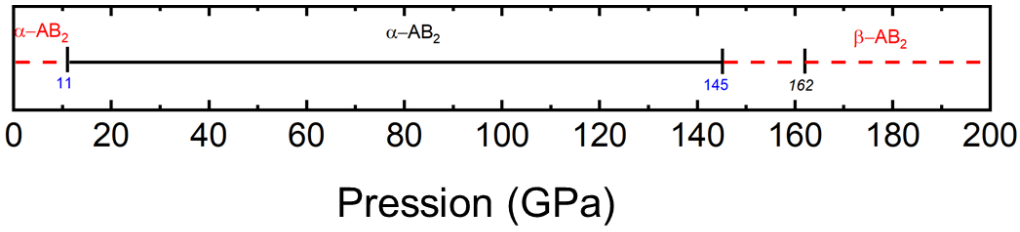


Figure 2.13 Diagramme de phase composition-pression.

La ligne noire indique que la phase est thermodynamiquement stable tandis qu'en pointillés rouges, les phases sont thermodynamiquement métastables. Les nombres en bleu définissent le domaine de stabilité de AB_2. Finalement, les pressions de transition de phase sont indiquées en noir.

5.3 Stabilité thermique : dynamique moléculaire *ab initio*

Après vérification des stabilités dynamique et thermodynamique des structures sélectionnées, il est intéressant d'étudier le comportement d'une phase vis-à-vis d'une augmentation de la température. En effet, les calculs DFT sont réalisés à T = 0 K. Que se passe-t-il dès lors qu'une agitation thermique est autorisée ? La structure cristalline se réorganise-t-elle en rompant des liaisons chimiques ou reste-elle dans son puits de potentiel avec une légère fluctuation énergétique et structurale ?

L'analyse des simulations numériques en dynamique moléculaire *ab initio* (*AIMD* pour *Ab Initio Molecular Dynamics*) permettra de répondre à ces questions. Chaque simulation AIMD

permet de simuler l'évolution d'un système cristallin dans un environnement précis (pression, champ magnétique, température…) en fonction du temps. Pour nos études, nous étudions l'effet de la température sur une échelle de temps de quelques picosecondes. Le formalisme AIMD et les détails de calculs sont présentés au Chapitre 3, partie 3.3. Une maille étendue est utilisée pour autoriser les réorganisations structurales internes (*supercell* de dimension 2x2x2, voire plus).

Les courbes de fonction de distribution radiale (RDF pour *Radial Distribution Function*) permettent d'analyser les variations structurales au cours du temps, telles que les longueurs interatomiques (liaisons covalentes NN par exemple). Ainsi, on peut conclure si un arrangement structural est maintenu à haute température, si la phase est stable à la température de simulation AIMD.

Pour résumer, dès lors qu'une phase *in silico* nous semble d'intérêt, au moins deux critères de stabilité, dynamique et thermodynamique, sont évalués. Si la phase haute pression conserve sa structure à pression atmosphérique, le troisième critère de stabilité thermique est étudié afin de caractériser cette phase *quenchable*.

6 Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, nous avons abordé la problématique de l'exploration d'une surface d'énergie potentielle. Nous avons ensuite présenté les différentes approches utilisées pour la prédiction de structure cristalline. Dans notre cas, nous avons utilisé l'algorithme évolutionnaire USPEX, son fonctionnement et son efficacité ont été discutés tout au long de ce chapitre. USPEX offre la possibilité d'étudier un système de type A_xB_y sans avoir à fixer une stœchiométrie, ainsi nous avons la possibilité d'identifier des compositions « exotiques », mais aussi de nous intéresser aux composés métastables. Une fois ces phases identifiées, des études approfondies sont effectuées pour évaluer leurs stabilités : thermodynamique, dynamique et thermiques.

Maintenant que nous avons posé les approches mises en œuvre pour nos études CSP, nous allons discuter de la méthodologie utilisée lors des différents calculs quantiques : évaluation des stabilités des composés (énergie, phonon, AIMD), études des arrangements structuraux.

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIES ET DÉTAILS DE CALCUL

Ce chapitre de thèse est consacré à la présentation des méthodes de chimie quantique utilisées pour les calculs d'énergie et d'optimisation structurale de systèmes chimiques présentant une périodicité des atomes à longue distance (composés cristallins), pour l'analyse de leurs liaisons chimiques et propriétés électroniques. Les détails de calcul des recherches CSP par calculs EA-DFT sont aussi exposés.

Tout d'abord, nous introduirons les principes relatifs aux calculs quantiques réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les détails de calcul mis en œuvre par l'utilisation du code VASP seront détaillés à chaque chapitre traitant des systèmes binaires A-N (A = Sn, Si et Bi) pour une lecture immédiate. Nous évoquerons donc ici quelques grandes lignes directrices.

Les méthodes de calcul des phonons et leur mise en œuvre seront décrites (critère dynamique), ainsi que celles des simulations AIMD.

Nous ne manquerons pas de détailler les paramètres des calculs EA *via* le code USPEX.

Notre intérêt pour la rationalisation des structures cristallographiques suppose une analyse approfondie de la liaison chimique. Aussi, nous présenterons les différents outils d'analyse de la liaison chimique et des propriétés électroniques : structures de bandes, densités des états (DOS) totales et projetées, COHP, indices de liaisons, charges atomiques, ELF, …

Sinon, nous présentons les énergies et les structures cristallines de l'azote à différentes pressions, vu qu'elles interviennent dans le calcul des enthalpies de formation des composés A_xN_y (A = Sn, Si et Bi) sous pression.

Les ressources computationnelles utilisées par type de calculs sont présentées, ainsi qu'une brève présentation des moyens de calcul à disposition pour mener ces travaux de thèse (centres nationaux GENCI[104], TGCC[105] et IDRIS[100] ; HPC Thor[106] de l'université de Poitiers et cluster Yargla du groupe de Chimie Quantique Appliquée).

1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Pour proposer de nouveaux composés à l'échelle atomique, il s'agira de déterminer l'état fondamental de chaque structure cristalline composé de noyaux et d'électrons, l'énergie totale associée et les propriétés cristallographiques et électroniques.

Vu le nombre de systèmes chimiques à étudier – ~100-150 000 de structures au cours de cette thèse –, il nous faut choisir une modélisation des interactions entre particules qui sollicite des ressources computationnelles « raisonnables » et conduit à des résultats « acceptables ». La théorie de la fonctionnelle de la densité nous semble répondre à ces deux critères, dans le développement que nous allons présenter.

Les parties ci-après introduisent la formulation mathématique de la chimie quantique *via* l'approche DFT pour une approximation de la résolution de l'équation de Schrödinger, et sa mise en œuvre dans le code de calculs DFT VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*).

1.1 L'équation de Schrödinger

Les propriétés d'un ensemble d'atomes, dont l'énergie, sont définies par la fonction d'onde Ψ associée à cet ensemble qui doit satisfaire à l'équation de Schrödinger[107], indépendante du temps, présentée ci-dessous :

$$\hat{H}\Psi = \mathrm{E}\Psi$$

avec $\hat{H}$ correspondant à l'Hamiltonien et E à l'énergie total du système. Pour un système cristallin constitué de n électrons et de M noyaux, l'Hamiltonien exact s'écrit

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

avec :

$\hat{T}_e = \sum_{a=1}^{n} -\frac{\hbar}{2m}\vec{\nabla}_a^2$ opérateur énergie cinétique des électrons

$$\hat{T}_N = \sum^{M} -\frac{\hbar}{2M_A}\vec{\nabla}_A^2$$ opérateur énergie cinétique des noyaux

$$\hat{V}_{Ne} = \sum_{a=1}^{n}\sum_{A=1}^{M} -\frac{e^2 Z_A}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_a - \vec{R}_A|}$$ opérateur énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre noyau et électron

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{a=1}^{n}\sum_{b>a}^{n} -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_a - \vec{r}_b|}$$ opérateur énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre électron et électron

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M} -\frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\varepsilon_0|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}$$ opérateur énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre noyau et noyau

Dans ces expressions, M_A et m désignent respectivement les masses du noyau A et de l'électron a. $\vec{R}_A$ et $\vec{r}_a$ représentent respectivement les positions nucléaires et électroniques. Z_A et Z_B correspondent au numéro atomique des noyaux A et B. ε_0 représente la permittivité du vide.

Pour un système à plusieurs particules, la résolution exacte de l'équation de Schrödinger est impossible. Des approximations sont donc nécessaires afin de simplifier le problème.

1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer (BO)

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé une approximation basée sur le fait que la masse des électrons est nettement inférieure à celle des noyaux[108]. De ce fait, leur vitesse de déplacement est nettement supérieure à celle des noyaux. Ainsi, en considérant les noyaux comme fixes, l'énergie cinétique des noyaux et les interactions noyaux-noyaux peuvent être négligées. L'Hamiltonien va alors s'écrire :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$$

ou encore :

$$\hat{H}_e = \sum_{a=1}^{n} -\frac{\hbar}{2m}\vec{\nabla}_a^2 + \sum_{a=1}^{n}\sum_{A=1}^{M} -\frac{e^2 Z_A}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_a - \vec{R}_A|} + \sum_{a=1}^{n}\sum_{b>a}^{n} -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_a - \vec{r}_b|}$$

L'approximation de Born-Oppenheimer (BO) permet donc de décorréler la dynamique du noyau de celle de l'électron simplifiant ainsi l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e$$

1.3 L'approche DFT

1.3.1 Définition

La DFT (pour *Density Functional Theory*) permet d'aller encore plus loin dans la simplification de l'équation de Schrödinger trouvée après l'approximation de BO. Elle considère la densité électronique comme la variable permettant de décrire un système. Ainsi, la connaissance de la densité de l'état fondamental est équivalent à la connaissance de la fonction d'onde de cet état. L'énergie devient donc une fonctionnelle de la densité.

La densité électronique est une fonction scalaire de $\mathbb{R}^3$, contrairement à la fonction d'onde qui dépend de 3N variables. Ce changement proposé par la DFT permet donc de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette théorie est basée sur deux théorèmes formulés par Hohenberg et Kohn dans les années 1960[109] :

- *L'énergie fondamentale d'un système est une fonctionnelle unique de la densité électronique dans son état fondamental correspondant à un potentiel extérieur v_{ext} unique.*
- *L'énergie électronique totale E est une fonctionnelle de la densité électronique, soit $E=E[\rho(r)]$. L'état fondamental du système est donc caractérisé par une énergie minimale $E[\rho]$ et une densité $\rho_0(r)$ qui minimise cette fonctionnelle.*

Ainsi, l'expression de l'énergie peut être séparée en deux parties ; une qui dépend du potentiel extérieur et donc de la densité électronique, et une autre indépendante du système.

L'énergie fondamentale peut alors s'écrire :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) v_{ext}(r) dr$$

F_{HK} est la fonctionnelle HK regroupant les termes indépendants du système, elle s'écrit :

$$F_{HK} = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$$

avec $T[\rho(r)]$ correspond à l'énergie cinétique électronique et $V_{ee}[\rho(r)]$ représente l'énergie potentielle d'interaction électron-électron.

Ces théorèmes montrent qu'en minimisant le terme $E[\rho(r)]$, nous pouvons obtenir la densité et l'énergie exactes de l'état fondamental, et donc déterminer toutes les propriétés du système. Cependant, l'expression de F_{HK} est inconnue. Il est donc nécessaire de faire des approximations permettant d'exploiter les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

Kohn et Sham proposent de résoudre l'équation de Schrödinger en posant l'hypothèse suivante : le système peut être identifier à des électrons indépendants qui évoluent dans un potentiel externe V_{KS}[110]. Ainsi, nous passons d'une équation polyélectronique, impossible à résoudre, à un ensemble d'équations monoélectroniques :

$$\widehat{H}_{KS}\Psi_i(\mathrm{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(r)$$

avec ε_i correspondant à l'énergie monoélectronique et $\Psi_i(\mathrm{r})$ représente la fonction d'onde monoélectronique.

Pour un système à N électrons indépendants, l'Hamiltonien s'écrit :

$$\widehat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r)$$

L'équation de Schrödinger peut alors s'écrire :

$$[V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) + T_s(r)]\Psi_i(\mathrm{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(r)$$

avec $V_{ext}(\mathrm{r})$ correspond au potentiel extérieur ressenti par les électrons et :

$V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r'$ potentiel de Hartree

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)}$$ potentiel d'échange et de corrélation

$$T_s(r) = -\frac{1}{2}\sum_i^N \int \Psi_i^*(r)\, \nabla^2 \Psi_i(r) d^3\, r$$ énergie cinétique du système

Les équations de KS sont résolues par une approche autocohérente.

1.3.2 La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Dans la méthode de KS, l'énergie de Hartree doit décrire l'interaction électron-électron. Cependant, son expression ne prend en compte que la répulsion entre les deux électrons. Pour corriger cela, le terme d'échange et de corrélation est ajouté pour une meilleure description de cette interaction.

L'expression de l'énergie du système reste inconnue à cause du terme d'échange et de corrélation E_{xc}. Néanmoins, une définition peut être proposée :

$$E_{xc}[(\rho(r)] = T[\rho(r)] - T_S[\rho(r)] + E_{int}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]$$

avec $T[\rho(r)]$ et $E_{int}[\rho(r)]$ correspondent à l'énergie cinétique exacte et l'énergie d'interaction électron-électron du système, respectivement.

Il est nécessaire de définir de façon précise l'énergie E_{xc} pour permettre une description satisfaisante du système réel. Les méthodes les plus courantes sont l'approximation de la densité locale (LDA pour *Local Density Approximation*[110]) et l'approximation du gradient généralisé (GGA pour *Generalized Gradient Approximation*[111]).

1.3.3 L'approximation locale de la densité (LDA)

La LDA considère que la densité électronique est uniforme dans tout l'espace, autrement dit $\rho(r)$ varie peu. Ainsi, à un point r de l'espace, l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc}^{LDA}

sera comparable à celle d'un gaz d'électron. Elle s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation de chaque particule ε_{xc} :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)]dr$$

La LDA est adaptée pour des systèmes où la densité électronique est homogène avec peu de variation. Dès lors que des variations locales sont observées, la description de l'énergie d'échange et de corrélation n'est plus assez précise.

Ces variations locales de la densité sont prises en compte dans d'autres méthodes, telles que la GGA.

1.3.4 L'approximation des gradients généralisés (GGA)

Au cours de ce travail de thèse, nous avons utilisé une méthode non locale, dans le cadre de l'approximation des gradients conjugués (GGA). Cette approche prend en compte le fait qu'un système chimique est souvent inhomogène ; la densité électronique possède une variation spatiale, contrairement à la LDA où elle reste constante.

La GGA corrige la contribution de chaque particule à l'énergie d'échange et de corrélation, en prenant en compte les volumes voisins. Pour ce faire, en plus de la densité locale, la GGA considère le gradient de cette densité pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r)\nabla\rho(r)]dr$$

Contrairement à la LDA, la méthode GGA donne des résultats plus précis pour les systèmes où la densité électronique est inhomogène. Sa forme analytique inclut explicitement le gradient. Elle peut être paramétrée par interpolation en prenant en compte les résultats expérimentaux d'un grand nombre de molécules. Cette correction dépend des propriétés physiques désirant être satisfaites lors d'une étude.

Le choix de la fonctionnelle GGA s'est porté sur celle développée par Perdew, Burke et Enzorhof, nommée couramment PBE[112,113]. De nombreux auteurs ont montré que cette fonctionnelle GGA-PBE est un bon compromis entre le facteur temps de calcul et le facteur propriétés évaluées. Aussi, PBE est la fonctionnelle utilisée lors de l'exploration de la PES (optimisation de centaines de structures cristallines par simulation).

1.3.5 La fonctionnelle hybride HSE06

La fonctionnelle GGA-PBE est connue pour sous-estimer l'écart énergétique E_g entre le maximum énergétique de la bande de valence (VBM) et le minimum énergétique de la bande de conduction (CBM). Ce gap peut être direct – au même point k – ou indirect. Il nous a paru nécessaire de considérer une fonctionnelle « post-GGA » qui permet une meilleure description de E_g.

Des approches hybrides ont été proposées pour mieux décrire le terme d'échange et de corrélation. Elles font appel à la fois à des termes issus des méthodes Hartree-Fock[114] et à d'autres issus des approximations de la DFT (LDA ou GGA). Les fonctionnelles hybrides les plus courantes sont PBE0[115], HSE06[116] et B3LYP[117].

Nous avons utilisé la fonctionnelle hybride HSE06[116] pour calculer E_g, dont le gap optique (E_g au point Gamma) dans la famille des composés Sn_3N_4. Cette méthode HSE06 est implémentée dans le code VASP (version 5.4.4). Il s'agit d'une fonctionnelle à courte portée permettant une meilleure description des métaux ou des semi-conducteurs. L'énergie d'échange et de corrélation est alors écrite comme une combinaison linéaire entre la fonctionnelle d'échange exact calculée par la méthode Hartree-Fock et le terme d'échange-corrélation de la méthode GGA.

$$E_{xc}^{HSE} = \alpha E_x^{HF} + (1-\alpha)E_x^{GGA} + E_c^{GGA}$$

1.3.6 La fonctionnelle méta-GGA SCAN

Bien que la fonctionnelle GGA-PBE permet d'accéder à des paramètres structuraux et grandeurs énergétiques en bon accord avec les données de la littérature, une approche théorique post-GGA peut permettre d'accéder à une meilleure description de la densité électronique et des grandeurs associées dont l'enthalpie. Nous nous sommes donc intéressés aux fonctionnelles méta-GGA gardant en mémoire qu'il nous fallait opter pour une approche peu coûteuse en temps de calcul, vu le nombre de systèmes cristallins étudiés (ici les seuls minima et non tous les points stationnaires).

Les fonctionnelles méta-GGA ont introduit la densité de l'énergie cinétique :

$$\tau = \frac{1}{2}\sum_{i}^{occ} |\nabla\rho_i|^2$$

Cette correction est apportée au terme E_{xc} calculé par la GGA pour passer à une dérivée d'ordre supérieur (Laplacien), on obtient alors :

$$E_{xc}^{m-GGA}(\rho) = \int f[\rho(r)\nabla\rho(r)\tau(r)]dr$$

Dans notre cas, nous avons utilisé la fonctionnelle SCAN[118,119] (*Strongly Constrained and Appropiately Normed*). Elle obéit à toutes les contraintes définies pour les fonctionnelles méta-GGA[118], ainsi son utilisation permet d'améliorer la précision lors des calculs de propriétés électroniques. Néanmoins, elle est assez coûteuse au niveau de temps de calcul ce qui limite son utilisation.

1.3.7 Les pseudopotentiels

La méthode des pseudopotentiels utilisée a été introduite par Troullier et coll. en 1991[120]. Elle est basée sur l'hypothèse suivante : seuls les électrons de valence contribuent de façon significative aux propriétés électroniques d'un système chimique. Ainsi, les électrons de cœur peuvent être considérés comme figés. Les électrons de valence proches de la région de cœur sont définis par un pseudopotentiel qui dépend d'un rayon de coupure. Au-delà de cette valeur, c'est-à-dire en s'éloignant de la région de cœur, le pseudopotentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence. Le principe est le même pour les fonctions d'ondes : dans la région de cœur, le pseudopotentiel génère des pseudo-fonctions d'ondes qui deviennent identiques aux vraies fonctions d'ondes au-delà du rayon de coupure.

Cette méthode est celle de l'approximation des cœurs gelés. Le système étudié à présent est formé d'un ion de cœur (noyau + électrons de cœur) dont les états électroniques resteront inchangés, et des électrons de valence. Cette approximation joue un rôle important dans le gain des ressources informatiques nécessaires aux calculs.

Ici, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées[121] (PAW pour *Projector Augmented Wave*) implémentée dans le code VASP. Les pseudopotentiels utilisés pour chaque atome sont donnés au début de chaque chapitre.

1.4 Périodicité : ondes planes et zone de Brillouin

1.4.1 Le théorème de Bloch

La périodicité d'un cristal permet de réduire le traitement à la maille primitive, celle-ci est répétée par translation à l'infini suivant les trois directions de l'espace. Les orbitales moléculaires peuvent être exprimées comme des fonctions de Bloch, qui caractérisent la périodicité du réseau et d'une onde plane. Selon le théorème de Bloch, la solution à l'équation de Schrödinger s'écrit comme la somme d'ondes planes dont l'expression est la suivante :

$$\phi_k(r) = e^{ikr} u_k(r)$$

avec $u_k(r)$ appartenant à l'espace réciproque tout en gardant la périodicité de la maille unitaire. L'expression e^{ikr} est la signature des fonctions mathématiques appelées ondes planes. L'espace des vecteurs r est dit espace réel, celui des vecteurs k est appelé espace réciproque.

1.4.2 L'espace réciproque

Prenons une maille définie dans l'espace réel par trois vecteurs : $\overrightarrow{a_1}$, $\overrightarrow{a_2}$ et $\overrightarrow{a_3}$. Dans l'espace réciproque, $\overrightarrow{b_1}$, $\overrightarrow{b_2}$ et $\overrightarrow{b_3}$ sont les vecteurs réciproques, avec leurs normes :

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1.(a_2 \times a_3)} \qquad b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_2.(a_3 \times a_1)} \qquad b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_3.(a_1 \times a_2)}$$

Pour une famille cristalline cubique $a_1 = a_2 = a_3$, ainsi les normes des vecteurs de l'espace réciproque sont définies avec $b_i = 2\pi/a$ pour tout i. La maille primitive dans l'espace réciproque est appelée la première zone de Brillouin. Certains points de cette zone ont un intérêt particulier dans l'étude des propriétés d'un système cristallin. Ils sont en général de haute symétrie et définis avec le vecteur k. Le centre de la zone de Brillouin (à k = 0) est appelé Γ. La zone de Brillouin est illustrée dans la Figure 3.1 en rouge. Les points M, R et X sont des points particuliers de l'espace réciproque, ils correspondent au milieu d'une arête, au sommet et au centre d'une face, respectivement.

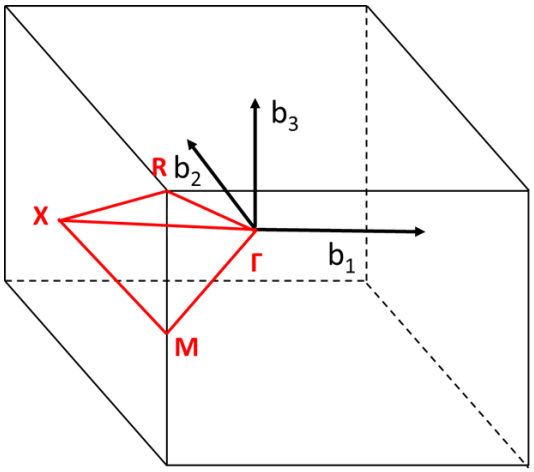


Figure 3.1 Illustration de la première zone Brillouin : exemple d'un cubique simple. En rouge sont indiqués les points k particuliers.

Dans notre cas, nous avons utilisé la base de données *Bilbao Crystallographic Server*[122] et le code vaspkit[123] pour générer ces points particuliers de la zone de Brillouin pour les mailles étudiées. La représentation de chaque première zone de Brillouin est donnée à la base Bilbao.

L'échantillonnage des points k est réalisé par le code VASP en utilisant le mot-clé KSPACING dans le fichier INCAR.

1.4.3 L'énergie de coupure

Le nombre d'ondes planes dans l'espace réciproque se doit d'être fini. Aussi, seules sont considérées les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine valeur d'énergie dite énergie de coupure E_{cut} (*cutoff*). E_{cut} est défini tel que :

$$\frac{\hbar}{2m}|k+G|^2 < E_{cut}$$

avec m correspondant à la masse de l'atome et $\vec{G}$ est la somme des vecteurs de l'espace réciproque $G = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3$ où m_i est un entier.

2 Le code VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*)

Durant la recherche des composés stables, les géométries des structures générées par USPEX doivent être optimisées. Ici, nous avons utilisé le code de calcul VASP[45]. C'est un code de calcul DFT basé sur la méthode des ondes planes. Aussi, VASP a été utilisé pour les calculs d'énergies et de propriétés.

Un calcul VASP nécessite de définir des données listées dans quatre fichiers nécessaires :

- *POSCAR* : ce fichier comprend les paramètres géométriques de la structure étudiée (paramètres de mailles, positions atomiques).
- *KPOINTS* : il précise les points k et la méthode pour les générer (ex. Monkhorst-Pack[124]).
- *INCAR* : il indique les paramètres du calcul DFT : énergie de coupure, type et méthode de relaxation, critères de convergence, fonctionnelle, etc.
- *POTCAR* : il décrit les pseudopotentiels de chaque atome.

2.1 Optimisation de géométrie

Une optimisation de géométrie consiste à faire varier les paramètres qui permettent la description de la structure cristalline (positions atomiques, paramètres de maille). L'objectif est de minimiser les forces entre les atomes, et donc l'énergie du système. La succession de ces cycles permet d'arriver à l'énergie fondamentale du système. Les structures générées par USPEX sont optimisées en 5 étapes successives (un exemple des fichiers INCAR utilisés est donné en annexes A.3.1). D'une étape à une autre, les critères de convergence (force et énergie électronique) augmentent en précision. Les premières étapes consistent à relaxer les positions atomiques et la forme de la maille en gardant le volume constant. Ensuite, une relaxation complète est effectuée avec des critères de convergence encore plus précis.

2.2 Calcul d'énergie (SP pour *Single Point*)

Après détermination des nouvelles phases, une analyse des structures électroniques est nécessaire afin d'expliquer les arrangements des atomes et d'étudier les différentes propriétés du matériau. Le code VASP permet d'effectuer divers calculs de ce genre à géométrie fixe. Autrement dit, seule la densité électronique est relaxée pour un calcul d'énergie.

Les détails des critères choisis sont présentés au début de chaque chapitre. Des fichiers INCAR types, pour différents calculs VASP, sont donnés en Annexe A.3.

La Figure 3.2 résume la procédure suivie lors d'un calcul DFT avec VASP. Rappelons que l'équation de Schrödinger est résolue grâce à l'approche autocohérente de Kohn et Sham.

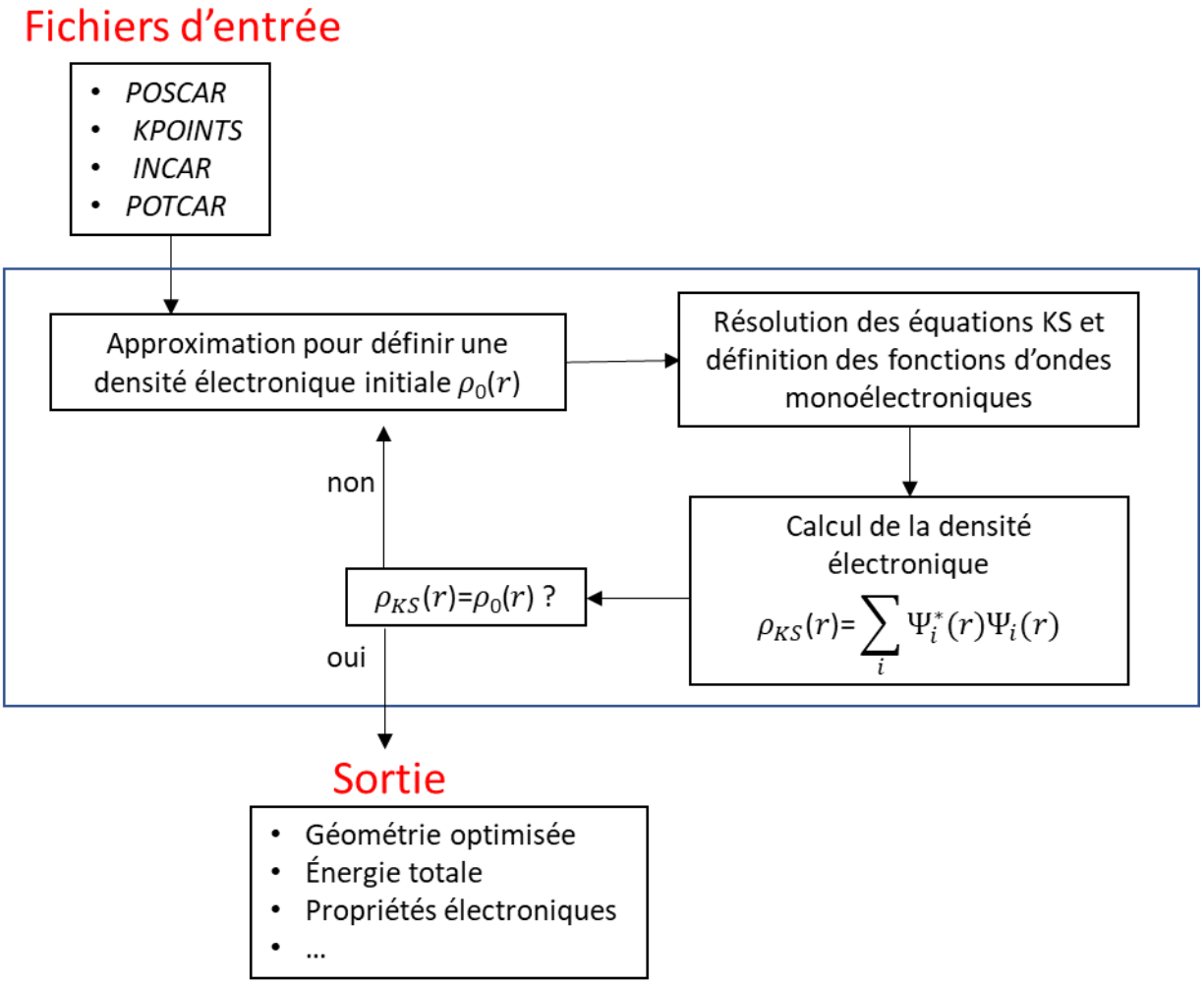


Figure 3.2 Schéma auto-cohérent de calcul DFT dans VASP. En bleu, illustration de la résolution autocohérente des équations KS.

3 L'étude de la stabilité des structures cristallines

3.1 Stabilité dynamique et calcul de phonons

Dès lors que le point stationnaire de plus basse énergie est identifié, il s'agit de vérifier s'il est un minimum par un calcul DFT de ses phonons. Les phonons d'un cristal sont équivalents aux fréquences de vibration d'une molécule. Les calculs des phonons consistent à déterminer les modes normaux associés à un réseau ordonné d'atomes.

Dans le solide cristallin, ces vibrations se font dans les trois dimensions de l'espace pour chaque atome, ainsi dans une maille à N atomes le degré de liberté de ces mouvements est de 3N. Les vibrations en phase des atomes selon une direction cristallographique correspondent aux phonons acoustiques. Dans un cristal, ils sont au nombre de 3 et s'annulent au centre de la zone de Brillouin (le point Γ (0,0,0)). Les 3N-3 autres vibrations correspondent aux phonons optiques. La propagation des vibrations dans le réseau est décrite sous forme de courbes de dispersion, elle se fait le long des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin. Ainsi les courbes de dispersion pour un cristal à N atomes par maille présenteront 3 branches acoustiques de fréquences nulles à l'origine et 3N-3 branches optiques.

Les courbes de dispersion des phonons permettent de vérifier la nature du point stationnaire trouvé dans la PES. Autrement dit, de vérifier si la phase trouvée par le calcul CSP est bien un minimum local de la PES. Par définition, un minimum d'énergie est une structure n'ayant que des fréquences positives (ou réelles). L'absence de fréquence négative (ou imaginaire) confirme que les structures trouvées sont bien des minimums de la PES.

Ces calculs des phonons permettent aussi d'estimer l'entropie de vibration S_{vib} et l'énergie de vibration E_{vib} issues de vibrations des atomes autour de leurs positions d'équilibre.

Dans le cadre de l'approximation harmonique, le niveau d'énergie le plus bas d'un oscillateur harmonique quantique de formule générale $E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$ est atteint à T = 0 K (Figure 3.3) et est égal à :

$$E_0 = \left(\frac{1}{2}\right)\hbar\omega.$$

Aussi, pour obtenir la valeur de l'énergie électronique du système chimique, il faut corriger l'énergie obtenue au niveau quantique de la somme des E_0 sur tous les vecteurs d'onde et de toutes les relations de dispersion (ZPE, *zero point energy*) :

$$ZPE = \sum_{k,s} \frac{1}{2} \hbar \omega_{k,s}$$

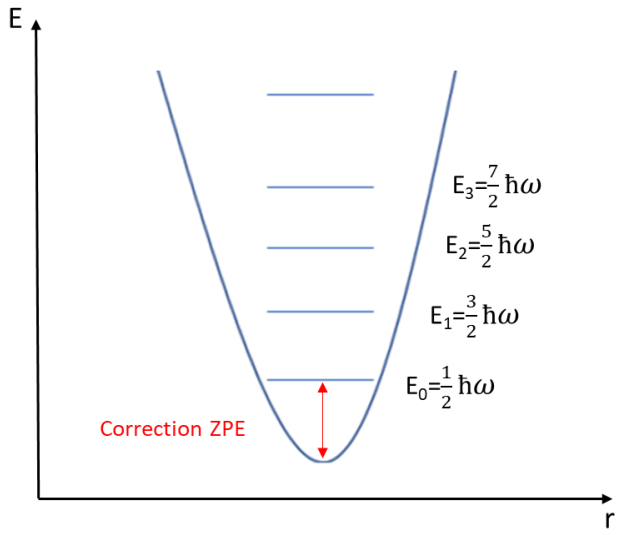


Figure 3.3 Modèle de l'oscillateur harmonique représentant les premiers niveaux. En rouge, la correction ZPE.

Nous avons montré que la correction ZPE influe peu sur les tendances observées, aussi les énergies reportées ne seront pas corrigées ZPE. Ces valeurs ZPE pour les différents composés étudiés seront néanmoins reportées en Annexes.

- **Le code Phonopy pour les calculs des phonons**

Pour les calculs des phonons, nous avons utilisé le code *open source* Phonopy développé par Atsushi Togo et Isao Tanaka [125]. La méthode implémentée est celle des déplacements finis. Les étapes d'un calcul de phonons mis en œuvre sont indiquées ci-après :

- La structure cristalline du composé est totalement relaxée au niveau PBE : forme, volume et positions atomiques. La maille est dite à l'équilibre (T = 0 K).
- Le code Phonopy réalise les déplacements d'atomes selon la symétrie du réseau à partir de la maille à l'équilibre, celle-ci étant dupliquée (en général, 2x2x2) ainsi les

déplacements sont *a priori* représentatifs de l'ensemble des déplacements non équivalents. Il est parfois nécessaire de considérer une maille 3x3x2 ou plus étendue.

- Ensuite, les forces interatomiques sont évaluées au niveau PBE. VASP est interfacé avec Phonopy et un exemple de fichier INCAR est donné en annexe A.3.2.
- Ainsi, les matrices des forces et des déplacements sont connues et permettent la détermination des constantes de forces. La matrice dynamique D en est déduite et elle est diagonalisée.
- Les fréquences de vibration des modes normaux et les vecteurs de polarisation peuvent être calculés.
- Et finalement, les courbes de dispersion des phonons et les propriétés thermodynamiques sont déterminées.

3.2 Stabilité thermodynamique : formalisme et détails des calculs

- **Calcul de l'enthalpie de formation**

Comme présentée dans le Chapitre 2, partie 5.2, la stabilité thermodynamique des différents composés est évaluée en comparant leurs enthalpies de formation. Celle-ci correspond à la variation d'enthalpie de la réaction de formation d'un composé à une pression donnée et à la température de 0 K. Pour l'illustration, considérons une phase binaire nitrurée A_xN_y. L'équation de la réaction de formation est :

$$xA + yN \rightarrow A_xN_y$$

Notons que pour l'azote, nous ne prenons pas sa formulation N_2 car sous pression, un cristal d'azote n'est pas forcément composé de molécules de diazote. Aussi, il est préférable de m'indiquer que le symbole chimique, indépendamment des propriétés de la matière. De plus, il s'agira de considérer la forme stable de chaque constituant à la pression considérée et à la température de 0 K où tous les constituants sont à l'état solide, par définition.

L'enthalpie de formation s'écrit donc :

$$\Delta H_f (A_xN_y) = H(A_xN_y) - xH(A) - yH(N),$$

Et elle sera exprimée généralement en électronvolt par atome.

Chaque enthalpie est calculée au niveau DFT. Elle est égale à :

$$H = E_e + PV,$$

avec E_e, P et V correspondant à l'énergie électronique totale (eV/atome), la pression et le volume, respectivement.

Dans nos travaux, l'énergie électronique totale E_e est convergée à 10^{-3} eV/atome (1 meV/atome, soit inférieure à la précision chimique de 1 kcal/mol)[126]. Pour chaque étude du système binaire A-N (A = Sn, Si et Bi), les paramètres de calculs DFT-VASP pour obtenir cette précision de calcul sur l'énergie électronique seront précisés (Cutoff, points k, EDIFF, …).

- **Détermination des courbes enthalpie-pression H(P)**

Le domaine de stabilité thermodynamique d'une composition A_xN_y est établi par les calculs de courbes H(P) des constituants et autres compositions identifiés du diagramme de phase. La pression de transition de phase d'un composé ou d'un élément à l'état solide est déterminée également par l'analyse des courbes H(P) des structures cristallines identifiées à une pression donnée.

Pour chaque structure cristalline optimisée à une pression donnée (P_{opt}, maille à l'équilibre et minimum local ou global caractérisé), un calcul de son enthalpie à une autre pression P_{opt}+/-δP est réalisé en relaxant à chaque pas δP sa structure cristalline dans son groupe d'espace. Seuls le volume et les positions atomiques sont optimisés. Les fichiers INCAR sont donnés en Annexe. Puis la structure relaxée devient la structure initiale à optimiser à une autre pression (fichier CONTCAR copié en fichier POSCAR). Ainsi, de proche en proche, la courbe H(P) est construite.

En général, le pas de variation de la pression est plus petit à « basse pression » (ex. 0-20 GPa), qu'aux « hautes pressions », du fait que les relaxations structurales sont plus importantes entre ~0-20 GPa.

Dans l'exemple illustré à la Figure 3.4, le pas de pression est égal à 5 GPa de 0 à 50 GPa puis il est de 10 GPa au-delà et ceci jusqu'à 200 GPa. 26 calculs d'optimisation DFT sont donc réalisés de 0 à 200 GPa pour établir la courbe H(P) de la phase SiN_2 *Pa*-3.

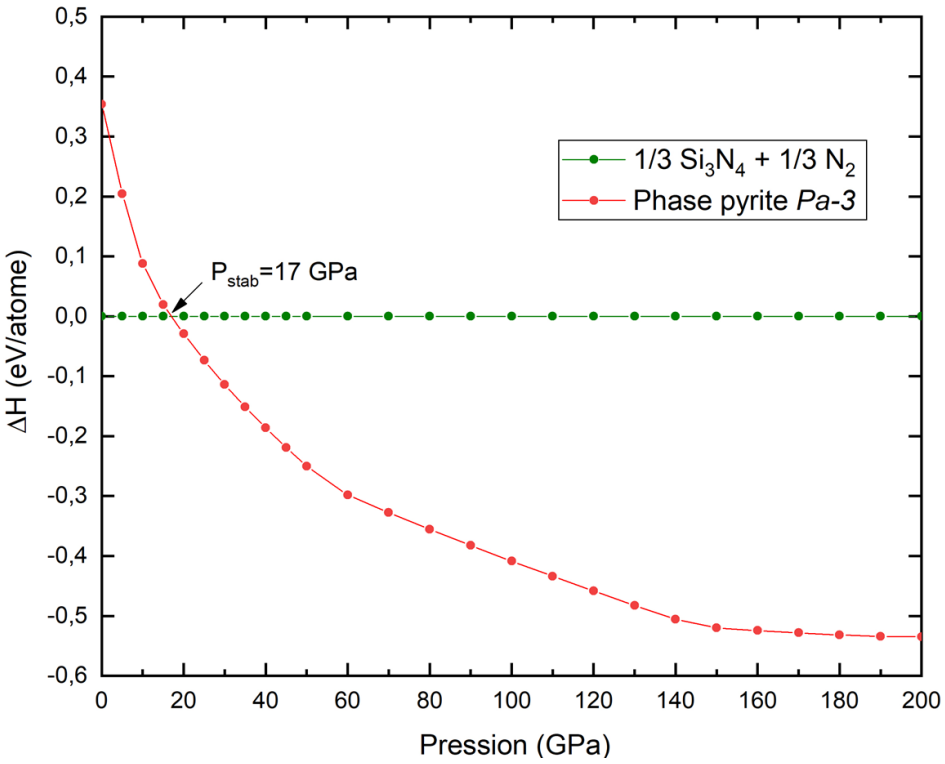


Figure 3.4 Évolution des enthalpies calculées de la composition SiN_2 par rapport à la décomposition en 1/3 Si_3N_4 + 1/3 N_2.

Ainsi, pour chaque structure cristalline A_xN_y, sa courbe H(P) est établie. Elle permet d'établir les courbes H(P) relatives à une réaction de formation, soit à partir des éléments (enthalpie de formation) soit à partir d'autres compositions.

L'analyse de ces courbes permet de déterminer :

- la pression de transition entre deux phases cristallines d'un composé A_xN_y ;
- le domaine de stabilité thermodynamique d'un composé A_xN_y.

3.3 Stabilité thermique : détails de calculs des simulations AIMD

La méthodologie employée a été présentée dans le chapitre 2, section 5.3. Notre objectif est de déterminer si la phase cristalline prédite conserve son intégrité structurale à une température de 1 000 K. Si ce n'est pas le cas, la température de simulation passe à 800 K, et ainsi de suite. Nous détaillons dans cette section quelques paramètres de calculs :

- L'approche de Nosé et Hoover[127,128] est utilisée, elle ajoute un degré de liberté dans l'Hamiltonien. Ainsi la chaleur est considérée comme une partie intégrante du système et a une coordonnée fictive. Cette méthode est implémentée dans VASP.
- La maille considérée est un multiple de la maille cristalline optimisée à l'état fondamental et à T = 0 K. Le nombre d'atomes varie de 32 à 256, autorisant les reconstructions cristallines (voir Tableau 3.1).
- Le temps de simulation est fixé à 10 ps.
- La courbe de la fonction de distribution radiale g(r) est tracée avec des intervalle de 0,02 Å.

Tableau 3.1 Paramètres de calcul AIMD utilisés pour les systèmes étudiés.

Composé	Groupe d'espace	Facteurs de répétition	Nombre d'atomes
Sn_2N	*P*-1	2x2x2	48
SnN	*I*4/*mmm*	2x2x2	32
Sn_3N_4	*Fd*-3*m*	1x1x1	56
SnN_2	*Pa*-3	2x2x2	96
SnN_3	*Imm*2	2x2x2	64
SnN_4	*P*-1	3x3x3	135
SnN_{20}	*P*-1	1x1x1	42
SiN_6	*C*2/*c*	2x2x2	224
SiN	*Pnma*	3x3x3	216
SiN	*I*4/*mmm*	3x3x3	216
SiN	*Pnmm*	3x3x3	216
Si_3N_4	$P2_1/c$	2x2x2	112
BiN	*Pbcn*	2x2x2	256
BiN	*Pnma*	2x2x2	64
BiN_8	*P*-1	2x2x2	72

4 Analyse de la liaison chimique

L'analyse des interactions entre les atomes – les liaisons chimiques – permet de rationaliser et d'expliquer l'arrangement atomique des nouvelles structures prédites et leurs propriétés électroniques.

Plusieurs descripteurs sont calculés, si besoin : structure de bandes, densité d'états électroniques, analyse COHP, charge atomique, …

4.1 Structure de bandes et densité d'états électroniques

En chimie moléculaire, les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires sont représentés sous forme d'un diagramme d'énergie, où chaque orbitale ne peut contenir au maximum que deux électrons d'états de spin opposés. En chimie du solide, les états électroniques ne sont plus discrétisés mais apparaissent sous la forme de bandes énergétiques.

L'étude de la variation énergétique de ces bandes dans la première zone de Brillouin renseigne sur les interactions présentes dans le système étudié. Ceci peut être réalisé par l'étude d'un diagramme de bande (E = f(k)) et de la densité d'états électroniques (DOS pour *Density Of States*) qui représente le nombre d'états électroniques dans une fenêtre d'énergie donnée. L'intégration des DOS jusqu'au niveau de Fermi donne le nombre d'électrons présents dans le système. Leur projection sur les orbitales atomiques permet d'évaluer la contribution de chaque type d'orbitale atomique aux interactions entre atomes.

Par conséquent, l'augmentation du nombre de point k permet une meilleure description de la zone de Brillouin et donc une meilleure description de la dispersion énergétique des bandes d'énergie. Cependant, le temps de calcul augmente quand le nombre de points k augmente. Un compromis est alors choisi.

Une illustration classique de ces concepts est donnée par l'étude d'une chaîne infinie d'atomes d'hydrogène où chaque atome possède une orbitale atomique 1s (Figure 3.5). L'évolution des interactions entre les atomes dans la zone de Brillouin est représentée dans un

diagramme de bande E = f(k). La combinaison en phase de ces orbitales (même signe = même couleur) donne un recouvrement positif à basse énergie. L'alternance des signes plus et moins (alternance des couleurs), donne un recouvrement négatif à haute énergie.

La courbe DOS résulte de l'inverse de la pente E = f(k). Le niveau de Fermi est la limite entre les niveaux occupés et les niveaux vacants. Pour les chimistes, ce niveau de Fermi correspond au haut de la bande de valence (VBM, *valence band maximum*). Il est dans nos diagrammes égal à zéro (échelle d'énergie relative E-E_f).

Dans le solide, la théorie des bandes permet de schématiser ces niveaux avec deux bandes : bande de valence et bande de conduction. Ces deux bandes jouent le même rôle que les orbitales moléculaires HO et BV dans la théorie des orbitales frontières.

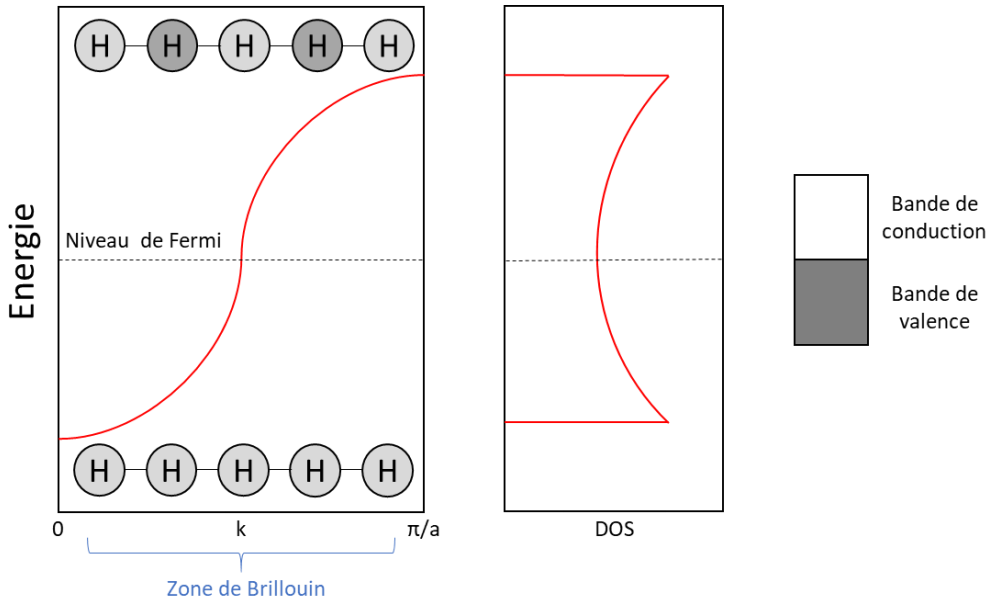


Figure 3.5 Représentation schématique de la structure de bande (à gauche) et de la DOS (à droite).

- **Propriétés de conduction électrique**

Dès lors que le niveau de Fermi coupe une densité d'états non nulle, le modèle cristallin est un conducteur métallique. Si un écart énergétique (E_g) existe entre le haut de la bande de valence (VBM) et le bas de la bande de conduction (CBM), le matériau est soit un isolant électrique (E_g >2 eV) soit un semi-conducteur (E_g <2 eV).

Notons que la fonctionnelle GGA-PBE a tendance à sous-estimer les valeurs de E_g, aussi nous utilisons une autre fonctionnelle, la fonctionnelle hybride HSE06. A ce niveau de calculs, les valeurs de E_g sont en meilleure adéquation avec les données expérimentales. Nous remarquons néanmoins que E_g(PBE) est quasi-proportionnel à E_g(HSE06) ; aussi, les mêmes tendances d'évolution de E_g en fonction de la pression sont observées (voir chapitre 5, effet PIEGI dans la composition Sn_3N_4).

Finalement, il est important de rappeler qu'un calcul au niveau HSE06 est beaucoup plus long qu'un calcul GGA-PBE (cf. Tableau 3.4), aussi l'emploi systématique de cette fonctionnelle hybride n'est pas possible quand on optimise des centaines de structures par composition chimique.

4.2 Population hamiltonienne des orbitales cristallines

La projection de la densité d'états permet de déterminer les contributions atomiques en prenant en compte toutes les bandes et l'ensemble des vecteurs d'onde k. Par contre, elle ne donne aucune indication sur la nature des interactions orbitalaires au sein des bandes – liantes, non liantes ou antiliantes. Pour se faire, il faut des orbitales localisées, or le formalisme utilisé considère des orbitales délocalisées (ondes planes). Aussi, le code LOBSTER[129] permet la projection des ondes planes sur la base d'orbitales atomiques. Ce code est interfacé avec VASP. Il permet le calcul des COHP (*crystal orbital Hamiltonian population*), proposée par Richard Dronskowski et Peter Blöch[130], et des COOP, descripteur introduit par Tymothy Hughbanks et Roald Hoffmann[131] (*crystal orbital overlap population*) qui est une extension à l'état solide de l'analyse de la population de Mulliken[132].

Nous utilisons la méthodologie COHP pour l'analyse de la structure électronique et des liaisons chimiques. Le COHP d'une paire d'atomes peut être calculé et sa courbe permet de visualiser le caractère liant, non liant ou antiliant des bandes selon l'énergie (voir Figure 3.6). De plus, l'intégration des COHP sur l'ensemble des niveaux occupés donne accès à une mesure de la force de la liaison (-ICOHP).

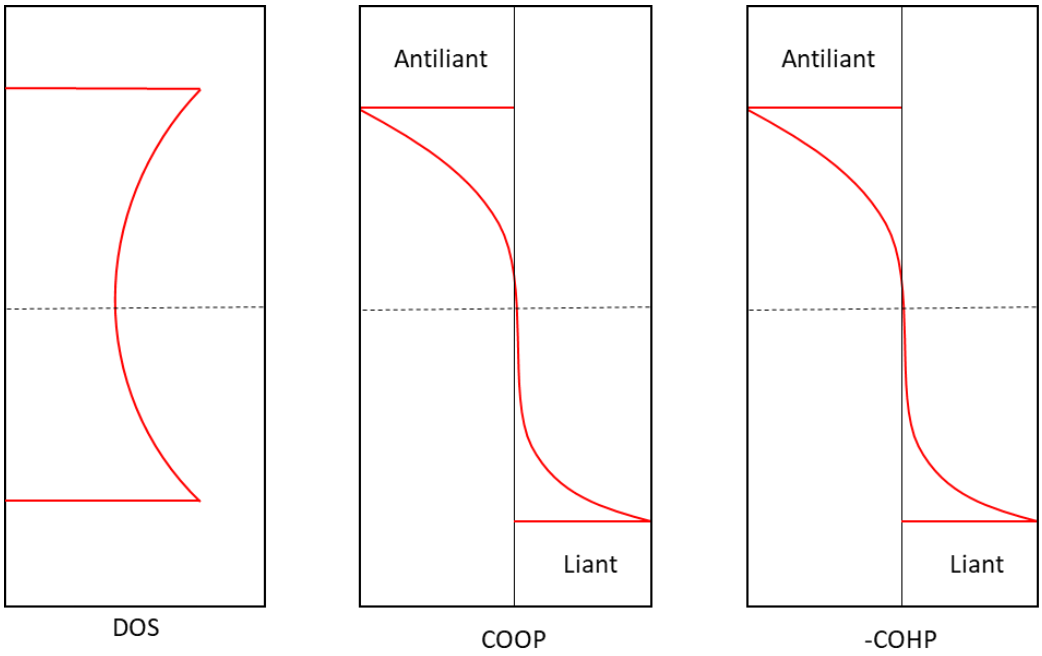


Figure 3.6 Représentation schématique montrant le passage de la DOS vers les courbes COOP, puis les courbes -COHP.

4.3 Les charges de Bader

La charge atomique n'est pas une grandeur observable. Une façon d'évaluer cette charge est d'analyser la densité électronique ρ autour de l'atome. La question est : comment partitionner une densité électronique ?

Une approche topologique, proposée par Richard Bader[133], permet de diviser l'espace entier en plusieurs « sous-systèmes » ou volumes atomiques. Chaque volume correspond à une enveloppe définie par l'union de surfaces à flux nul du gradient de la densité. Les frontières entre ces volumes représentent la région des liaisons atomiques. L'intégration de la densité sur le volume atomique informe sur la densité de charge de l'atome.

4.4 La fonction de localisation électronique

L'analyse ELF (*pour Electron Localization Function*) s'intéresse au voisinage des électrons, en cherchant des électrons du même spin. Cette approche a été introduite en 1990 par Axel D. Becke et Kenneth E. Edgecombe[134], une valeur ELF peut être quantifiée comme suit :

$$ELF = \frac{1}{A + (\frac{D}{D_h})^2}$$

$$D = \frac{1}{2}\sum_i |\nabla\phi_i|^2 - \frac{1}{8}\frac{|\nabla\rho|^2}{\rho}$$

$$D_h = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\rho^{5/3}$$

avec ϕ_i correspondant à l'orbitale de Kohn-Sham, et ρ à la densité d'électron. Une localisation parfaite est caractérisée par une valeur ELF = 1, une absence de la densité d'électron correspond à ELF = 0. Les valeurs ELF calculées sont généralement comparées à celle d'un gaz d'électron où ELF = 0,5 et est homogène dans tout l'espace. Cette valeur est caractéristique d'une liaison à caractère métallique.

4.5 Méthode de Hückel étendue

Roald Hoffmann propose d'étendre la méthode de Hückel[135] aux orbitales σ, d'où le nom la méthode de Hückel étendue (EHT pour *Extended Hückel Theory*). Elle permet d'étudier le recouvrement entre toutes les orbitales atomiques de valence et donc avoir accès aux orbitales moléculaires. Elle prend en compte les électrons de valence. Aussi, elle considère les orbitales σ et π, alors que la méthode de Huckel originale ne prend en compte que les orbitales π.

L'intégral de recouvrement permet de définir le Hamiltonien, en utilisant la formule de Wolfsberg-Helmholtz :

$$H_{ij} = KS_{ij}\frac{H_{ii} + H_{jj}}{2}$$

avec S_{ij} correspondant au recouvrement entre les atomes i et j et K la constante de Wolfsberg-Helmholtz. La diagonalisation de la matrice Hamiltonienne donne l'expression numérique des niveaux d'énergie du système. La construction des diagrammes d'orbitales moléculaires est faite avec le code YAeHMOP[136].

4.6 Calcul des propriétés de détonation

La vitesse de détonation (VoD pour *velocity of detonation*) et la pression de détonation (PoD pour *Pressure of Detonation*) sont deux paramètres de performance importants pour caractériser les matériaux énergétiques.

La détonation d'une masse explosive à l'air libre donne lieu à la propagation d'une onde de pression, provenant de la détente brutale des molécules gazeuses accélérées à une vitesse de détonation.

Pour estimer les valeurs de vitesse de détonation et de pression de détonation pour les phases *quenchables*, les équations empiriques de Kamlet-Jacobs sont utilisées[137] :

$$VoD = 1{,}01\left(\sqrt{N(MQ)^{1/2}}\right)(1 + 1{,}30\rho)$$

$$PoD = 15{,}58\rho^2 N\sqrt{MQ}$$

où VoD est la vitesse de détonation (mm/µs = 10^{-6} km/10^{-6} s) ; PoD est la pression de détonation ; N est la quantité de matière des produits de détonation gazeux (ici N_2), par gramme d'explosif (mol/g) ; M est la masse moléculaire moyenne des produits gazeux (g/mol).

5 Ressources numériques/computationnelles

Les recherches CSP EA-USPEX et les simulations numériques en DFT-VASP ont été réalisées principalement aux centres de calculs nationaux GENCI[104] IDRIS[100] (JEAN ZAY) et TGCC[105] (IRENE KNL et ROME). Les allocations d'heures de calcul sur ces trois années découlent de trois projets de recherche déposés par mon directeur de thèse Gilles Frapper sous la thématique générale « Prédiction de nouveaux matériaux par méthode évolutionnaire USPEX et calculs DFT » (Tableau 3.2). Ces volumes horaires sont consommés par les activités du groupe Chimie quantique Appliquée de l'IC2MP.

Nous remercions vivement GENCI, « le calcul intensif au service de la connaissance », pour les attributions de ressources informatiques car, sans leur soutien massif, nos activités de recherche ne pourraient être menées.

Tableau 3.2 Attributions de ressources informatiques à GENCI (projet n° A0060807539), en heures processeurs.

	2018-2019 (A4)	**2019-2020 (A6)**	**2020-2021 (A8)**	**2021-2022 (A10)[a]**
TGCC Irene KNL	1 022 000	2 850 000	4 700 000	-
TGCC Irene Rome	-	-	2 400 000	2 260 000
IDRIS Jean Zay [b]	-	-	240 000	890 000
CINES Occigen	260 000	160 000	-	-

[a]Décompte juillet 2021. [b]Hors attribution Grand Challenge Jean Zay (16 Mh, 2019-2020)

Nous disposons également d'un mésocentre de calculs scientifique, THOR, où 10 lames de calculs – 200 processeurs à 2,80 GHz et 32 Go par nœud – sont celles de l'IC2MP. Sur cette machine, j'ai réalisé essentiellement des calculs hors CSP : phonons, AIMD, …

Sinon, notre groupe dispose d'un cluster local, YARGLA, de 192 processeurs qui m'a servi pour stocker les données, et réaliser des calculs relatifs à l'analyse de liaison.

Finalement, j'ai disposé d'un ordinateur fixe avec deux écrans dans mon bureau et d'un ordinateur portable, matériels qui complètent mon environnement numérique de travail.

Les codes de calcul et logiciels principaux que j'ai utilisés sont listés au Tableau 3.3.

Tableau 3.3 Liste des codes de calculs scientifiques et logiciels utilisés lors de cette thèse (non exhaustive).

Codes	Versions	Utilisation
USPEX	9.4 10.3 10.4	Algorithme évolutionnaire
VASP	5.4.4	Calculs DFT
Phonopy	2.10	Calculs des phonons
VESTA[138]	3.4.6	Visualisation cristalline, diffractogramme
Avogadro[139]	1.2.0	Editeur moléculaire
YAEHMOP[136]	Implémenté dans Avogadro	Calculs eHT

Le Tableau 3.4 liste quelques types de calculs effectués dans ces travaux de thèse et les temps moyens associés. Des exemples de fichiers INCAR pour chaque type de calcul sont donnés en Annexe A.3.

Tableau 3.4 Évaluation du temps moyen de calculs par type de modélisation.

Type de calculs		Temps (heures cpu[a])	Commentaires
Optimisation géométrique d'une structure cristalline (VASP – 5 calculs)		~1-7	~4-40 atomes/maille
Exploration USPEX / VASP	Composition fixe (EA-FC)	~9 000	~700 à 1 800 structures cristallines générées
	Composition variable (EA-VC)	~25 000	~4 000 structures
Calculs des phonons d'une structure cristalline (VASP + Phonopy)		~600	~80-140 atomes
Dynamique moléculaire *ab initio* (VASP)		~8 000	AIMD 10 ps ; ~100-200 atomes / boîte de simulation
Optimisation SCAN *vs* PBE		0,063 *vs* 0,013 (~ x 2)	BiN_2, Z = 4
DOS HSE06 *vs* PBE		4 *vs* 0,014 (~x 285)	SiN, Z = 4

[a]TGCC Irene KNL

6 En résumé

Nous sommes en mesure de résumer l'approche mise en œuvre pour l'étude d'un système binaire A-B en trois étapes majeures (Figure 3.7).

1. Identification des compositions.
2. Étude des stabilités des structures cristallines.
3. Étude des propriétés structurales et électroniques.

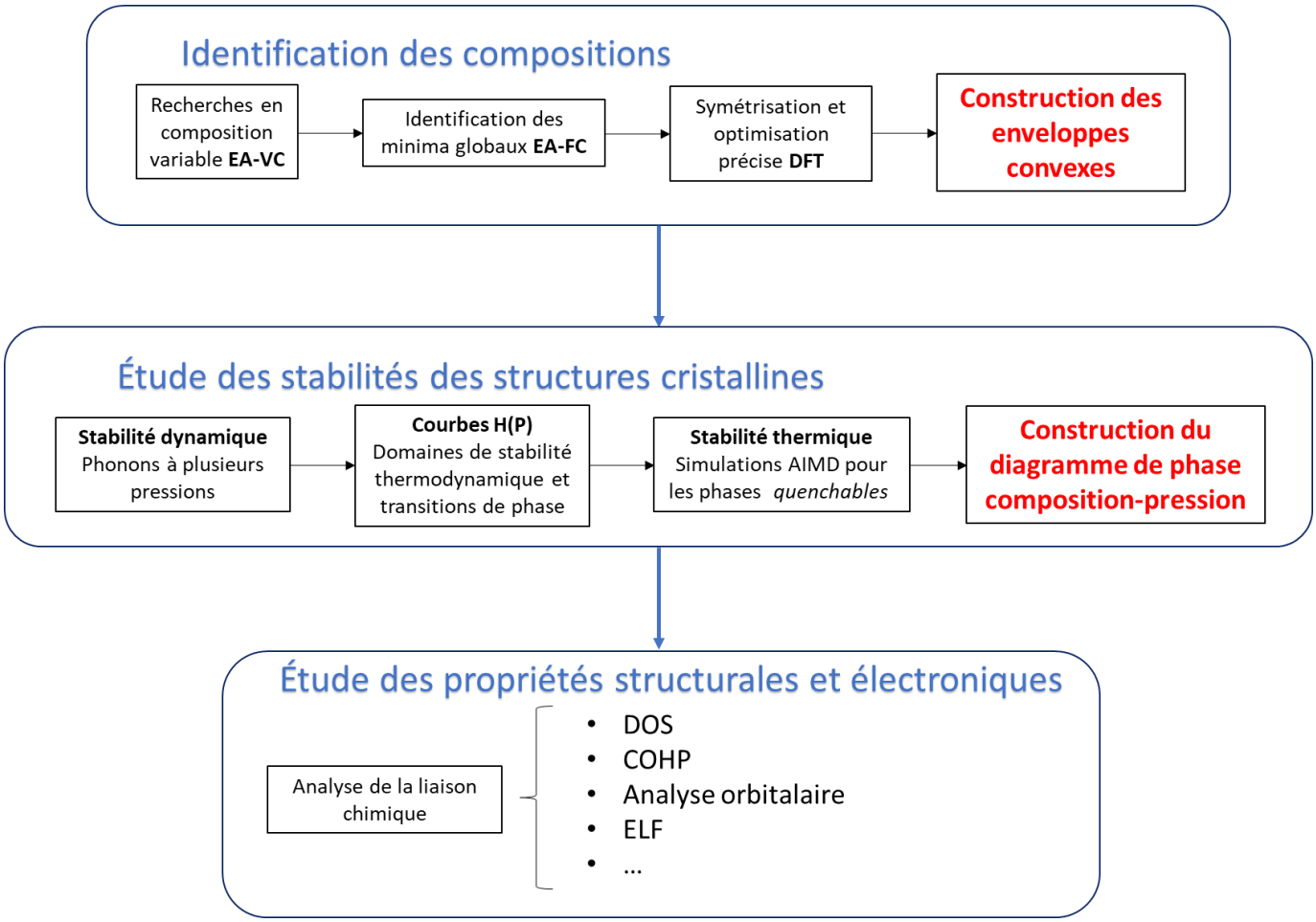


Figure 3.7 Approche globale mise en œuvre lors de l'étude *ab initio* d'un système binaire et la prédiction de composé A_xN_y sous pression.

CHAPITRE 4

MODÈLES CRISTALLINS DE L'AZOTE SOLIDE SOUS PRESSION

Lors d'une étude EA-DFT d'un système binaire A-N, la stabilité thermodynamique des phases A_xN_y trouvées doit être étudiée (cf. Chapitre 2). Pour se faire, les enthalpies de formation sont calculées à partir des éléments constitutifs à différentes pressions. Ainsi, nous devons considérer les structures cristallines les plus basses en énergie de ces éléments dans le domaine de pression 0-200 GPa et à T = 0 K.

Nous avons choisi de décrire les phases cristallines de l'azote solide à ce chapitre 4, celles des éléments A seront détaillées au début de chaque chapitre respectif : l'étain au Chapitre 5, le silicium au Chapitre 6, et finalement le bismuth au Chapitre 7.

Un état de l'art est présenté ici sur les données expérimentales relatives à l'azote solide avec un éclairage historique des travaux réalisés au 19ème siècle, puis les modèles cristallins issus de simulations numériques de l'azote solide sous pression seront discutés. Finalement, les calculs réalisés au niveau GGA-PBE DFT sur les phases de l'azote entre 0 et 200 GPa sont détaillés.

1 L'azote solide sous pression

Dans les conditions standards, l'azote est un gaz constitué de molécules diatomiques N_2. La molécule homonucléaire de symétrie $D_{\infty h}$ a une distance interatomique de 1,098 Å dans son état fondamental et possède un mode de vibration d'élongation symétrique A_g observée par spectroscopie Raman à une fréquence de 2 744 cm^{-1}. Par symétrie, cette espèce moléculaire a un moment dipolaire nul, mais un moment quadripolaire non nul évalué à $-4{,}90 \pm 0{,}3 \times 10^{-40}$ $C.m^2$.

A pression atmosphérique soit ~10^{-4} GPa, le point d'ébullition de l'azote est à 77,4 K et à une température inférieure à 63,2 K, l'azote devient solide.

A l'état condensé, les interactions de van der Waals assurent la cohésion entre les molécules localisées dans un volume de plus en plus restreint par les effets de la température qui diminue – et même phénomène quand la pression augmente. Et plus les distances

intermoléculaires diminuent, plus le potentiel électrique V(R) généré par le quadripôle électrique est élevé.

$$V(R) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0|R|^3}\sum_{i,j}\frac{1}{2}Q_{ij}n_i n_j$$

avec V le potentiel electrique, $\vec{R}$ est un vecteur avec son origine dans le système de charges, n est vecteur unitaire dans la même direction que $\vec{R}$, Q est le moment quadrupolaire et ε_0 est la permitivité électrique.

Sous l'effet de la pression, les distances intermoléculaires diminuent et les forces de dispersion de London contraignent les molécules de N_2 à s'ordonner[140] : les forces quadripole-quadripole (QQ) augmentent. De nombreuses phases cristallines ont été caractérisées lorsque la pression s'élève jusqu'à ~60 GPa[14], toutes présentant des entités N_2 ordonnées. Des zones en pression et température présentent des phases amorphes de l'azote.

A pression atmosphérique, l'azote se solidifie à une température inférieure à 63,2 K et cristallise dans deux structures selon la température :

- α-N_2, système cubique *Pa*-3[141] (GE 205, Z = 8) à T < 35,6 K.
- Et β-N_2, système hexagonal compact $P6_3/mmc$[142,143] (GE 194, Z = 4) à 35,6 K<T<63 K.

Lorsque la pression augmente, d'autres cristaux moléculaires de N_2 solide sont caractérisés et portent des lettres de l'alphabet grec ; ces formes γ[142], δ[18], ε[144], ζ[13], ι[145], et η[13] sont présentées en Annexe A.4.

Les différences d'énergie entre ces cristaux moléculaires peuvent être très faibles, de l'ordre de 1-5 meV/atome donc inférieures à 0,5 kJ/mole de N_2. Ces forces de Van der Waals sont très difficiles à décrire par des méthodes « classiques » de la chimie quantique appliquée aux systèmes périodiques. Ce point sera discuté ci-après.

Aux pressions supérieures à 110 GPa et des températures élevées (T ~ 2 000 K), deux phases cristallines ont été caractérisées expérimentalement : les formes *cg*-N en 2004[8] et $P4_2bc$ en 2018[10]. Ces deux structures présentent de l'azote « polymérisé » : un réseau covalent d'azote étendu, à motif périodique, est observé où les atomes sont liés formellement *via* des liaisons simples.

Les structures d'azote à pression atmosphérique (α-N_2 et β-N_2) ainsi que les deux phases à haute pression (*cg*-N GE 199, Z = 8 et *P*4$_2$*bc* GE, Z = 32) sont présentées à la Figure 4.1.

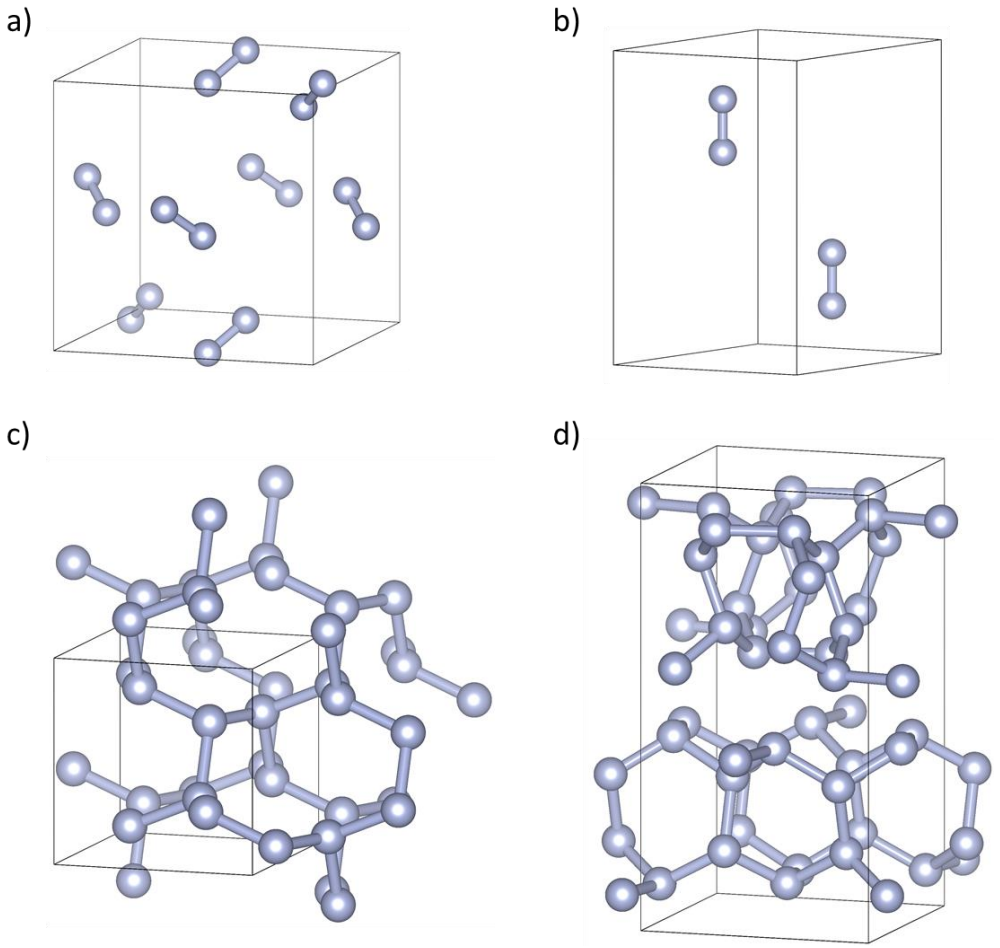


Figure 4.1 Structures cristallines des phases expérimentales d'azote (a) α-N_2, (b) β-N_2, (c) *cg*-N et (d) *P*4$_2$*bc*.

L'approche expérimentale « synthèse sous pression » ne conduit pas forcément au minimum global ... En effet,

- Le choix du précurseur, N_2, qui possède une liaison triple très énergétique à activer.
- La dynamique de cristallisation difficilement contrôlable.
- Une agitation thermique difficile à contrôler.
- Et combien d'autres facteurs…

n'assurent pas l'obtention d'une phase stable thermodynamiquement, mais les formes métastables obtenues sont toutes dynamiquement stables et susceptibles d'être prédites par une approche CSP adaptée (minima hopping, EA sous contrainte, …).

Aussi, il a été montré, suite à des modélisations quantiques[14,16], que d'autres phases de l'azote solide sont plus stables thermodynamiquement à pression donnée que les phases expérimentales caractérisées. Une pléthore d'allotropes de l'azote a été suggérée depuis les années 1990-2000. Quelques-uns sont décrits au cours du manuscrit.

Cependant, nous considérerons dans nos études des systèmes A-N sous pression que les phases de l'azote les plus stables thermodynamiquement à T = 0 K et pression donnée. Il s'agit donc de les identifier.

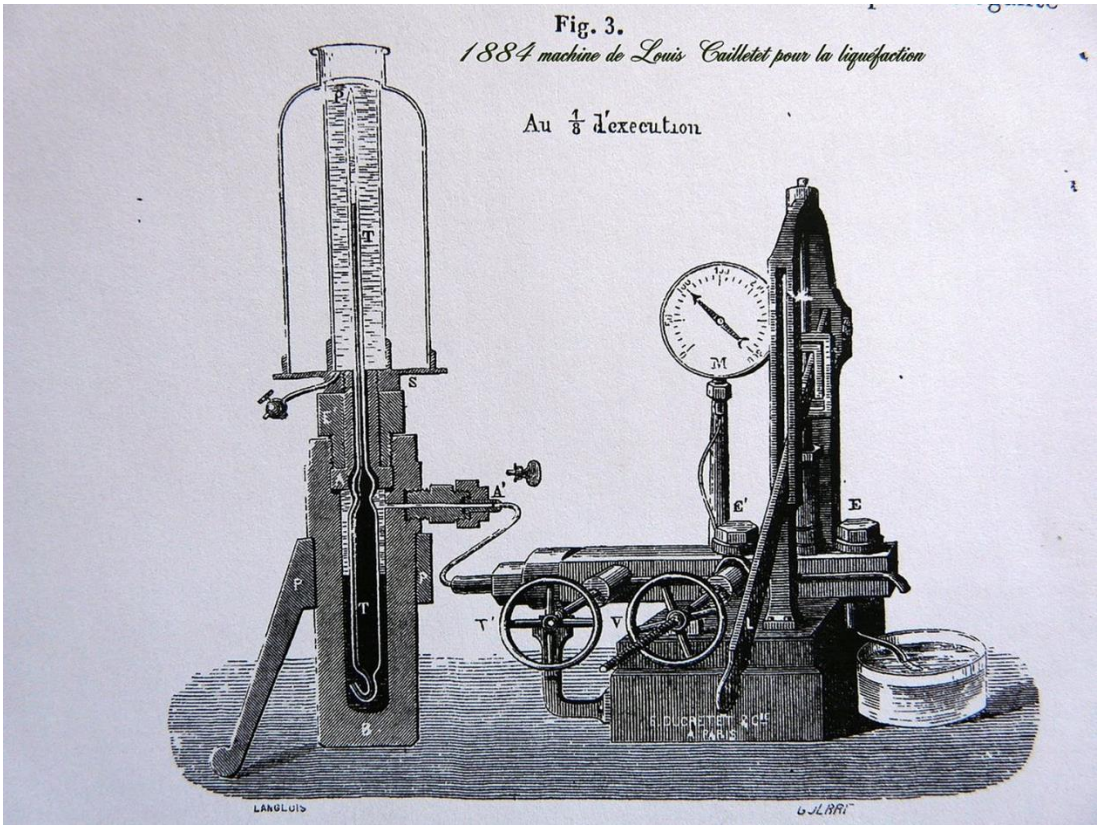


Figure 4.2 Illustration de la machine de Louis Cailletet pour la liquéfaction en 1884.

L'azote solide au 19ième siècle

Le 19ième siècle voit surgir de nombreux travaux portant sur l'étude du changement d'état des gaz. L'école polonaise y contribua pleinement. En effet, l'azote, l'oxygène et le dioxyde de carbone ont été observés à l'état solide pour la première fois en avril 1883 lors des travaux pionniers menés par Zygmunt von Wroblewski et Karol Olszewski, chercheurs polonais en exercice à l'université publique de Jogiellonian à Cracovie[145]. Une température inférieure à -130 °C et une pression P > ~20 atm avaient été atteintes par leur appareillage de liquéfaction/condensation.

Zygmunt Wroblemski (1845-1888) a été initié aux techniques de condensation des gaz par le maitre des forges Louis Paul Cailletet (1832-1913), pionnier de la cryogénie, entres autres. Et il rapporta la machinerie parisienne (voir Figure 4.2) fabriquée par les établissements Ducretet à l'université Jogiellonian de Cracovie, où il avait été nommé en 1882 directeur du département de Physique.

Karol Olszewski (1846-1915) a étudié à l'université Jogiellonian de Cracovie, où il travaillait déjà sur un condensateur et compresseur de gaz, puis à celle de Heildeberg où il a obtenu sa thèse en chimie en 1872.

En 1883, Zygmunt von Wroblewski et Karol Olszewski se retrouvent et très rapidement reportent l'azote, l'oxygène et le dioxyde de carbone à l'état solide, des premières mondiales. Puis, dès la fin de l'année 1883, sans qu'on connaisse la raison, ils développèrent séparément leurs axes de recherche sur la liquéfaction des gaz, dont le mythique hydrogène.

En 1984, Karol Olszewski publia un article dans les Comptes Rendus de l'académie des Sciences titré explicitement « *Nouveaux essais de liquéfaction de l'hydrogène. Solidification et pression critique de l'azote* »[146]. Puis, en 1886, Wroblewski meurt tragiquement lors de l'incendie de son laboratoire, tandis que Olszweski poursuivit cet axe de recherche « liquéfaction/condensation ».

2 Modèles cristallins de l'azote sous pression

La recherche de nouvelles phases cristallines de l'azote a fait l'objet de nombreuses études, soit par une approche par analogie, soit par des approches CSP[146]. Nos recherches CSP EA avec USPEX aboutissent aux prédictions publiées, un résultat qui consolide notre choix méthodologique.

Les structures les plus stables thermodynamiquement aux pressions choisies dans nos simulations numériques CSP EA-DFT (de 0 à 200 GPa) pour nos études des systèmes A_xN_y (A = Sn, Si et Bi) à T = 0 K sont considérées. Il s'agit des quatre phases suivantes, dont les motifs d'azotes présents dans les structures cristallines sont présentés en Figure 4.3 :

- α-N_2, forme cubique *Pa*-3 expérimentale (P = 0 GPa).
- La forme $P4_12_12$ (P = 20 GPa).
- La forme polymérisée *cg*-N, $I2_13$ (P = 60-80-100-150 GPa).
- Et la forme très haute pression (P = 200 GPa) qui cristallise dans un réseau orthorhombique dans le groupe d'espace *Pba*2 (GE 32, Z = 16).

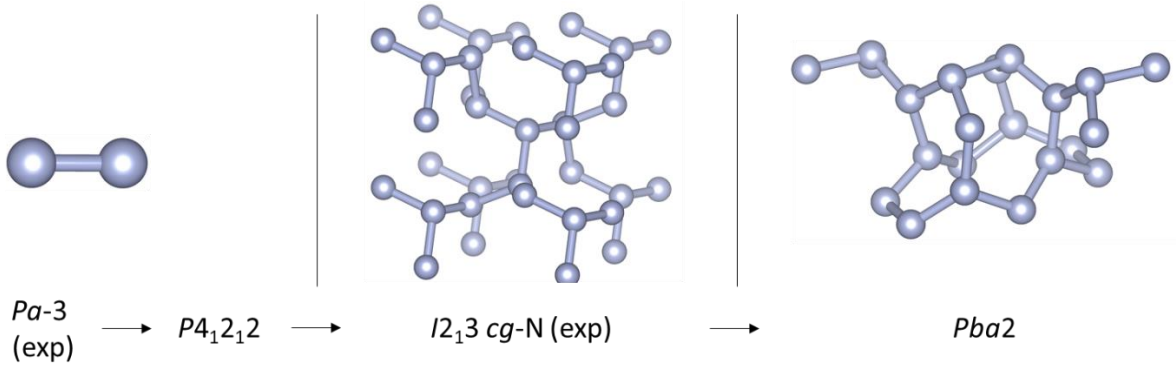


Figure 4.3 Motifs d'azote présents dans différentes phases de l'azote sous pression.

Bien que ces phases ont toutes été étudiées théoriquement, leurs enthalpies et paramètres structuraux calculés dépendent bien évidemment de la méthode en chimie quantique. Aussi, nous présentons ci-après nos résultats obtenus au niveau DFT GGA-PBE et nous les comparons avec les données de la littérature. À la Figure 4.4 sont présentées les courbes H(P) de chacune de ces quatre structures afin de déterminer les trois pressions de transitions de phase à T = 0 K.

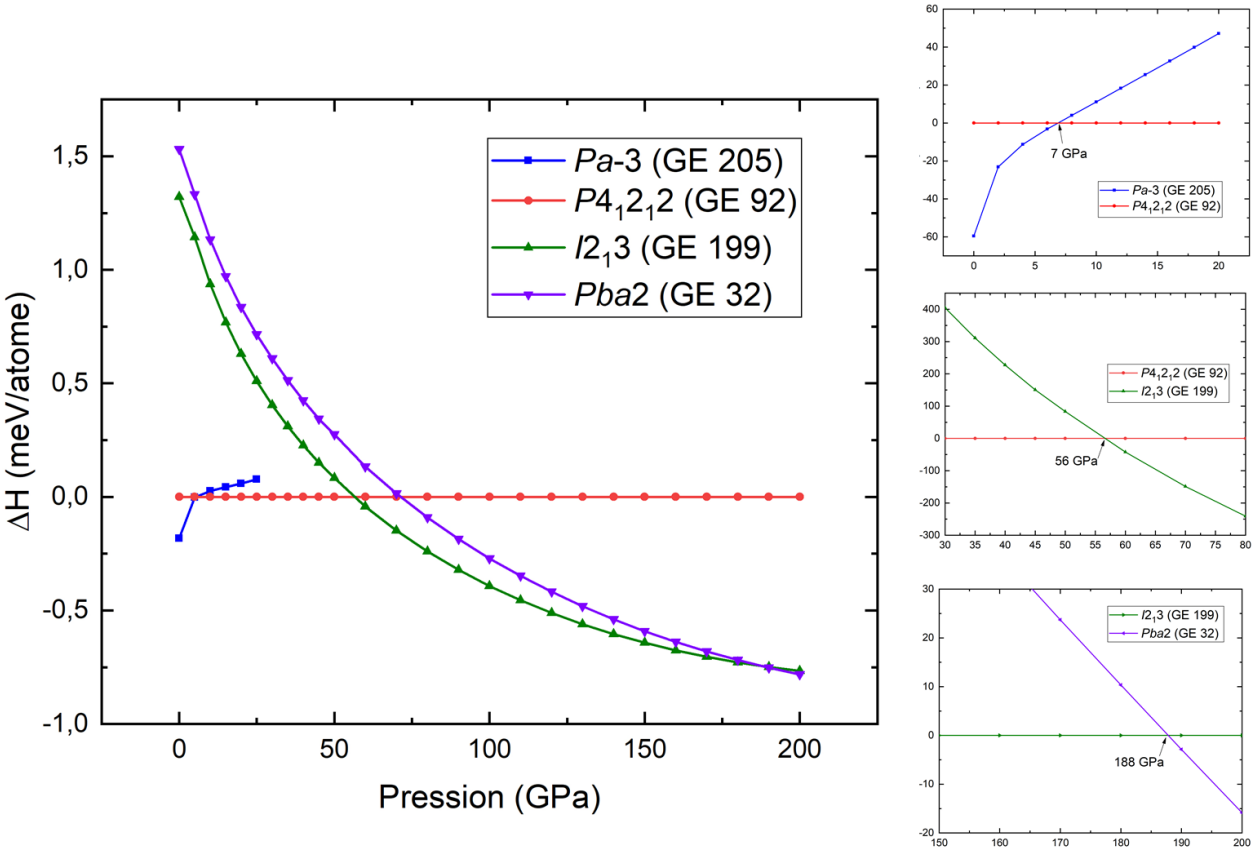


Figure 4.4 Courbes H(P) des phases d'azote entre 0 et 200 GPa.

À pression atmosphérique et jusqu'à ~7 GPa, la phase cubique α-N_2 *Pa*-3 est la plus stable, en accord avec les données expérimentales.

Au-dessus de 7 GPa et ce jusqu'à 56 GPa, la phase $P4_12_12$ est calculée comme étant le minimum global. Or, Pickard et Needs proposent d'autres structures moléculaires solides à basse pression[14] dont *Pbcn* et $P2_1/c$. Nous les avons donc considérées et leurs courbes H(P) ont été calculées au niveau PBE (Figure 4.5). La différence d'énergie entre $P4_12_12$ et les autres phases cristallines moléculaires est inférieure à 1 meV/atome entre 7 et 20 GPa. Rappelons que nos calculs sont précis à 1 meV/atome, aussi ces phases sont iso-énergétiques dans cette gamme de pression.

Aussi, par soucis de simplification, nous n'avons considéré que deux phases cristallines de l'azote solide dans cette gamme de pression 0-20 GPa, les phases *Pa*-3 et $P42_12_1$.

Il est intéressant de noter que la phase haute-pression *cg*-N ($I2_13$, GE 199) est stable thermodynamiquement dès 56 GPa (calculs PBE, cf. Figure 4.4). Or, la pression expérimentale

pour la synthèse de *cg*-N est de 110 GPa, ce qui pourrait laisser présager d'un profond désaccord entre les données issues de la modélisation quantique et celles issues des expériences HP-HT.

N'oublions pas que les expérimentateurs ont utilisé comme précurseur l'azote moléculaire $N_{2(g)}$[8]. Il s'agit donc de rompre la triple liaison, très énergétique, pour former un réseau covalent 3D (ou autres allotropes de l'azote). Or, à 56 GPa (et T = 0 K), le cristal moléculaire est théoriquement en équilibre thermodynamique avec le cristal massique covalent *cg*-N, donc la liaison triple est encore présente. Il faut donc une pression bien supérieure à 56 GPa pour franchir la barrière d'activation pour atteindre le bassin d'attraction conduisant au minimum *cg*-N. Le paramètre cinétique doit toujours être gardé à l'esprit dès lors qu'on évoque une synthèse chimique !

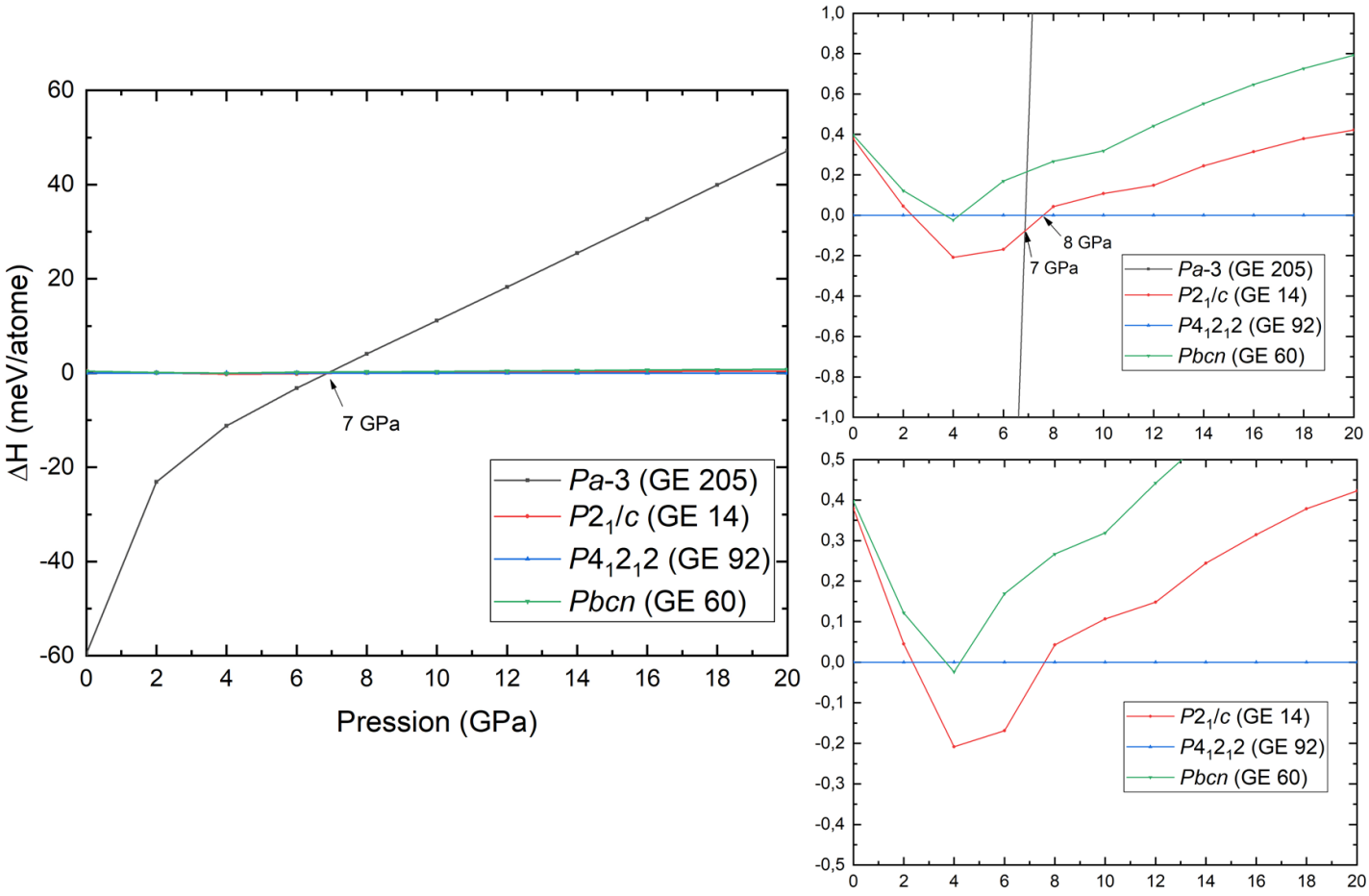


Figure 4.5 Courbes H(P) des phases d'azote à « basse pression ».

En résumé, nous allons considérer les phases d'azote suivantes dans leur domaine de stabilité respectif pour le calcul des enthalpies de formation, leurs paramètres de maille sont donnés en annexes :

- *Pa*-3 (GE 205) de 0 à 7 GPa ;
- $P4_12_12$ (GE 92) entre 7 et 56 GPa ;
- $I2_13$ (GE 199) entre 56 et 188 GPa ;
- *Pba*2 (GE 32) entre 188 et 200 GPa.

CHAPITRE 5

LE SYSTÈME ÉTAIN-AZOTE

Préambule

Ce chapitre de thèse est une adaptation de notre article « *Prediction of Novel Tin Nitride Sn_xN_y Phases Under Pressure* » dans la revue « *The Journal of Physical Chemistry C* » paru en 2020[147].

Ces travaux sont le fruit d'un travail d'équipe, au sein de laquelle le Dr Busheng Wang, chercheur contractuel (post doctorant ANR) et moi avons réalisé les calculs, organisé les résultats par l'écriture de plusieurs rapports d'étape à l'adresse de notre responsable scientifique Gilles Frapper et participé à l'écriture de l'article.

1 Introduction

Les matériaux binaires d'étain synthétisés sont connus sous forme d'oxydes (Sn_5O_6, Sn_3O_4, Sn_2O_3, SnO, SnO_2)[148–152], de sulfures (Sn_3S, SnS, Sn_2S_3, SnS_2, Sn_3S_7)[153–157], et de fluorures (Sn_3F_8, SnF_2, SnF_3, SnF_4)[158–161]. Ces compositions chimiques sont sous formes moléculaires ou solides. La diversité de leurs compositions est largement due à la propension de l'étain à adopter trois états d'oxydation, Sn(0), Sn(II) et Sn(IV). Toutes ces compositions sont thermodynamiquement stables dans des conditions ambiantes.

Dans la famille des nitrures d'étain, aucune phase n'est identifiée sur l'enveloppe convexe qui relie des compositions thermodynamiquement stables. Seuls trois composés métastables ont été proposés jusqu'à présent : Sn (IV) Sn_3N_4[162,163], la phase SnN contenant Sn (II)/Sn (IV)[164] et la phase SnN_2 à haute pression contenant des ions Sn^{4+}et pernitrures N_2^{4-}[165].

Le nitrure de Sn (II) n'a pas encore été synthétisé, Sn_3N_2 serait un candidat. Cette chimie particulière de l'azote peut être liée à la thermodynamique des diagrammes binaires étain-azote. Le diazote N_2 est inerte chimiquement à la pression atmosphérique et à la température ambiante, principalement en raison de sa forte liaison triple NN (l'enthalpie de dissociation de la liaison est de 945 kJ/mol)[2]. Par conséquent, l'enthalpie de formation positive

des nitrures d'étain favorise la décomposition en étain métallique et en N_2 moléculaire. Néanmoins, la cinétique peut contrebalancer la thermodynamique. Si une barrière cinétique importante existe, les phases métastables peuvent être considérées comme viables ou cinétiquement stables. Ainsi, l'utilisation de nouveaux précurseurs d'azote comme l'hydrazine, l'azoture N_3^- et les atomes d'azote chauds peut modifier considérablement les paramètres associés à la réaction chimique et favoriser la stabilisation de matériaux inattendus. Dans cette quête de nouveaux nitrures, la pression devrait également jouer un rôle pour surmonter la cinétique et la barrière thermodynamique.

Récemment, de nouveaux nitrures à haute pression et *quenchables* ont été proposés à partir de calcul CSP, et certains ont été synthétisés. Le pernitrure de titane TiN_2[26,166] est l'un d'eux, ainsi que le composé HP-HT SnN_2[165]. En outre, la chimie sous pression peut conduire à la formation de nouvelles unités polyazotées anioniques dans des structures M_xN_y (M, métal électropositif) impliquant des liaisons N-N simples ou doubles, anions N_y^{q-} stabilisés par des cations métalliques (voir chapitre 2).

On s'attend à ce que la pression puisse surmonter à la fois les barrières d'activation élevées et les enthalpies de formation positives des nitrures d'étain. De nouveaux réseaux polyazotés peuvent apparaître, ainsi que de nouvelles compositions Sn_xN_y. De plus, les composés Sn_xN_y à haute pression qui en résultent peuvent être *quenchable* dans des conditions ambiantes.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude de la formation et la stabilité possibles des motifs d'azote moléculaire et polymérique dans le système binaire Sn-N sous pression.

2 Détails de calcul

2.1 Recherche CSP

Pour identifier les structures et les compositions stables du système binaire Sn-N, nous avons tout d'abord effectué des recherches à composition variable à l'aide de l'algorithme évolutionnaire implémenté dans le code USPEX[46–49] interfacé avec le code VASP[45] pour les calculs DFT de l'énergie (paramètre de sélection). Ces simulations EA-VC sont réalisées à cinq valeurs de pression : 0, 20, 50, 100 et 200 GPa.

Puis, des recherches à composition fixe, EA-FC, ont été réalisées pour toutes les compositions (x, y) Sn_xN_y localisées au moins une fois sur les cinq enveloppes convexes déterminées. Le but est de vérifier que les structures obtenues par la méthode « composition variable » sont bien des minima de la PES à une pression donnée.

Le nombre d'atomes dans la maille primitive est de 30 au maximum. 100 structures sont générées aléatoirement pour la première population de structures nommée génération 1. Les générations suivantes comprennent une population de 80 structures. Différents opérateurs de variation sont choisis pour générer les nouvelles structures à chaque génération : 50 % des nouvelles structures sont produites par hérédité, tandis que les structures restantes sont produites par mutation (10 %), mutations de la matrice (10 %), permutation (10 %) et génération aléatoire (20 %). Dès lors que la même structure de plus basse énergie est rencontrée dans 10 générations successives, la simulation numérique stoppe.

Les calculs des structures cristallines par minimisation de l'énergie ont été effectués dans le contexte de la DFT périodique (code VASP). L'échange et la corrélation entre les électrons sont traités dans l'approximation des gradients généralisés (GGA) avec la fonctionnelle Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[112,113]. Les électrons de cœur sont décrits par des pseudopotentiels (PP, fichiers POTCAR). Les configurations électroniques de valence sont $6s^26p^2$ pour l'atome d'étain et $2p^22p^3$ pour l'atome d'azote. Les atomes d'étain et d'azote ont un rayon de 3,0 u.a pour le noyau Sn ([Kr] cœur) et de 1,5 u.a pour le noyau N ([He] cœur), respectivement. L'énergie de coupure de la base d'ondes planes a été fixée à 600 eV et le critère de convergence en énergie pour les cycles SCF a été défini à 10^{-7} eV par maille. La zone

irréductible de Brillouin a été échantillonnée par une grille uniforme de points k centrée en Γ avec un espacement de $2\pi\times0{,}03$ Å^{-1}. La différence d'énergie entre deux cycles électroniques à atteindre est de 10^{-4} eV.

Toutes les structures sont optimisées à des pressions allant de 0 à 200 GPa jusqu'à ce que les forces sur les atomes soient inférieures à 1 meV/Å et que le tenseur de contrainte s'écarte de la pression cible d'au plus 0,01 GPa. Il en résulte des enthalpies qui convergent à 1 meV/atome (inférieure à une précision chimique de 1 kcal/mol, soit 0,04 eV/atome). Les énergies, les structures de bandes et la densité d'états électroniques de certaines phases Sn_xN_y sont calculées au niveau PBE.

L'approche DFT-PBE s'est avérée précise pour la description des propriétés structurales des matériaux. En revanche, elle sous-estime la valeur du gap optique E_g. Par conséquent, E_g est calculé avec la fonctionnelle hybride à séparation de portée HSE06, en utilisant la structure optimisée en PBE. Ce niveau de théorie est noté par la suite HSE06//PBE.

La fonctionnelle méta-GGA SCAN est également utilisée pour calculer les enthalpies et les propriétés structurales de compositions spécifiques (par ex. Sn_3N_4).

La stabilité dynamique des structures est vérifiée par l'absence de fréquences imaginaires. Les fréquences sont calculées à l'aide de la méthode de déplacement fini implémentée dans le code PHONOPY. L'effet de l'énergie à point zéro (ZPE pour *Zero Point Energy*) sur la stabilité des composés Sn-N est calculée. La prise en compte de la correction ZPE ne modifie que très modérément les figures de stabilité mais ne change guère la topologie du diagramme de phase. Aussi, les énergies présentées ici ne sont pas corrigées du facteur ZPE.

La stabilité thermodynamique des composés Sn_xN_y est vérifiée en calculant les enthalpies de formation de 0 à 200 GPa. À 0 K, l'enthalpie de formation de l'état fondamental est définie comme suit :

$$\Delta H_f\,(Sn_xN_y) = H(Sn_xN_y) - xH(Sn) - yH(N)$$

avec $H = E_e + PV$ et H, E_e, P et V correspondant à l'enthalpie, l'énergie électronique totale et le volume, respectivement. Les phases *Pa*-3 (GE 205), $P4_12_12$ (GE 92), $I2_13$ (GE 199), et *Pba*2 (GE 32) pour l'azote dans leur domaine de stabilité respectif sont considérées (voir Chapitre 4). Les phases de l'étain sont décrites dans la section ci-après.

Finalement, la stabilité thermique des structures est évaluée par des simulations en dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD), dont la méthode est implémentée dans le code VASP (détails dans le Chapitre 3).

2.2 Les modèles cristallins de l'étain sous pression

D'après notre recherche bibliographique, quatre phases d'étain ont été caractérisées expérimentalement : α-Sn (*Fd*-3*m*, GE 227)[167], β-Sn (*I*4$_1$*amd*, GE 141)[168,169], bct-Sn (*I*4/*mmm*, GE 139)[170] et bcc-Sn (*Im*-3*m*, GE 229)[171,172].

À température et pression ambiantes, l'étain existe dans la forme β-Sn dans un système cristallin tétragonal, plus connu sous le nom de l'étain blanc. À plus basse température, c'est la phase α-Sn qui est observée dans un réseau cubique. Des calculs *ab initio* montrent que les deux phases sont très proches en énergie, et la transition α→β est à 0,8 GPa[168,173].

Barnett et coll. reportent une nouvelle phase expérimentale au-dessus de 10 GPa, bct-Sn. Elle cristallise dans un système tétragonal[170]. Enfin, une transition de phase est observée entre 40 et 50 GPa vers un réseau cubique centré (bcc-Sn *Im*-3*m*) dans les travaux de Olijnyk et coll[172].

Les recherches EA-DFT aboutissent à la localisation de ces quatre structures comme minima globaux de leur PES respective. Leur domaine de stabilité a été déterminé par le calcul des courbes H(P). La séquence de transition de phase de l'étain a été calculée dans la gamme 0-200 GPa, en bleu la pression de transition en GPa :

$$Fd\text{-}3m \xrightarrow{1} I4_1amd \xrightarrow{9} I4/mmm \xrightarrow{42} Im\text{-}3m$$

Les structures cristallines des quatre phases sont présentées en Figure 5.1 et au Tableau 5.1.

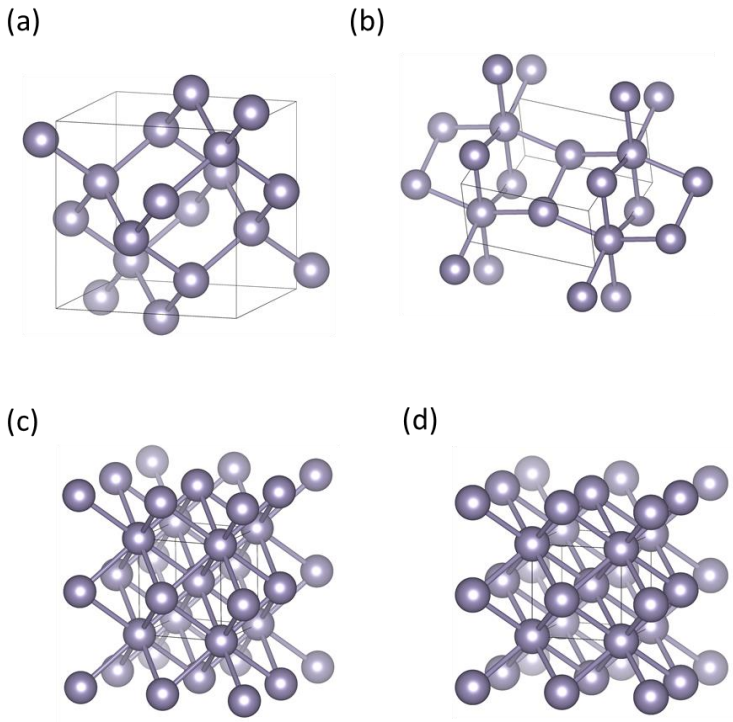


Figure 5.1 Structures cristallines des phases Sn. (a) α-Sn (*Fd*-3*m*). (b) β-Sn ($I4_1amd$). (c) bct-Sn (*I*4/*mmm*) et (d) bcc-Sn (*Im*-3*m*).

Tableau 5.1 Paramètres structuraux des phases de l'étain (distance en Å, angles en °, pression en GPa).

Phase	P	Groupe d'espace	Informations structurales	Paramètres de maille		Distance Sn-Sn (Å) [coordinance de Sn]
				Expérimentaux	Théoriques (nos calculs)[a]	
Sn	0	*Fd*-3*m*	α cubique faces centrées	a=b=c=6,489[167] (1 atm)	a=b=c=6,655	2,88 [4]
Sn	5	$I4_1amd$	β tétragonal	a=b=5,833, c=3,182[169] (1 atm)	a=b=5,804, c=3,101	3,00 [6]
Sn	20	*I*4/*mmm*	tétragonal bct	a=b=3,70, c=3,37[170] (~10 GPa)	a=b=3.417, c=3,745	3,06 [8]
Sn	50	*Im*-3*m*	cubique bcc	a=b=c=3,306[171] (50,2 GPa)	a=b=c=3,335	2,88 [8]

[a] Niveau PBE.

2.3 Structures et liaisons chimiques dans la famille Sn-N : calibrations

Avant d'aborder l'analyse structurale et électronique des structures Sn_xN_y, nous allons présenter quelques données structurales issues de composés expérimentaux caractérisés à pression atmosphérique. On se focalise ici sur les longueurs de liaison Sn-Sn, Sn-N et N-N, leur évolution sous pression et on établit le pont avec le concept d'ordre de liaison évoqué par l'interprétation de schémas de Lewis mais également le calcul d'indice de liaison. Ces résultats nous permettront d'aborder le mode de liaison au sein des structures Sn_xN_y par l'emploi de concepts simples de la chimie : règles de Lewis et approche Zintl-Klemm.

La structure cubique à faces centrées de l'étain (*Fd*-3*m*) est expérimentalement caractérisée et a été largement étudiée[162,163]. L'atome d'étain est dans un environnement tétraédrique, comme attendu pour un atome à quatre électrons de valence lié à quatre voisins (VSEPR AX_4). Une liaison simple covalente Sn-Sn est associée à la distance de 2,88 Å calculée à 0 GPa et à 0 K au niveau PBE. Au sein de cette structure, cette distance Sn-Sn diminue de façon exponentielle lorsque la pression augmente : 2,62 Å, 2,47 Å, 2,34 Å et 2,20 Å à 20, 50, 100 et 200 GPa, respectivement.

Nous avons donc ici une première indication structurale pour associer une séparation interatomique Sn-Sn avec une liaison simple Sn-Sn. Bien sûr, ce n'est pas aussi simple et direct comme lecture. Rappelons cette évidence : quand bien même une distance Sn-Sn est identique d'une phase à l'autre, 2,88 Å dans *F*-3*dm* à 0 GPa et *Im*-3*m* à 50 GPa, leur ordre de liaison est différent. En effet, l'atome d'étain est hyperconnecté à haute pression, auquel cas la densité électronique est délocalisée sur plusieurs centres, ici de nombre supérieur à quatre avec le même nombre d'électrons. C'est pourquoi nous calculons les indices de liaison par la méthode de Manz (DDEC6)[174–177] pour valider nos attributions « liaison simple, double, triple, voire délocalisée ». Nous montrons que cette approche « simpliste », Lewis et VSEPR, conduit à des interprétations « raisonnables » des propriétés géométriques et électroniques.

Pour les contacts N-N, nous considérons une liaison triple pour une séparation de 1,10 Å, une liaison double pour 1,25 Å et une liaison simple pour 1,45 Å à T = 0 K et à pression ambiante.

Sous pression, les distances N-N sont de 1,41 Å, 1,40 Å, 1,37 Å, 1,34 Å et 1,31 Å à 0, 10, 50 et 100 et 200 GPa, respectivement dans la phase covalente cubique gauche à haute

pression *cg*-N ($I2_13$, GE 199) au sein de laquelle des liaisons simples N-N sont proposées (voir Chapitre 4).

Finalement, calibrons les distances étain-azote en étudiant l'évolution de la distance moyenne Sn-N sous pression au sein du composé Sn_3N_4 (phase *Fd*-3*m*) où une liaison simple est traditionnellement évoquée (Figure 5.2). Elle varie de 2,17 Å à 1,86 Å dans la gamme de pression 0-200 GPa.

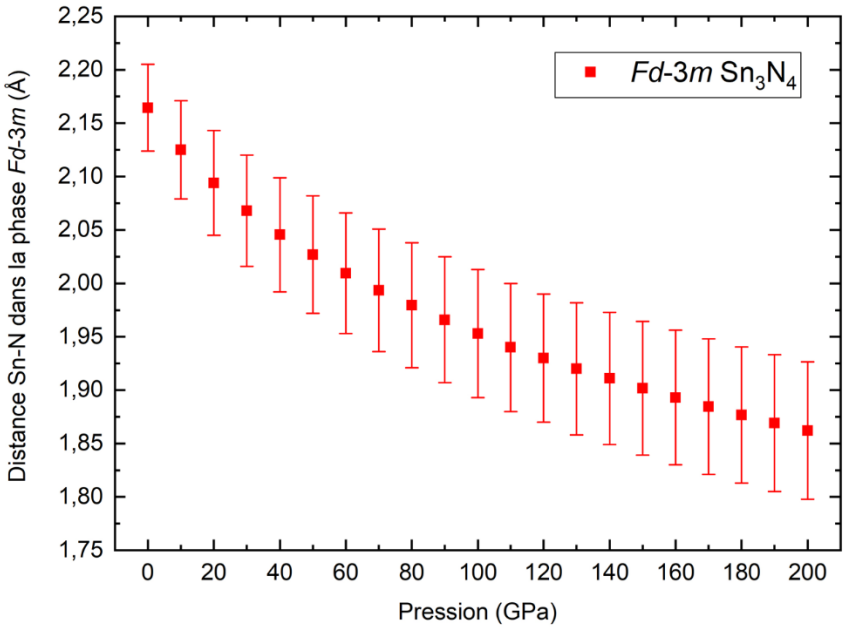


Figure 5.2 Évolution des distances moyennes Sn-N dans la phase *Fd*-3*m*. Les longueurs maximales et minimales de la liaison Sn-N sont indiquées.

L'énergie moyenne des électrons, mesure *ab-initio* de l'électronégativité des atomes proposée par Rahm, Ashcroft et Hoffmann[178] (appelée ensuite électronégativité RAH), est de 10,2 et 16,9 $eV.e^{-1}$ à 1 atm, pour l'étain et l'azote, respectivement. La différence d'électronégativité RAH, $\delta\chi = \Delta\chi_N - \Delta\chi_{Sn}$, est de 6,7 $eV.e^{-1}$ à 1 atm. Elle augmente à 8,3 $eV.e^{-1}$ et 8,6 $eV.e^{-1}$ à 100 et 200 GPa, respectivement. Ainsi, Sn donne plus facilement ses quatre électrons de valence pour remplir les niveaux vacants de l'atome N quand la pression augmente ; c.-à-d. la liaison devient plus polarisée quand la pression augmente.

Par conséquent, tout au long de la discussion à venir sur les propriétés structurales et électroniques des composés Sn_xN_y, l'hypothèse suivante est considérée : pour les phases Sn_xN_y, le transfert d'électrons se fait d'atomes d'étain électropositifs vers les réseaux polyazotés. Un

réseau N_y contient donc 4x+5y électrons de valence par unité formulaire. Notez que ce modèle ionique est un modèle simplifié de la liaison chimique, car des liaisons Sn-Sn pourraient exister, situation dans laquelle le transfert d'électrons de Sn vers N ne serait pas total.

Les rayons ioniques de Sn^{4+} et de N^{3-} sont de 0,69 Å et 1,46 Å, respectivement. Aussi, une liaison ionique Sn^{4+}-N^{3-} devrait être d'environ 2,15 Å à pression atmosphérique, puis décroître lorsque la pression augmente.

3 Détermination du diagramme de composition Sn_xN_y en fonction de la pression

Pour établir l'enveloppe convexe reliant les structures Sn_xN_y les plus basses en énergie, nous avons calculé leurs enthalpies de formation à T = 0 K et à la pression voulue (0, 20, 50, 100 et 200 GPa). Ces cinq enveloppes convexes sont présentées à la Figure 5.3. Chaque structure représentée sur ces diagrammes est un minimum local de leur surface d'énergie potentielle. À cette fin, les courbes de dispersion de phonons – spectre de phonons – ont été calculées pour chacune de ces structures.

Quand le composé est sur l'enveloppe convexe (signe plein), il est par définition thermodynamiquement stable. Dans de nombreuses études CSP, les auteurs ne considèrent que les compositions dont une phase se situe sur une enveloppe convexe. Néanmoins, nous avons choisi de sélectionner d'autres compositions (x:y) dès lors qu'une des phases est localisée dans une fenêtre d'énergie au-dessus de l'enveloppe convexe. Ce sont donc des composés métastables. Pourquoi ?

La chimie des nitrures montre que des composés métastables existent, donc qu'une grande barrière d'activation les protège d'une décomposition chimique à une température et une pression données[179]. Or, nous sommes particulièrement intéressés par les composés à haute teneur en azote pour les potentielles propriétés énergétiques, mais également pour étudier les critères d'émergence de motifs covalents polyazotés moléculaires, unidimensionnels, voire

bidimensionnels. Ces composés peuvent être métastables thermodynamiquement, comme les matériaux azotures et pentazolates (voir Chapitre 1). Cependant, vu que nos simulations génèrent des centaines de points stationnaires, et que certains sont potentiellement des minima locaux sur la PES, il est impératif d'établir une règle de sélection desdits points stationnaires du fait des moyens de calculs limités. Le temps humain est lui aussi limité…

Un composé métastable thermodynamiquement, selon les lois de la thermodynamique, est susceptible de se décomposer en deux compositions stables situées à gauche et à droite sur l'enveloppe convexe (voir Chapitre 2, section 4.5). L'énergie de décomposition E_d ou δH_{Hull}, est l'écart énergétique entre l'enthalpie de formation de la phase et le point d'énergie de l'enveloppe convexe à cette composition donnée.

Illustrons nos propos : à la pression de 20 GPa (Figure 5.3), la composition 1:20, $Sn(N_5)_4$ *P*-1, est métastable. Elle se décompose en N_2 cristal moléculaire à T = 0 K et pernitrure d'étain $SnN_{2(s)}$ *Pa*-3 selon la réaction :

$$Sn(N_5)_4 \rightarrow SnN_2 + 9N_2$$

À 40 GPa, cette composition $Sn(N_5)_4$ est stable thermodynamiquement, de symétrie *I*-4.

Ici, un critère de δH_{hull} = 150 meV/atome est fixé, paramètre utilisé lors de l'étude du système binaire barium – azote menée dans notre groupe de recherche[23]. Bien sûr, d'autres nitrures métastables pourraient se trouver au-dessus de cette limite arbitraire, mais l'exploration est évidemment limitée par l'effort énorme requis pour calculer les courbes de phonons pour chaque structure sélectionnée.

De plus, la modélisation est venue soutenir notre choix arbitraire de cette fenêtre d'énergie de la « synthèse probable » (*synthesizability*). Il a été montré par Ceder et ses collaborateurs[180] que 50 % et 90 % de tous les composés nitrures métastables caractérisés structuralement se trouvent dans une fenêtre d'énergie δH_{hull} de 67 et 190 meV/atome, respectivement. Aussi, notre critère arbitraire δH_{hull} = 150 meV/atome est raisonnable.

Donc, nous avons retenu toutes les compositions métastables dont au moins une phase Sn_xN_y se situe dans cette fenêtre d'énergie, soit quatre compositions (x,y) : 2:1, 3:2, 1:1 et 1:3.

Puis, nous recherchons pour chaque composition et à chaque pression la structure la plus basse en énergie en utilisant l'approche EA-DFT à composition fixe. Ainsi, notre approche méthodologique nous permet d'obtenir la structure la plus basse en énergie pour chaque composition, qu'elle soit sur l'enveloppe convexe (stable) ou au-dessus (métastable).

C'est ainsi que nous avons sélectionné onze compositions stables et métastables (Figure 5.3). Le groupe d'espace de chaque phase est indiqué sur le diagramme d'enveloppe convexe dès lors que cette structure est localisée pour la première fois dans l'ordre 0, 20, 50, 100 et 200 GPa.

Afin de construire notre diagramme composition-pression, nous avons étudié le domaine de stabilité thermodynamique de chaque composition en déterminant les courbes enthalpie-pression H(P) de chaque phase caractérisée et de chaque réaction de décomposition entre 0 et 200 GPa. L'analyse de ces courbes nous permet de déterminer les pressions de transition de phases d'une composition ainsi que le domaine de stabilité thermodynamique de ladite composition. Ces résultats sont résumés par le diagramme composition-pression présenté à la Figure 5.4

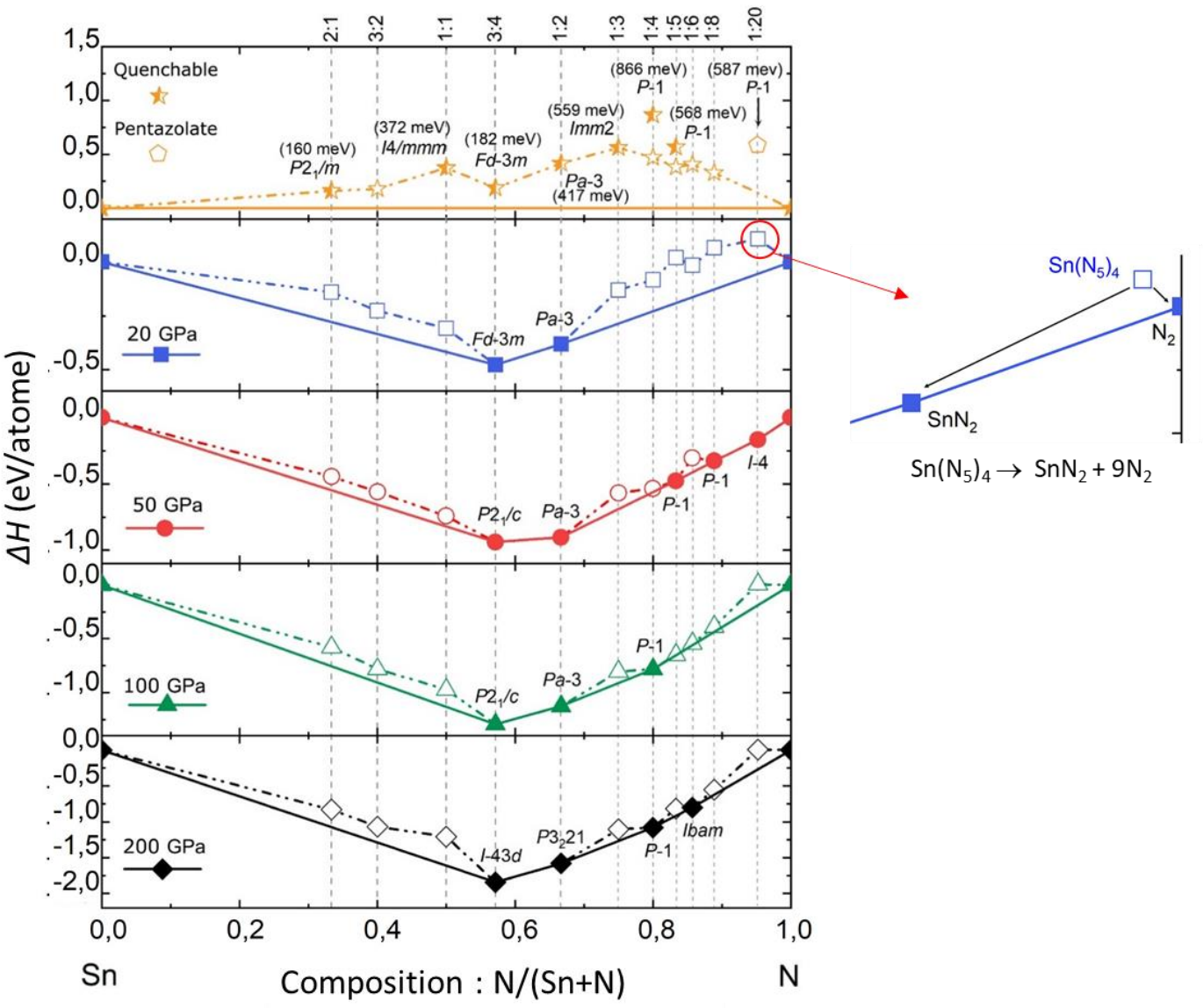


Figure 5.3 Diagrammes convexes du système Sn-N. Les symboles pleins indiquent des structures stables, les vides représentent les structures métastables. Le groupe d'espace est indiqué à chaque nouvelle phase. À pression atmosphérique (premier graphe), les étoiles à demi-remplies indiquent les phases *quenchable*s, les pentagones indiquent la phase pentazolate la plus stable. Une illustration de la décomposition de $Sn(N_5)_4$ est donnée.

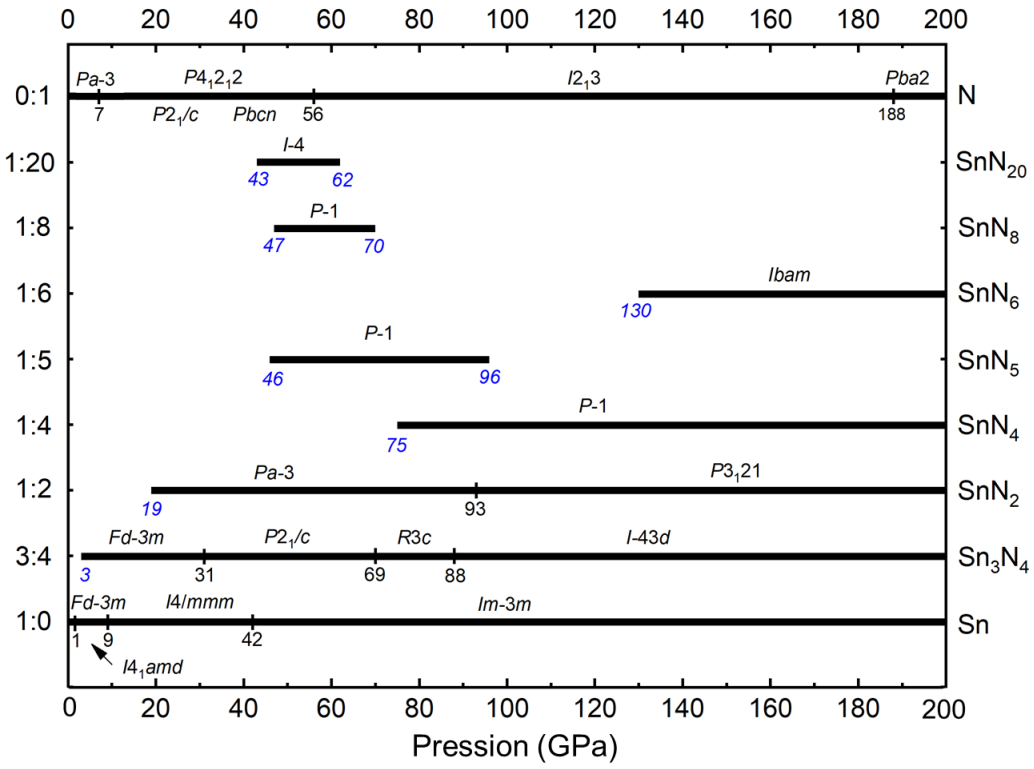


Figure 5.4 Diagramme de phase composition-pression du système Sn-N. La ligne pleine indique les phases thermodynamiquement stables. Les nombres en bleus correspondent aux bornes des domaines de stabilité, tandis que les nombres en noirs indiquent les pressions de transition de phase.

Les recherches USPEX ont localisé les deux compositions expérimentalement connues : Sn_3N_4 et SnN_2 dans la fenêtre d'énergie de viabilité. Par contre, ces deux compositions sont métastables à pression atmosphérique et T = 0 K. Elles se situent à δH_{hull} = 0,182 et 0,417 eV/atome, respectivement, ce qui correspond donc à une enthalpie de formation positive. La composition 3:4 devient stable thermodynamiquement dès 3 GPa, tandis que la composition SnN_2 est stable au-delà de 19 GPa et ceci jusqu'à 200 GPa.

Lorsque la pression augmente à 200 GPa, cinq stœchiométries thermodynamiquement stables supplémentaires apparaissent dans la partie riche en azote, à savoir SnN_4, SnN_5, SnN_6 SnN_8 et SnN_{20}. Leur plage de stabilité thermodynamique est plus réduite, surtout pour les compositions SnN_5, SnN_8 et SnN_{20}.

De 0 à 200 GPa, les enthalpies de formation pour toutes les stœchiométries se trouvant sur les enveloppes convexes deviennent de plus en plus négatives. Par exemple, l'enthalpie de formation ΔH_f de Sn_3N_4 est de +0,188, -0,481, -0,934, -1,164, et -1,288 eV/atome à 0, 20, 50,

80, et 100 GPa, respectivement. Ceci signifie que ces composés deviennent thermodynamiquement stables sous pression par rapport à la décomposition en leurs éléments Sn et N, conformément à la loi thermodynamique H = U+PV. En effet, les volumes spécifiques de chaque composé Sn_xN_y diminuent plus lentement que ceux de leurs éléments constitutifs (voir Figure 5.5 pour Sn_3N_4 = 3Sn + $2N_2$, évolution du volume en fonction de la pression, et Tableau 5.2).

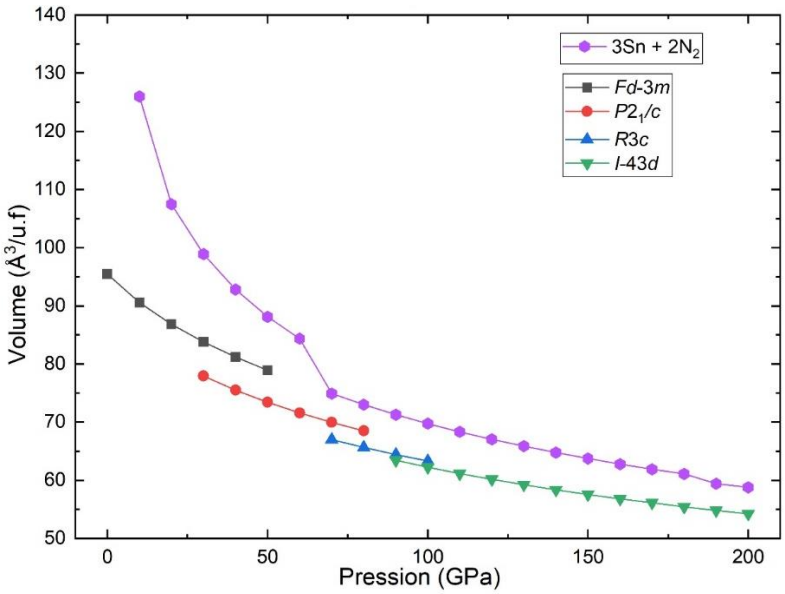


Figure 5.5 Évolution du volume théorique (calculés au niveau PBE) pour les phases *Fd*-3*m*, $P2_1/c$, *R*3*c* et *I*-43*d*, comparée à la somme des volumes 3Sn+$2N_2$.

Tableau 5.2 Evolution des volumes des composées Sn_3N_4 et des éléments constitutifs Sn et N sous pression.

	Phase	**Domaine de pression (GPa)**			
		10-30	30-70	70-90	90-200
Δvolume (Å³/GPa)	**Sn_3N_4**	-0,34	-0,20	-0,13	-0,08
	3Sn+$2N_2$	-1,35	-0,60	-0,18	-0,11

Comme le montre la Figure 5.4, seuls les composés caractérisés expérimentalement - Sn_3N_4 et le nitrure SnN_2 présentent une série de transitions de phase, tandis que les autres composés stables proposés cristallisent dans une phase unique dans leur domaine de stabilité respectif.

En résumé de cette étude, onze phases thermodynamiquement stables et sept compositions stables ont été identifiées. Leurs propriétés structurales et de liaison sont analysées dans la section suivante. Les structures métastables seront abordées par la suite.

4 Les phases Sn_xN_y

Des concepts simples mais adaptés, comme l'électronégativité, le concept de Zintl-Klemm, la règle de l'octet et les règles VSEPR, peuvent être utilisés pour faire le lien entre la stœchiométrie et la structure. Cependant, la pression extérieure contribue aux arrangements structuraux et à la stabilité énergétique, de sorte que de nouvelles règles pourraient être évoquées dans l'analyse des structures et des liaisons. Par conséquent, une exploration approfondie des propriétés électroniques des composés Sn_xN_y est nécessaire. L'étude des structures peut être menée en analysant les structures de bandes calculées, les DOS, les COHP, les tracés ELF, la densité de charge et les charges de Bader, ainsi que par une approche orbitale moléculaire/cristalline (voir Chapitre 3).

4.1 Les composés Sn_3N_4

4.1.1 Les phases sous pression

Les composés à l'état solide E_3N_4 avec E = éléments du groupe 14 (C[181], Si[182], Ge[183], Sn[162,163]) sont des cas classiques d'un composé dans lequel les ions suivent la règle de l'octet, E^{4+} - N^{3-}, et par conséquent, la stœchiométrie 3:4 répond à l'ajustement des charges au sein d'un sel.

Dans des conditions standards, le nitrure d'étain, Sn_3N_4, est connu pour être un matériau semi-conducteur métastable qui adopte une structure spinelle *Fd*-3*m* (GE 227, Z = 8)[162]. Les recherches EA-DFT ont permis de retrouver cette phase spinelle comme structure de l'état fondamental. Ce résultat valide notre méthodologie AE-DFT.

De plus, son enthalpie de formation est positive, +0,188 eV/atome (P = 1 atm; T = 0 K) et donne une idée de la fenêtre d'enthalpie de formation des composés synthétisables possibles à notre niveau de calcul. La phase spinelle devient thermodynamiquement stable au-delà de 3 GPa (0 K).

Les calculs EA-DFT ont permis de localiser quatre phases stables différentes dans l'intervalle de pression 0-200 GPa. Les courbes H(P) des phases Sn_3N_4 sont données à la Figure 5.6 aux niveaux PBE et SCAN. A partir de ces résultats, la séquence des transitions de phase est établie. Elle est donnée ci-dessous et en bleu sont indiquées les pressions de transition en GPa :

$$\text{Spinelle } Fd\text{-}3m \xrightarrow{31} P2_1/c \xrightarrow{69} R3c \xrightarrow{88} I\text{-}43d$$

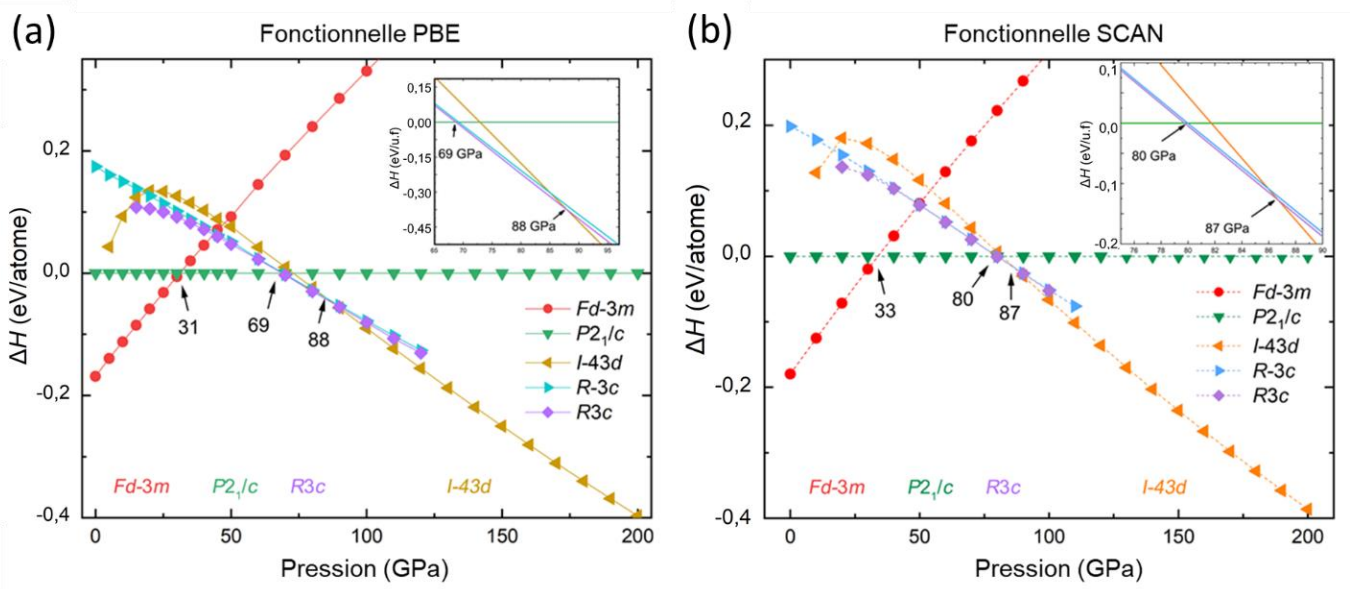


Figure 5.6 Évolution des enthalpies relatives des différentes phases de Sn_3N_4 en fonction de la pression. Calculs (a) PBE et (b) SCAN.

4.1.2 Comparaison avec les données de la littérature

Les résultats obtenus sont en accord avec une étude expérimentale et théorique récente de Kearney et coll.[162]. Ces auteurs ont utilisé une méthode CSP implémentée dans le code AIRSS présentée au chapitre 2, section 3.1.

Le Tableau 5.3 liste les paramètres structuraux des deux phases expérimentales de Sn_3N_4 tandis qu'au Tableau 5.4 sont listés les paramètres de calculs DFT utilisés par Kearney et coll. et nous.

Tableau 5.3 Paramètres théoriques et expérimentaux des phases *Fd*-3*m* et $P2_1/c$ de Sn_3N_4 (distances en Å, angles en °, pression en GPa).

Phase		**Nos travaux**	**Résultats de Kearney et coll.**[162]
Fd*-3*m	**Pression**	0	0
	Z	8	8
	Paramètres de maille	a=b=c=9,141 α=β=γ=90,0	a=b=c=9,037 α=β=γ=90,0
	Coordonnées atomiques	Sn (0,000, 0,000, 0,000), (0,375, 0,375, 0,375) ; N (0,241, 0,241, 0,241)	Sn (0,000, 0,000, 0,000), (0,375, 0,375, 0,375) ; N (0,241, 0,241, 0,241)
P*2$_1$/*c	**Pression**	56	56
	Z	2	2
	Paramètres de maille	a=2,976, b=9,711, c=6,599 α=γ=90,0, β=49,1	a=3,002, b=9,6970, c=6,635 α=γ=90,0, β=48,5
	Coordonnées atomiques	Sn (0,221, 0,348, -0,469), (0,000, 0,000, 0,500) ; N (-0,315, -0,313, 0,189), (0,061, 0,052, -0,215)	Sn (0,220, 0,348, -0,468), (0,000, 0,000, 0,500) ; N (-0,311, -0,312, 0,188), (0,061, 0,052, -0,215)

Tableau 5.4 Paramètres de calcul pour les phases Sn_3N_4.

	Nos travaux		**Résultats de Kearney et coll.**[162]
Fonctionnelle	PBE	SCAN	PBE0 hybride
Échange-corrélation	GGA	Meta-GGA	GGA
Pseudopotentiel	PAW	PAW	PAW
Énergie de coupure	600 eV	600 eV	950 eV
Points K	$2\pi \times 0.03$ Å^{-1}	$2\pi \times 0.03$ Å^{-1}	4 × 4 × 4
Procédure pour calculer les courbes H(P)	ISIF=3	ISIF=3	ND
Code DFT	VASP	VASP	VASP

Les deux phases expérimentales, *Fd*-3*m et* P2_1/c, ont été prédites par USPEX. Les données structurales des deux phases obtenues au niveau PBE sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Qu'en est-il des autres phases hautes pressions ?

Kearney et coll. ont proposé une phase cubique *R*-3*c* alors que la recherche EA-DFT a localisé une structure *R*3*c* (perte de la centrosymétrie). Nos deux approches aboutissent à la même phase *I*-43*d* à haute pression. La différence structurale majeure entre ces deux phases cubique *R*-3*c* et *R*3*c* est relative à la géométrie des polyèdres de coordination NSn_6 (voir Figure 5.7). Dans la phase *R*3*c*, les octaèdres NSn_6 sont légèrement déformés, tandis qu'ils sont parfaitement réguliers dans la phase *R*-3*c*.

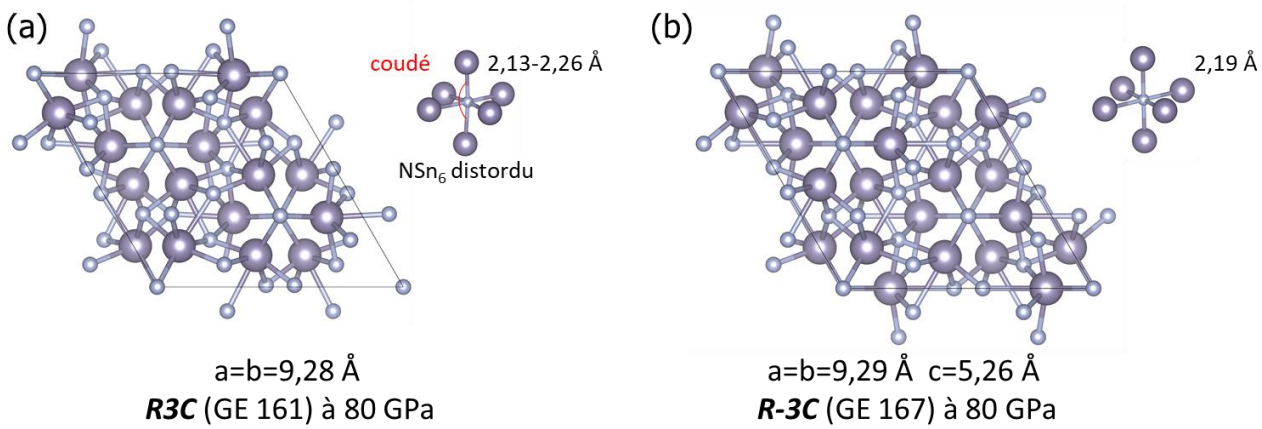


Figure 5.7 Structure cristalline de la phase (a) *R*3*c* et (b) *R*-3*c*. La différence entre les deux phases est illustrée par les polyèdres NSn_6.

À la Figure 5.8 sont reportés les spectres de phonon de ces deux points stationnaires au niveau de calcul PBE et à 80 GPa et T = 0 K. Leur analyse aboutit aux résultats suivants :

- Le point stationnaire *R*3*c* est un minimum local.
- La présence de fréquences imaginaires indique que la phase *R*-3*c* n'est pas un minimum local. Les déplacements associés à ces modes imaginaires sont liés à la distorsion de la sphère de coordination Sn (perte de la symétrie de roto-inversion).

Ce constat établi, en désaccord avec les résultats Kearney et coll., nous a incité à employer une seconde approche de calcul DFT. L'optimisation des structures cristallines *R*-3*c* et *R*3*c* et les calculs de phonons ont été réalisés par l'emploi de la fonctionnelle méta-GGA SCAN. Les courbes de dispersion des phonons sont reportées à la Figure 5.8. Le constat est analogue : alors que *R*3*c* est un minimum local, *R*-3*c* ne l'est pas.

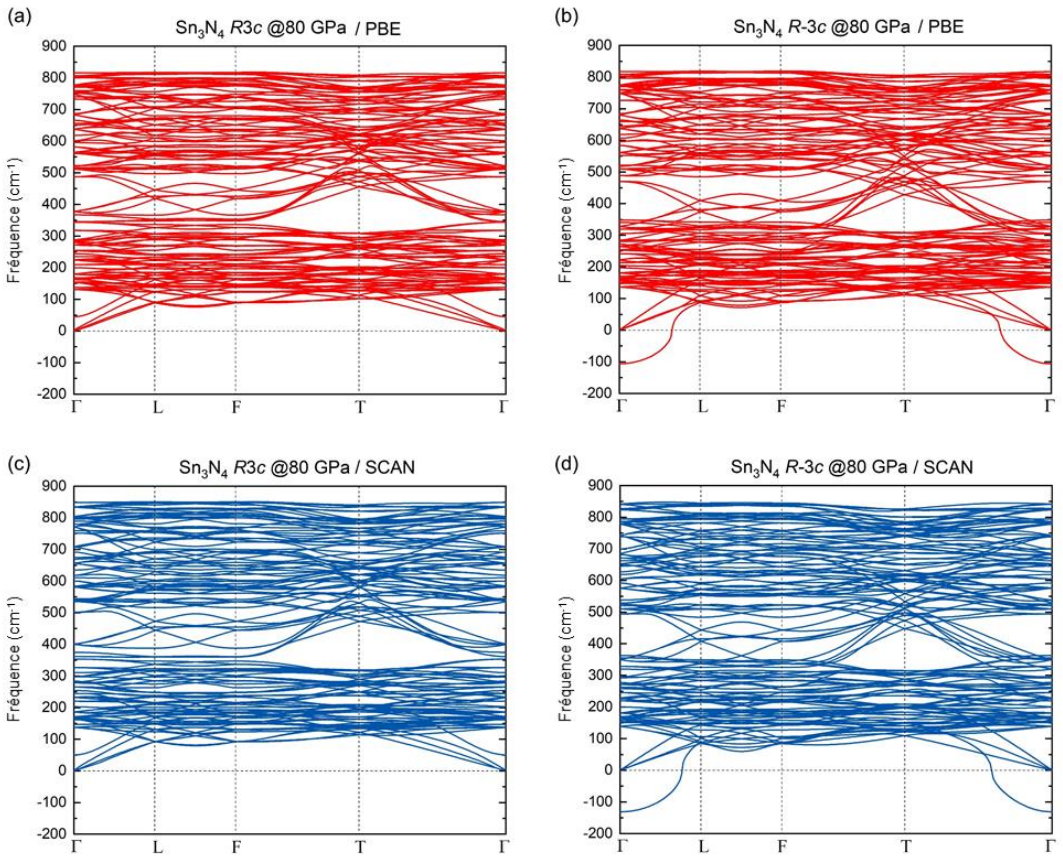


Figure 5.8 (a)(c) Courbes de dispersion des phonons de la phase *R*3*c* Sn_3N_4 en PBE (rouge) et en SCAN (bleu). (b)(d) Courbes de dispersion des phonons de la phase *R*-3*c* Sn_3N_4 phase en PBE (rouge) en SCAN (bleu).

De plus, la phase *R*3*c* est toujours plus stable que la phase *R*-3*c* dans l'intervalle de pression 0-120 GPa et ceci aux deux niveaux de calcul DFT PBE et SCAN (voir les courbes H(P) à la Figure 5.6). La différence d'énergie entre ces deux structures est très faible, résultat attendu à la vue de l'amplitude des phonons imaginaires (< -100 cm^{-1}) : 1 meV/atome (PBE) et 2 meV/atome (SCAN). Vu le degré de précision de nos calculs (1 meV/atome), les approximations mises en œuvre *e.g.* approximation harmonique, l'absence de prise en compte de la température, il est impossible de conclure avec sérénité… Et, disons-le, l'essentiel de la chimie structurale est bel et bien très semblable dans ces deux phases cristallines.

Par la suite, nous discuterons de la phase *R*3*c* de Sn_3N_4, obtenue aux niveaux PBE et SCAN.

4.1.3 Les propriétés cristallines et électroniques des phases Sn_3N_4

Commençons par la description des différentes structures cristallines de Sn_3N_4.

- **Sn_3N_4 *Fd*-3*m***

La phase Sn_3N_4 à pression atmosphérique cristallise dans le système cubique et son groupe d'espace est *Fd*-3*m* (GE 227, Z = 8). Elle est plus connue sous le nom de spinelle (Figure 5.9). Les atomes d'étain présentent deux environnements différents, des tétraèdres SnN_4 et des octaèdres SnN_6 avec un ratio 1:2 (Figure 5.9). A 0 GPa, les distances Sn-N sont de 2,12 Å au sein des tétraèdres SnN_4 et de 2,20 Å au sein des octaèdres SnN_6. Tous les atomes d'azote sont tétraconnectés.

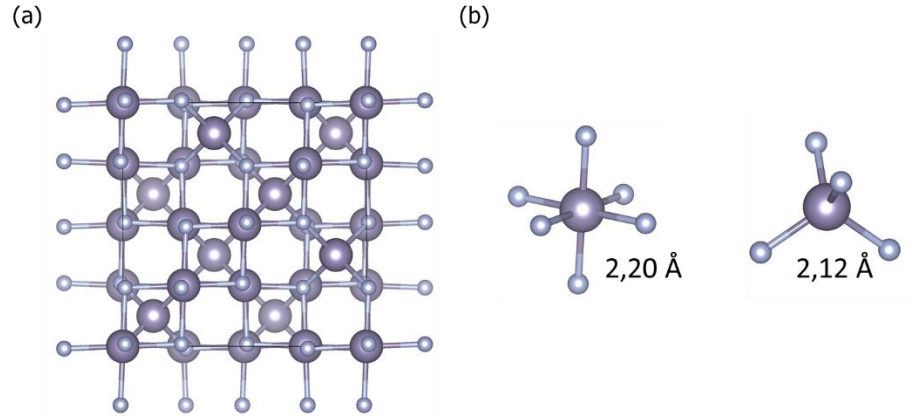


Figure 5.9 Structure cristalline de la phase spinelle *Fd*-3*m* de Sn_3N_4. Les environnements atomiques de Sn sont représentés.

- **Sn_3N_4 *P*2_1/*c***

Au-dessus de P = 31 GPa, une transition de phase est calculée. Sn_3N_4 cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace *P*2_1/*c* (GE 14, Z = 2), où les atomes d'étain sont tous en environnement octaédrique (SnN_6). Les atomes d'azote présentent deux nombres de coordination, cinq (site pyramidal à base carrée) et quatre (site pseudo-tétraédrique) (Figure 5.10). Les distances interatomiques Sn-N sont situées entre 2,04 et 2,22 Å à 50 GPa.

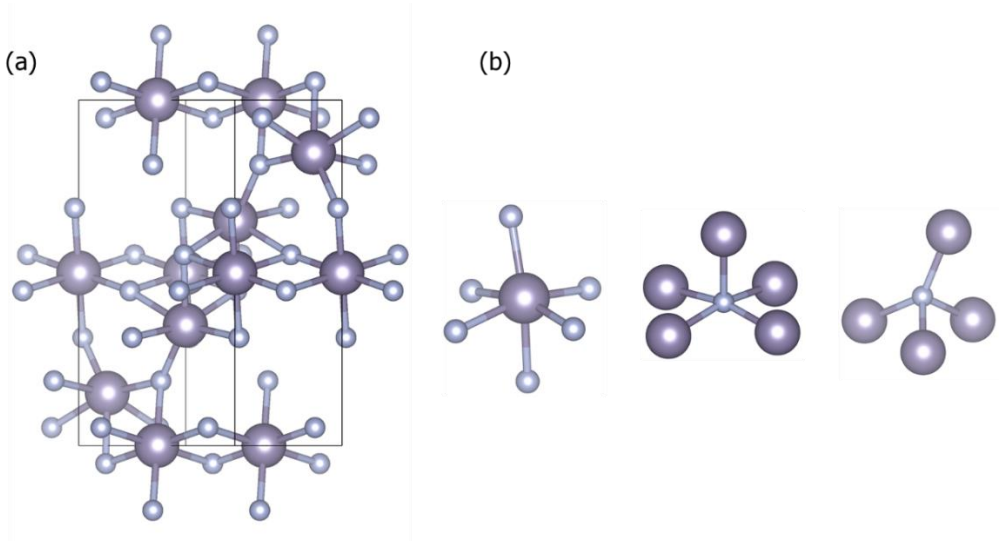


Figure 5.10 Structure cristalline de la phase Sn_3N_4 $P2_1/c$ à 50 GPa. Les environnements atomiques de Sn et N sont représentés.

- **Sn_3N_4 *R*3*c***

Entre 69 et 88 GPa, c'est la phase *R*3*c* (GE 161, Z = 6) qui devient la plus stable pour la composition Sn_3N_4. Sa structure cristalline est présentée à la Figure 5.11. Cette fois, l'atome de l'étain est hexaconnecté et heptaconnecté avec des distances Sn-N allant de 2,02 à 2,36 Å à 80 GPa.

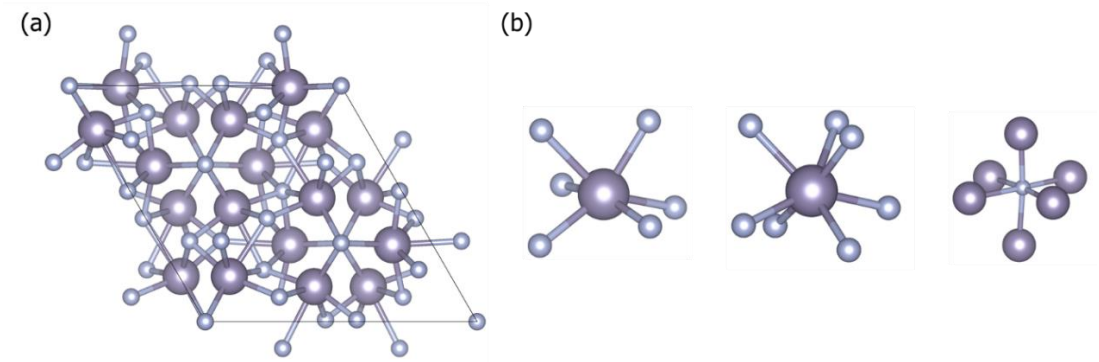


Figure 5.11 Structure cristalline de la phase Sn_3N_4 *R*3*c* à 80 GPa. Les environnements atomiques de Sn et N sont représentés.

- **Sn_3N_4 *I*-43*d***

A haute pression (> 86 GPa), Sn_3N_4 cristallise dans un réseau cubique de groupe d'espace *I*-43*d* (GE 220, Z = 4). La Figure 5.12 présente sa structure cristalline. Le nombre de coordination continue à augmenter pour l'étain, ici chaque atome Sn est entouré de huit atomes d'azote. Les distances Sn-N sont calculées à 2,05 Å et 2,32 Å à 100 GPa.

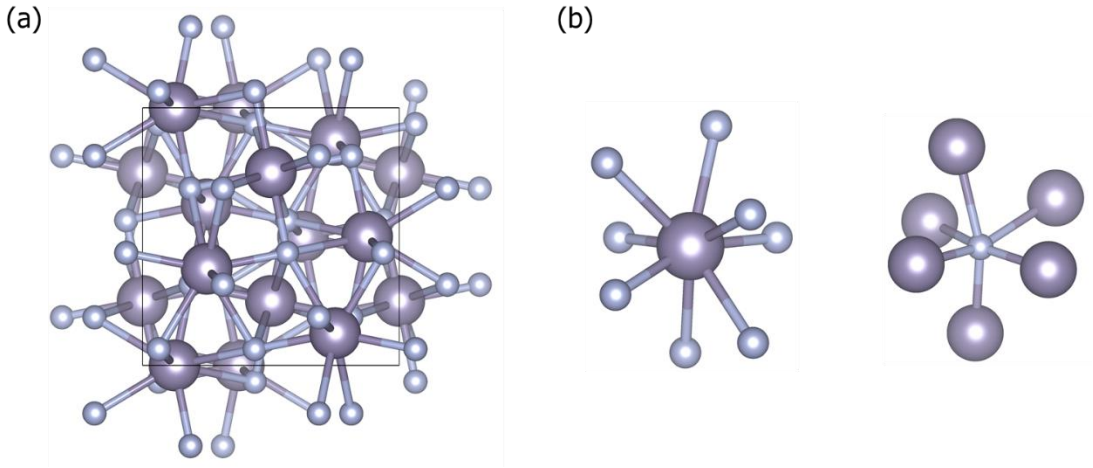


Figure 5.12 (a) Structure cristalline de la phase Sn_3N_4 *I*4-3*d* à 100 GPa. (b) Les environnements atomiques de Sn et N sont représentés.

Passons à l'analyse des propriétés électroniques des phases Sn_3N_4.

Les charges de Bader de Sn et N ont été calculées pour chacune des quatre phases cristallines et ceci entre 0 et 200 GPa. Elles sont reportées à la Figure 5.13. Quel que soit l'arrangement structural, l'évolution des charges est semblable et attendue : lorsque la pression augmente, la charge du cation augmente (+1,9 à +2,1) tandis que la charge de l'anion diminue (-1,4 à -1,6 environ).

Le caractère ionique de la liaison Sn-N varie avec la pression : ces liaisons deviennent de plus en plus polarisées.

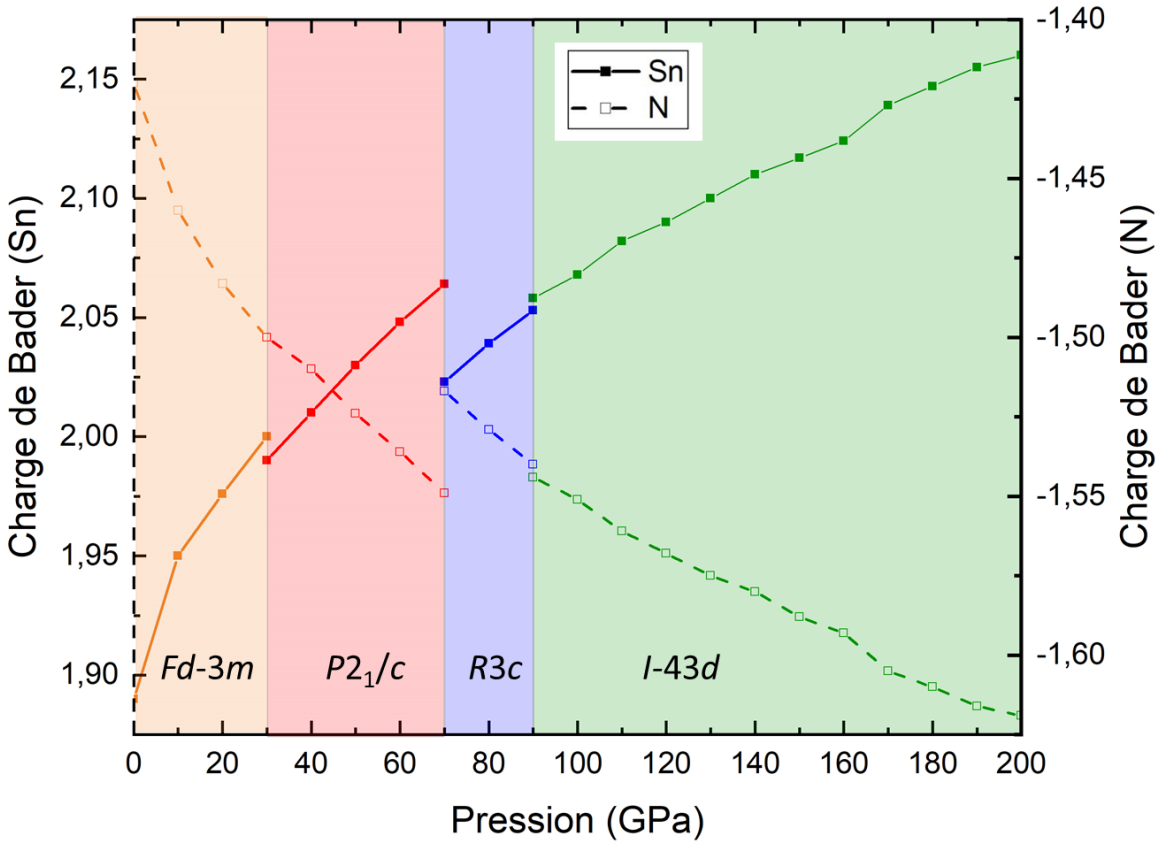
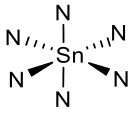
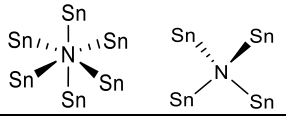
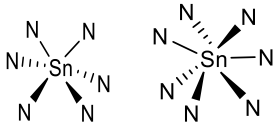
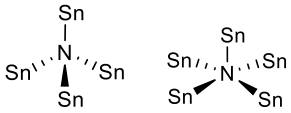
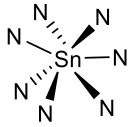
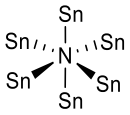
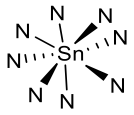
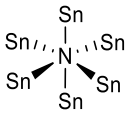


Figure 5.13 Evolution des charges de Bader des phases Sn_3N_4 dans leur domaine de stabilité. En trait plein les valeurs de Sn, en tiret ceux de N (calculées en PBE).

Dès lors que le transfert de charge entre les deux hétéroatomes Sn/N de Sn_3N_4, augmente, les rayons ioniques varient. Aussi, on s'attend à ce que l'arrangement local de chaque ion soit modifié pour minimiser les interactions répulsives anion-anion (réciproquement cation-cation). En d'autres termes, plus l'ion aura une charge importante, plus le polyèdre de coordination aura un nombre de sommets élevé.

Ce phénomène a été traduit par Linus Pauling dès 1929[76] sous la forme d'une règle qui établit une corrélation entre le rapport des rayons ioniques et le nombre de coordination des ions : plus le rapport r+/r- augmente, plus le nombre de coordination augmente. Cette première règle de Pauling est respectée dans la famille des structures cristallines sous pression. De 1 atm à 200 GPa, le nombre de coordination Sn passe de 4 à 8 tandis que celui de N varie de 4 à 6. Différents polyèdres de coordination sont identifiés et listés dans le Tableau 5.5 :

Tableau 5.5 Environnements atomiques observés dans les phases Sn_3N_4 entre 0 et 200 GPa.

Sn_3N_4 [a]	Polyèdres SnN	Polyèdres NSn
***Fd*-3*m* [0-31 GPa][b]**		
***P*2$_1$*c* [31-69 GPa]**		
***R*3*c* [69-88GPa]**		
***I*-43*d* [>88 GPa]**		

[a]Structures optimisées au niveau PBE. [b]Domaine de stabilité thermodynamique, pression en GPa.

Les DOS associées (calculées au niveau PBE et en HSE06) pour les phases Sn_3N_4 sont données à la Figure 5.14. Toutes les phases présentent un gap énergétique entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC).

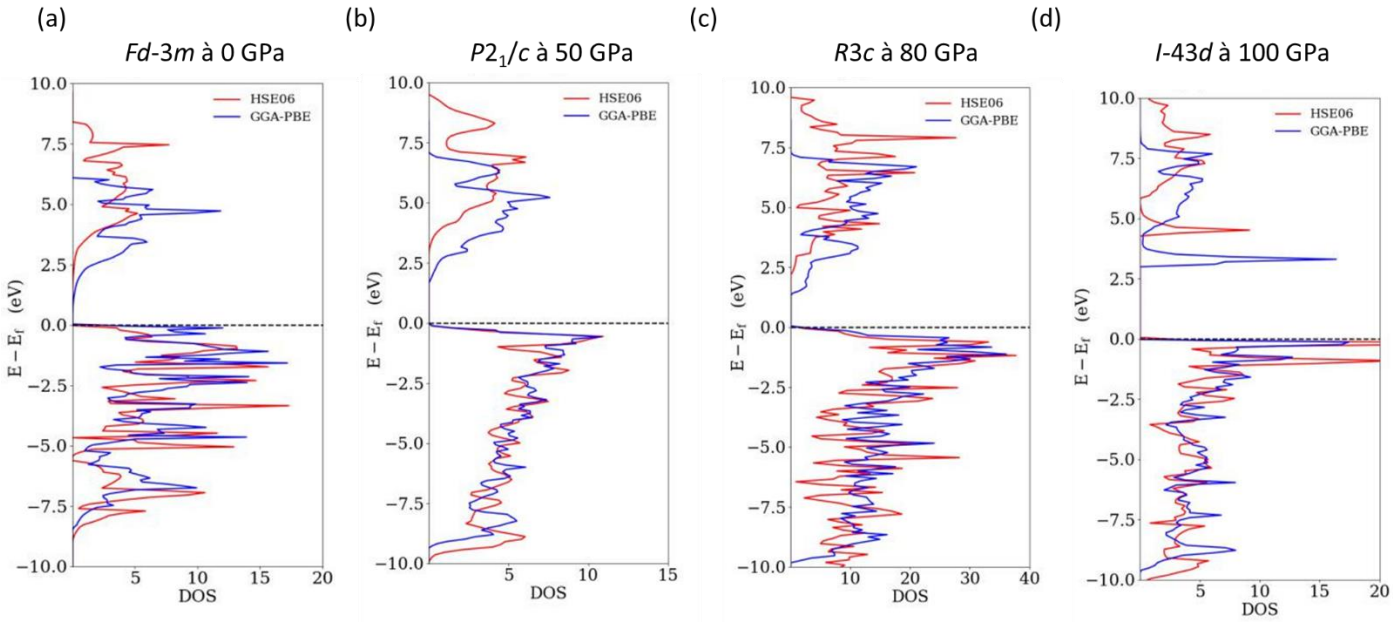


Figure 5.14 Projections des DOS des phases Sn_3N_4. (a) *Fd*-3*m* à 0 GPa. (b) *P*2$_1$/c à 50 GPa. (c) *R*3*c* à 80 GPa. (d) *I*-43*d* à 100 GPa.

4.1.4 L'effet PIEGI dans les phases Sn_3N_4 : « *Pressure-Induced Energy Gap Increase* »

Il a été observé expérimentalement que l'écart d'énergie – gap – entre la bande de valence et la bande de conduction augmentait dans la famille Sn_3N_4 sous l'effet de la pression[162]. L'augmentation du gap optique provoque un décalage du spectre d'absorption vers des fréquences plus petites : on parle d'ici d'un effet hypsochrome.

Sn_3N_4 présente une augmentation du gap induit par la pression (PIEGI pour *Pressure-Induced Energy Gap Increase*), en accord avec les résultats expérimentaux. Les résultats des calculs au niveau PBE et HSE06 sont présentés à la Figure 5.15.

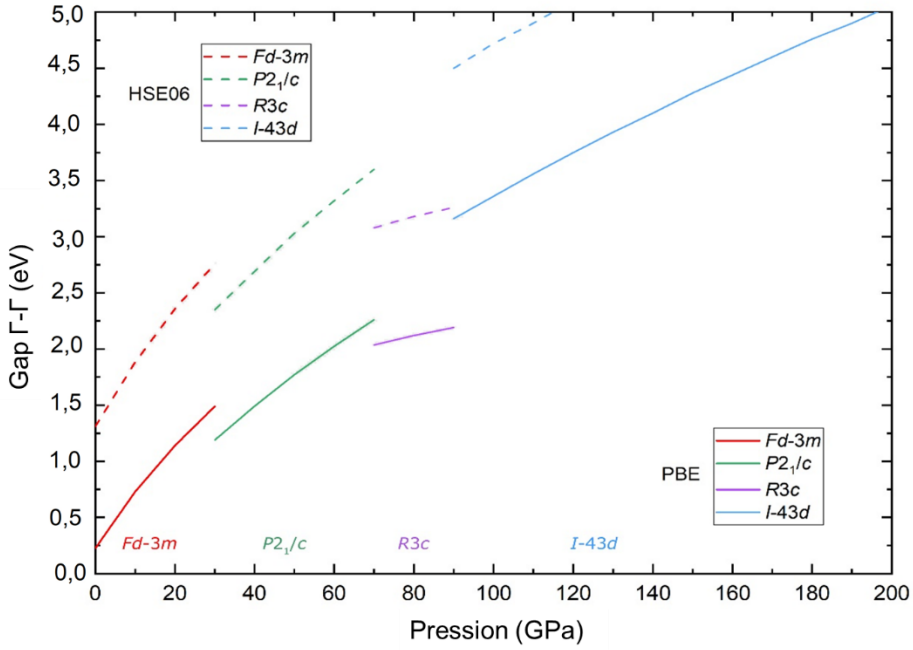


Figure 5.15 Évolution du gap optique (en eV) des phases Sn_3N_4 calculé en PBE (trait plein) et en HSE06 (trait pointillé).

Ce phénomène est inhabituel dans les matériaux sous pression. Il est attendu que le gap diminue lorsque la matière se condense et que la séquence isolant – semi-conducteur – métal soit observée lorsque la pression augmente. Encore faut-il que les liaisons chimiques soient à caractère covalent faiblement polarisé, autorisant des recouvrements orbitalaires conséquents, et, par conséquent, une délocalisation des électrons de plus en plus importante quand la pression augmente. Ce n'est pas la situation rencontrée pour Sn_3N_4 sous pression : les liaisons sont polarisables et fortement polarisées dès lors que la pression est élevée.

Kearney et coll. ont suggéré une explication – non détaillée et elliptique – à ce phénomène : plus la liaison Sn-N est polarisée, plus le gap optique est grand[162].

Il nous a donc paru intéressant de creuser cette question de l'augmentation du gap selon la pression dans Sn_3N_4 en analysant les paramètres structuraux locaux, essentiellement les longueurs de liaisons Sn-N.

Notre hypothèse est qu'il n'y a qu'une autre condition – non corrélée à la polarisation de la liaison A-B – qui doit être satisfaite pour observer cette augmentation du gap lorsque la pression augmente. Notons que notre hypothèse n'est démontrée que pour la famille Sn_3N_4, néanmoins elle pourrait être transférable à d'autres composés, objet d'une étude en cours dans notre groupe.

Nous identifions les orbitales atomiques qui composent majoritairement les fonctions d'ondes cristallines dans la région de Fermi, pour chacune des quatre structures de Sn_3N_4.

Pour chaque structure, le bas de la bande de conduction vacante (CBM) est principalement de caractère 5s de l'étain tandis que le haut de la bande de valence occupée (VBM) est principalement de caractère 2p de l'azote (voir DOS à la Figure 5.16).

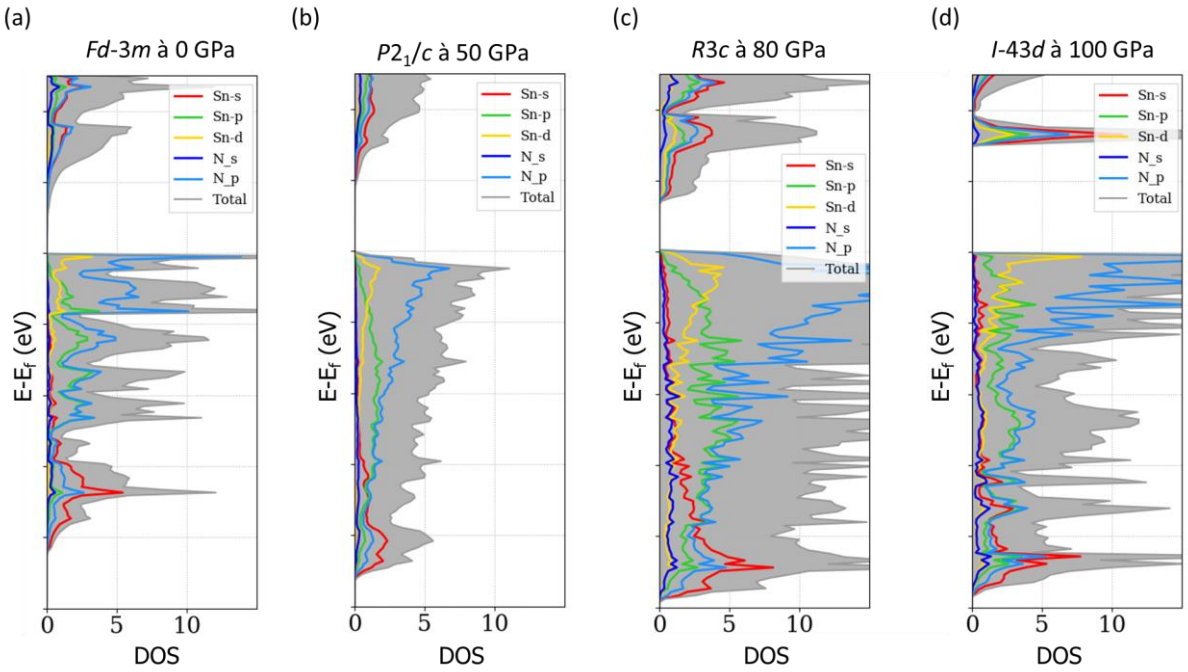


Figure 5.16 Projections des DOS des phases Sn_3N_4 calculées en PBE.

Par souci de clarté, nous focaliserons notre analyse orbitalaire sur la phase spinelle *Fd*-3*m* où l'atome d'étain est en environnement tétraédrique.

Cette structure présente deux longueurs de liaison Sn-N différentes du fait que deux positions cristallographiques sont définies pour les atomes de Sn. Une alternance de liaisons « courtes » et « longues » existe, nommée BLA de l'acronyme anglais *bond length alternation* utilisé lors de l'étude théorique de polymères tels que le polyacétylène. La différence de longueurs de liaison Sn-N augmente de 0,08 Å à 0,11 Å sous pression (voir Figure 5.17). Clairement, BLA est corrélé au gap (voir Figure 5.17). Ceci est également vrai pour les phases $P2_1/c$ et $R3c$, ce qui suggère que l'alternance et l'augmentation du gap sont liées.

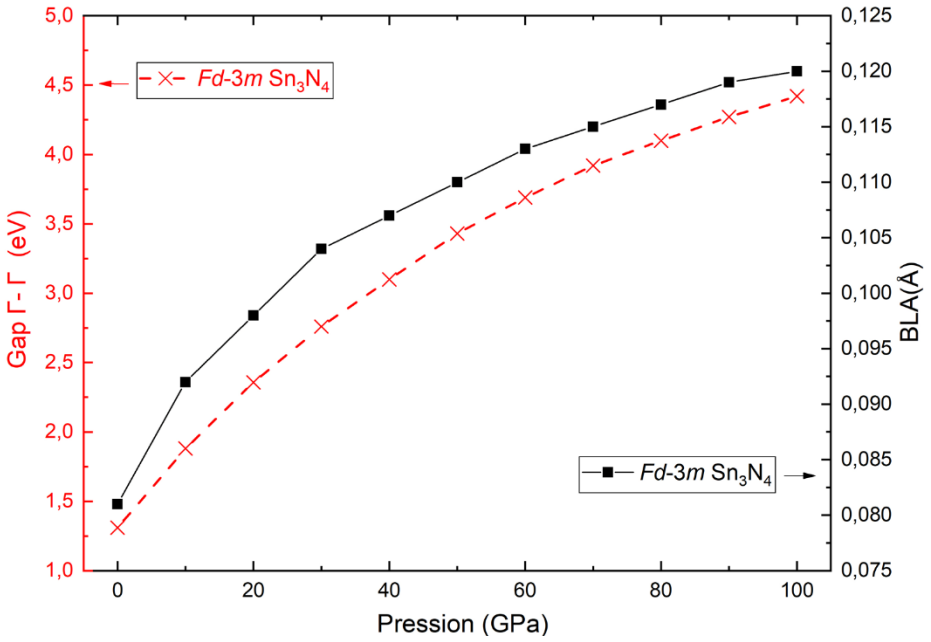


Figure 5.17 Evolution du gap (en rouge) et de la BLA (en noir) en fonction de la pression dans la phase Sn_3N_4 *Fd*-3*m*.

Nous nous appuierons sur un modèle orbitalaire très simple pour expliquer cette corrélation BLA-GAP. Cette approche « minimaliste » s'appuie sur le cas d'école popularisé par Roald Hoffmann et d'autres pour aborder la dimérisation dans le polyacétylène et l'ouverture du gap[184].

La chaîne linéaire infinie SnN est choisie avec pour maille élémentaire le motif diatomique Sn-N. Le long de la chaîne, les distances Sn-N sont ici équivalentes (modèle

régulier). Nous considérons deux orbitales σ par motif de répétition : l'orbitale 5s(Sn) et l'orbitale 2p(N) avec ε(2p(N)) < ε(5s(Sn).

L'interaction orbitalaire entre ces deux orbitales atomiques conduit à une orbitale moléculaire (OM) liante – principalement de caractère 2p(N) – et une OM antiliante – principalement de caractère 5s(Sn). Elles sont représentées à la Figure 5.18.

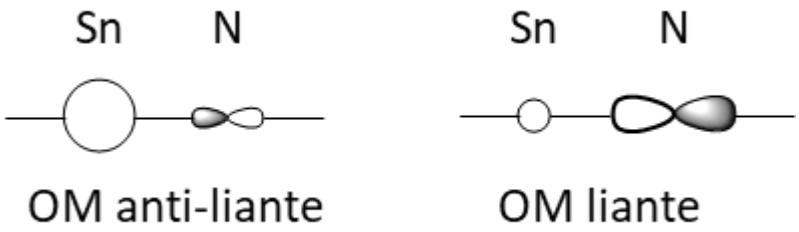


Figure 5.18 Représentations des OM résultantes de l'interaction Sn-N.

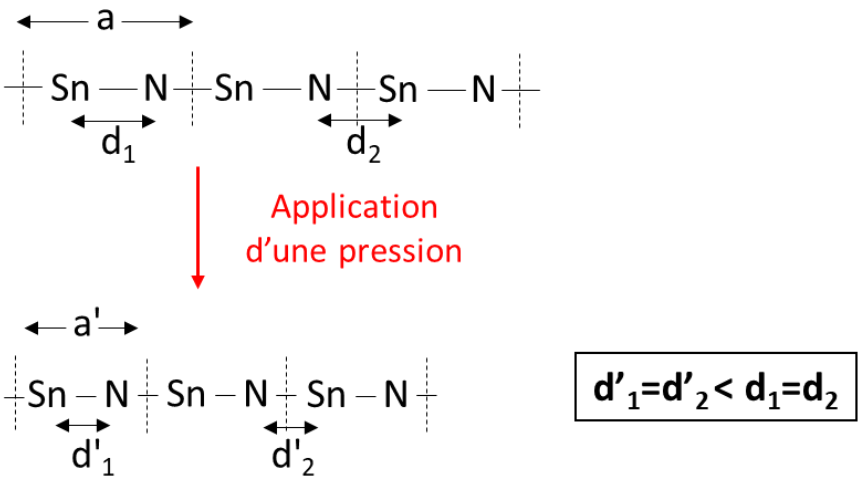
A partir de ces deux orbitales moléculaires, on dérive les orbitales de Bloch associées de la chaîne régulière -$(SnN)_x$-. Elles sont représentées au point Gamma à la Figure 5.19.

L'application d'une pression au composé modèle conduit à une contraction des liaisons Sn-N (le paramètre a diminue). Si cette réduction est homogène, une chaîne régulière est attendue avec des longueurs de liaison Sn-N identiques.

Aussi, une déstabilisation des bandes BV et BC est attendue au point Γ (voir la Figure 5.19). En effet, le recouvrement des orbitales atomiques devrait augmenter, ce qui augmentera les interactions en phase et en opposition de phase entre les OA. Étant donné que la déstabilisation résultante d'une interaction antiliante entre deux OA est toujours plus forte que la stabilisation associée à une interaction liante (prise en compte du recouvrement orbitalaire), une augmentation de l'énergie des bandes BV et BC est attendue. Par conséquent, le gap E_g devrait être faiblement perturbé. De plus, la chaîne régulière Sn-N contractée devrait être déstabilisée énergétiquement.

Dans cette situation d'instabilité électronique, la densité électronique peut se réorganiser sous l'effet d'une perturbation géométrique. Un mode de distorsion rencontré dans ces chaînes régulières est la création d'une alternance des longueurs Sn-N au sein de la maille de répétition, la relaxation géométrique BLA. Cette distorsion structurale est illustrée dans la Figure 5.20 :

(a)



(b)

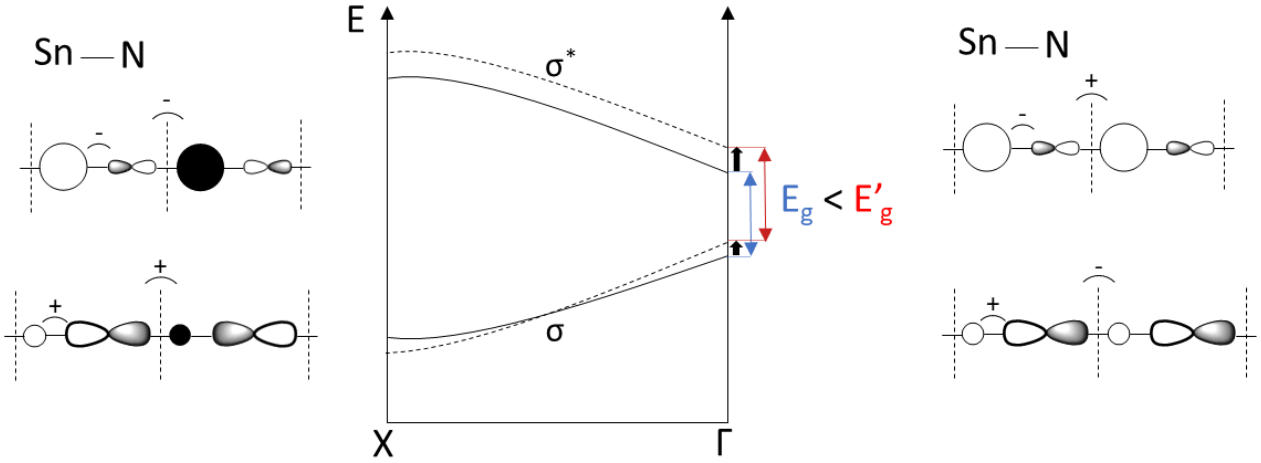


Figure 5.19 Modèle PIEGI. Chaîne Sn-N régulière. L'application d'une pression conduit à la diminution du vecteur de répétition. (b) Diagrammes de bandes de Sn-N où les deux orbitales de Bloch sont représentées aux point X (gauche) et Γ (droite). La déstabilisation énergétique des CBM et VBM est indiquée par des flèches noires.

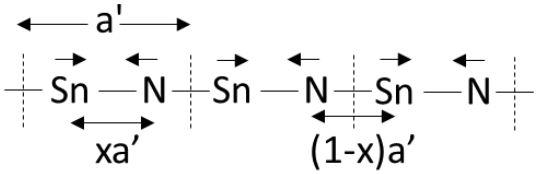


Figure 5.20 Illustration de la création de l'alternance des longueurs Sn-N sous l'effet de la pression : phénomène BLA.

Partons des fonctions de Bloch présentées à la Figure 5.21 : l'alternance de liaisons courtes et longues conduit à une stabilisation de la bande de valence au point Γ du fait de l'augmentation de l'interaction en phase. Cette relaxation « intra-maille » tend à s'opposer à la déstabilisation induite par la diminution du vecteur de répétition a, ou en d'autres termes, par la diminution du volume sous l'effet de la pression.

À l'opposé, la bande de conduction au point Γ présente un recouvrement antiliant où la longueur de liaison diminue et un recouvrement liant où la longueur de liaison augmente. Ainsi, l'énergie au point Γ de cette bande augmente.

Nous concluons qu'une augmentation du gap E_g est attendue au point Γ : c'est ce que nous observons sur la base de nos calculs eHT pour ce modèle de chaîne infinie linéaire Sn-N.

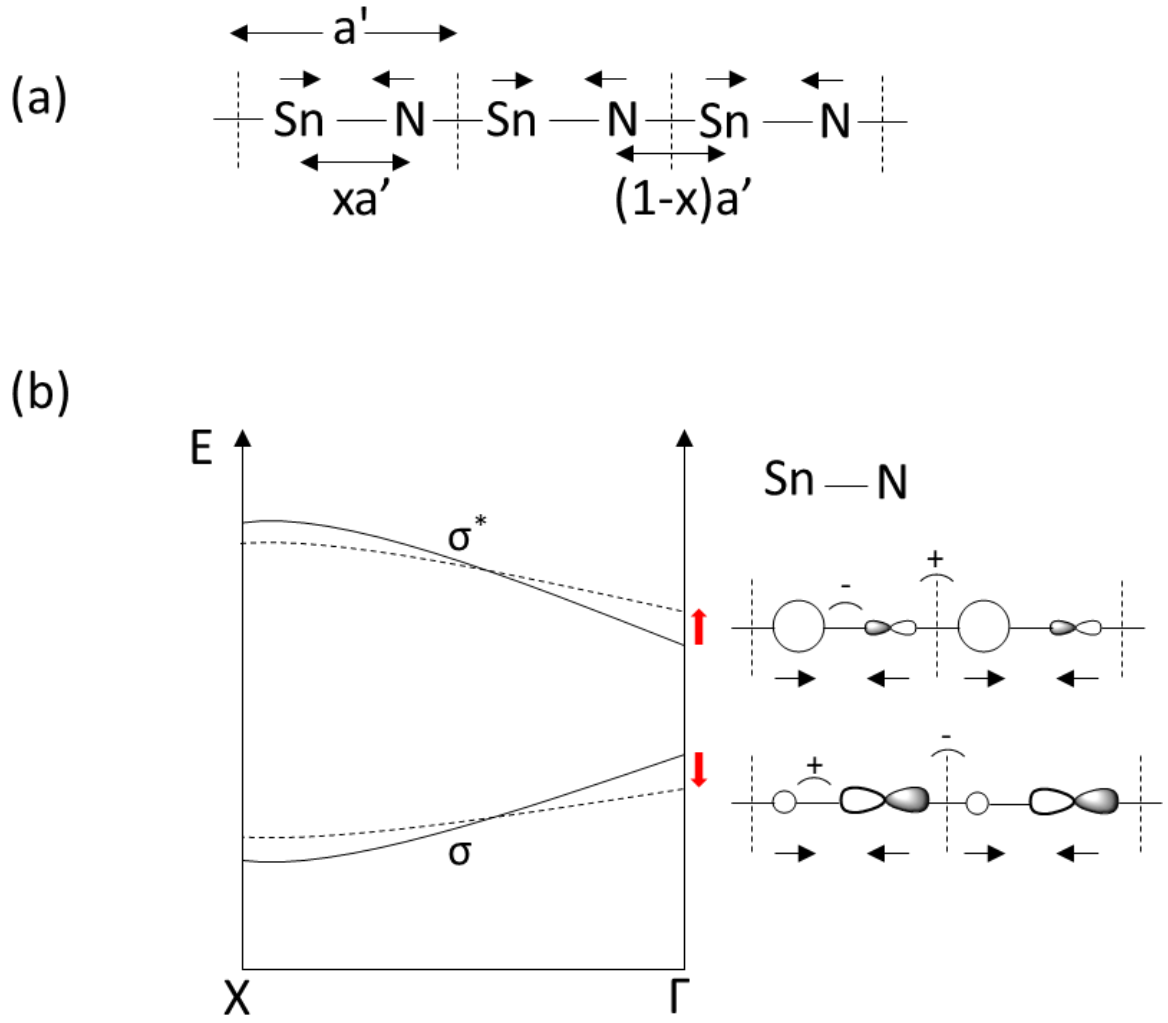


Figure 5.21 Modèle PIEGI. (a) Chaîne Sn-N unidimensionnelle. Les déplacements des atomes, induits par la pression, sont indiqués par les flèches noires. (b) Les bandes cristallines générées par la distorsion structurale. L'ouverture du gap au point Γ est indiquée par les flèches rouges.

Passons aux phases *R*3*c* et $P2_1/c$, où une alternance de liaisons Sn-N est effectivement observée. Le BLA augmente quand la pression augmente, et ce paramètre est corrélée avec le gap (voir Figure 5.17).

Notre modèle orbitalaire permet de comprendre pourquoi le gap optique de Sn_3N_4 augmente quand la pression augmente pour les phases *Fd*-3*m*, *R*3*c* et $P2_1/c$, soit de 0 à 88 GPa (PBE).

Qu'en est-il pour la phase *I*-43*d* ? L'effet PIEGI est également observé (voir Figure 5.15). Le gap PBE varie de 3,3 eV à 5 eV entre 90 et 200 GPa. La tendance est identique au niveau HSE06.

Dans la structure *I*-43*d*, aucune alternance de liaisons ou distorsion géométrique n'est possible par symétrie. Notre modèle orbitalaire qui s'appuie sur la possibilité d'alternance Sn-N sous pression dans le même groupe d'espace ne peut être invoqué.

Quand la pression augmente, une "distorsion orbitalaire" peut se produire : la contribution de chaque orbitale atomique 5s(Sn) et 2p(N) dans les deux orbitales cristallines varie selon la pression. Les deux orbitales de Bloch interagissent également par symétrie au point Γ – un type d'interaction Jahn-Teller de second ordre.

En posant l'hypothèse que, dès lors que la pression augmente, la bande VBM affiche un caractère 2p(N) croissant et la bande CBM une augmentation du caractère 5s(Sn), alors le mélange orbitalaire 5s(Sn)/2p(N) devrait diminuer en conséquence. C'est la traduction orbitalaire de la polarisation (Figure 5.22) : ces deux bandes devraient avoir une dispersion énergétique de plus en plus faible lorsque la pression augmente : c'est ce que nous observons par le calcul des diagrammes de bandes à différentes pressions.

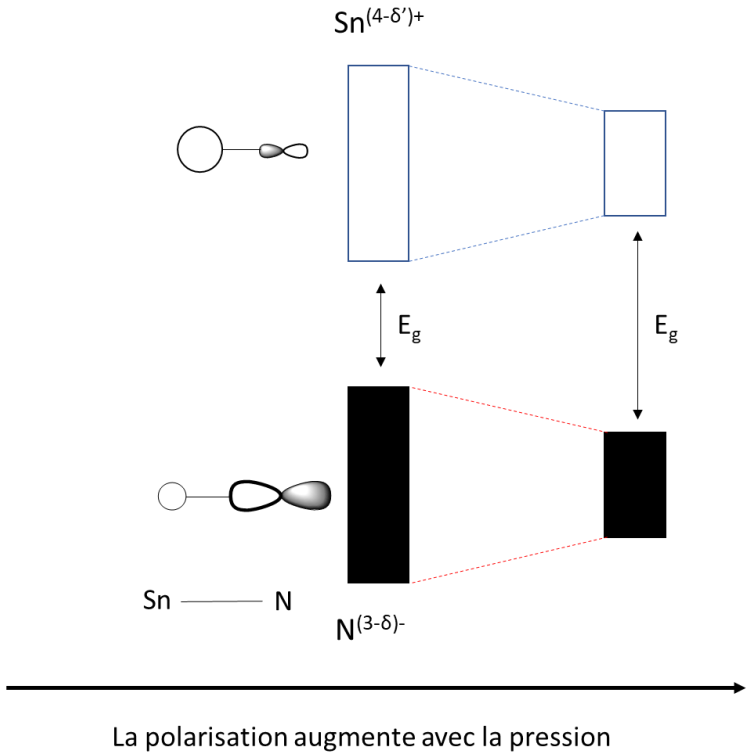


Figure 5.22 Illustration de l'ouverture du gap en fonction de la polarisation de la liaison Sn-N.

En résumé, l'effet PIEGI peut être rationalisé par deux phénomènes pseudo-Jahn Teller complémentaires (instabilité Peierls de second ordre à l'état solide), liés à des distorsions géométriques et « d'orbitales » sous pression. Notez que les deux phénomènes peuvent être présents en même temps, et peuvent également être observés dans d'autres composés cristallins, tels que le rutile-SnO_2 (où des interactions Sn-O polarisées, des unités O-Sn-O asymétriques et des OM basées sur les bandes BC et BV sont présentes).

4.2 Les composés SnN_2

Cette composition cristallise dans deux phases entre 0 et 200 GPa, l'une cubique de groupe d'espace *Pa*-3 (GE 205, Z = 4), l'autre trigonal de groupe d'espace $P3_121$ (GE 152, Z = 3). La pression de transition de phase est évaluée à 93 GPa.

A une pression supérieure à 19 GPa, la stœchiométrie 1:2 est un système thermodynamiquement stable (Figure 5.23). En dessous, la phase *Pa*-3 se décomposerait selon les réactions :

$$SnN_2 \rightarrow \quad 1/3\ Sn_3N_4 + 1/3N_2 \text{ entre 3 et 19 GPa}$$

et

$$SnN_2 \rightarrow \quad Sn + N_2 \text{ entre 0 et 3 GPa, à 0 K,}$$

si et seulement si une barrière cinétique n'empêche pas chaque décomposition.

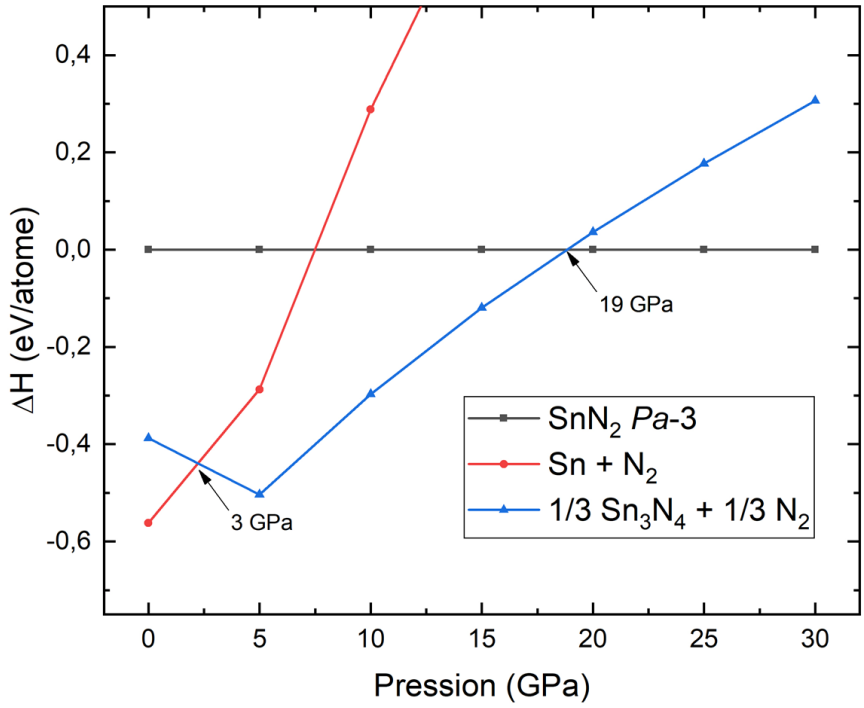


Figure 5.23 Courbes H(P) de la composition SnN_2 et des réactions de décomposition associées.

Les structures cristallines *Pa*-3 et $P3_121$ sont présentées à la Figure 5.25. Elles contiennent des dimères N_2 encapsulés dans un champ d'atomes d'étain isolés.

Des polyèdres de coordination octaédriques $Sn(N_2)_6$ sont observés dans la phase cubique *Pa*-3 et ils se partagent les sommets avec deux polyèdres. L'écriture $SnN_{6/3}$ peut être évoquée. Chaque atome d'azote est connecté à quatre atomes. Le polyèdre de coordination est un tétraèdre déformé $N(Sn)_3(N)$ avec des angles de valence Sn-N-Sn de 109,7° et N-N-Sn de 109,3° (à 20 GPa). Les distances Sn-N sont de 2,16 Å et la distance N-N est de 1,46 Å.

Pour la phase $P3_121$ stable à plus haute pression (>93 GPa), le nombre de coordination de l'étain est de huit et celui de l'atome d'azote est de cinq (Sn-N = 2,06 à 2,35 Å à 100 GPa). La distance N-N est de 1,36 Å.

Les distances interatomiques N-N de 1,46 Å (*Pa*-3 à 20 GPa) et de 1,36 Å ($P3_121$ à 100 GPa) sont caractéristiques d'une liaison covalente simple N-N par analogie avec la phase

polymérisée *cg*-N (cf. Chapitre 4). Est-ce attendu ? Suivant le concept de Zintl-Klemm, qui considère des liaisons purement ioniques entre les cations Sn^{q+} et les anions $N_2^{q'-}$, un transfert de deux électrons – cation Sn(II) – à quatre électrons - cation Sn(IV) - est envisageable.

Une analyse détaillée des DOS et des COHP permet d'attribuer une charge formelle de 4- par dimère de N_2. En effet, les orbitales antiliantes π^*_g de N_2 sont entièrement occupées aussi un ordre de liaison de 1 est attendu (voir diagramme d'OM de N_2^{x-}, Figure 5.24).

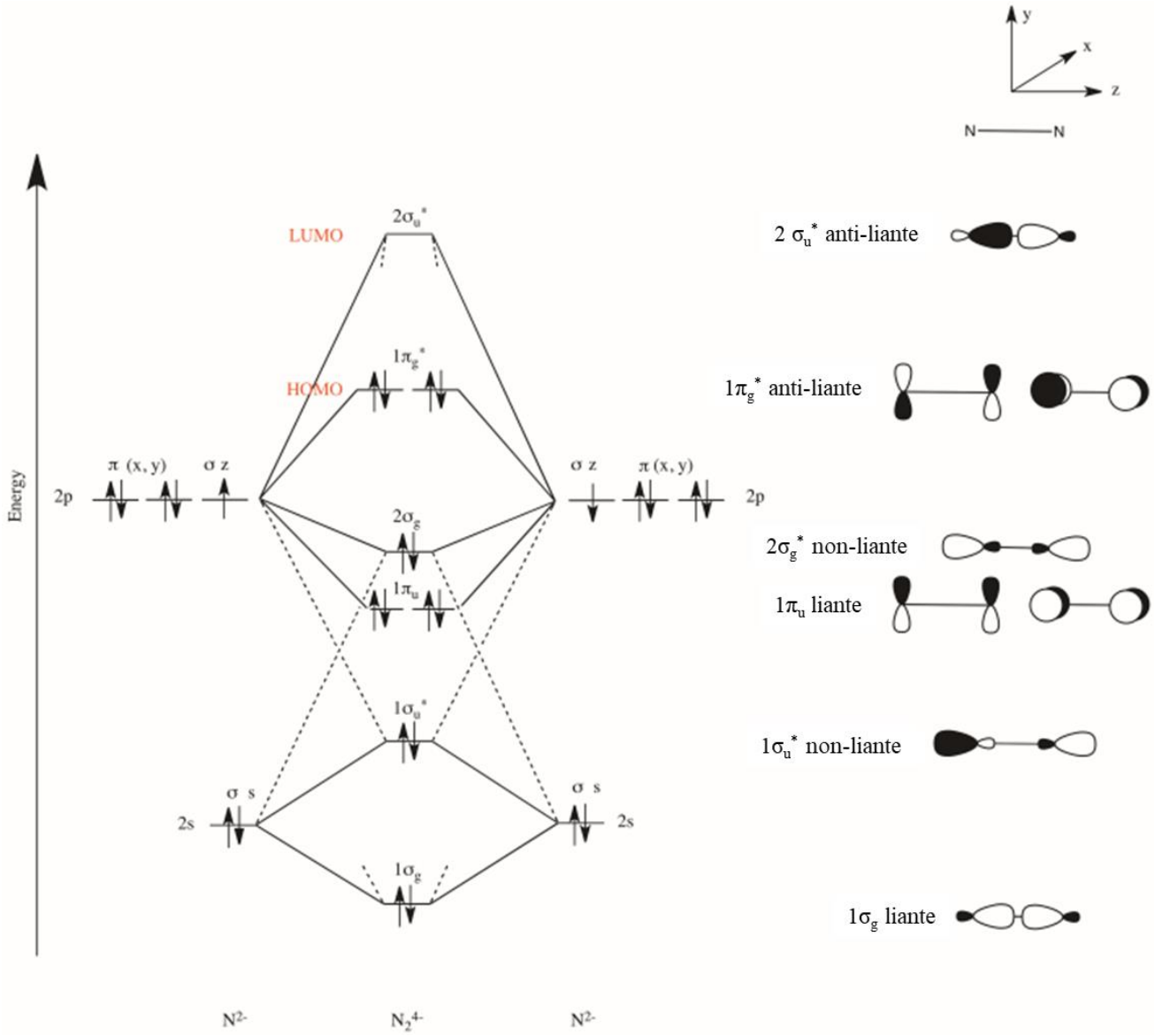


Figure 5.24 Diagramme d'orbitales moléculaires de N_2. Les lignes continues et pointillées indiquent les contributions primaires et secondaires des orbitales moléculaires, respectivement. Seules les orbitales de valence sont indiquées.

Le pernitrure N_2^{4-} est isoélectronique à la molécule F_2 (14 électrons de valence) et l'étain a un nombre d'oxydation +IV. Tous les ions respectent la règle de l'octet et des interactions fortement ioniques Sn^{4+}/N_2^{4-} sont présentes. Donc ces phases stables *Pa*-3 et $P3_121$ devraient être isolantes ou semi-conductrices. Une confirmation est apportée par l'analyse des DOS calculées pour *Pa*-3 à 20 GPa et $P3_121$ à 100 GPa (voir Figure 5.25). Ces phases sont isolantes, leur gap étant supérieur à 2 eV au niveau PBE ; qui plus est, cette fonctionnelle a tendance à sous-estimer les gaps.

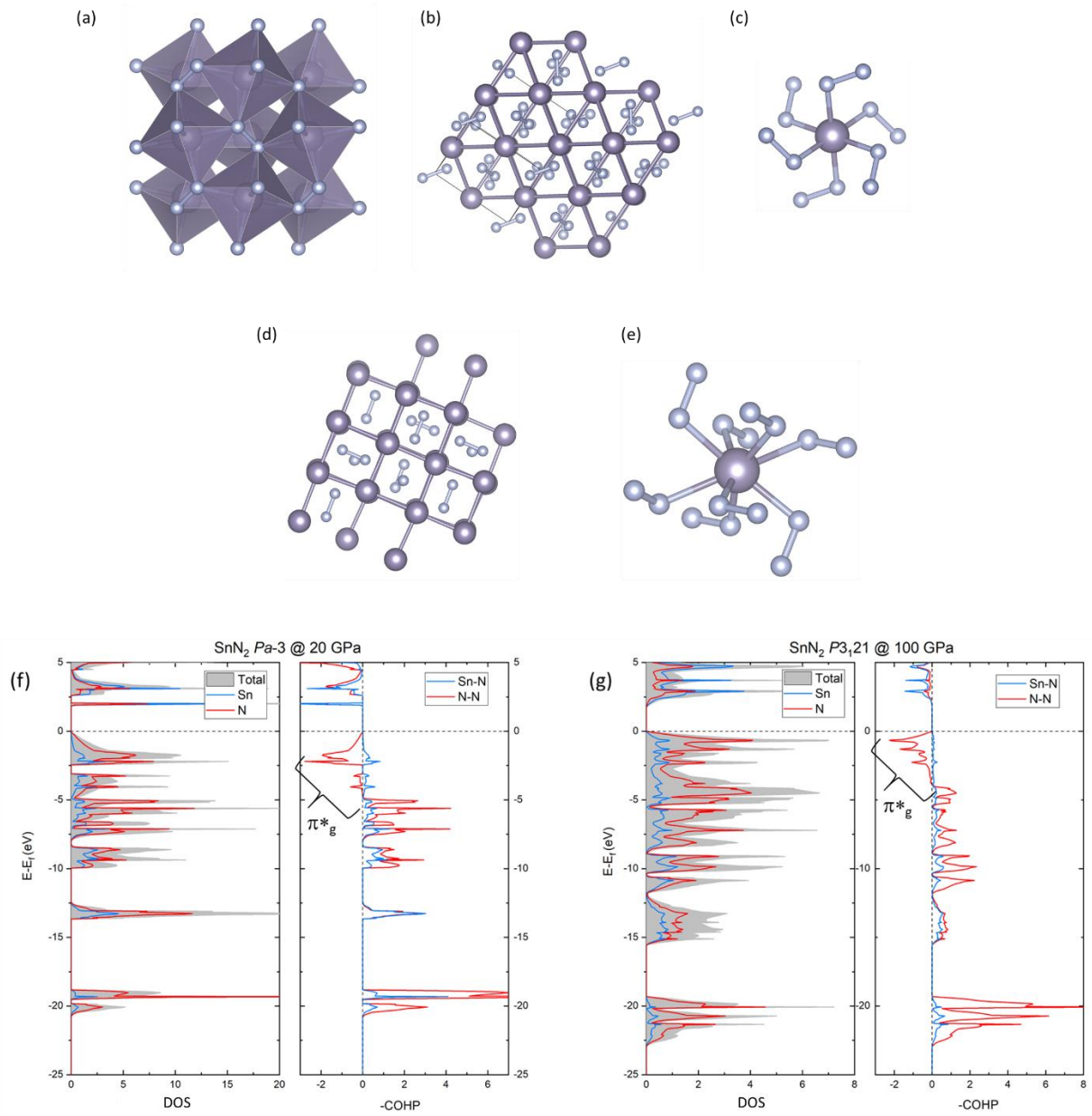


Figure 5.25 Structures cristallines des composés SnN_2. (a), (b) et (c) la phase *Pa*-3 de type pyrite. (d) et (e) la phase $P3_121$. Les polyèdre $Sn(N_2)_x$ sont représentés. (f) et (g) projection des DOS et COHP des phases *Pa*-3 et $P3_121$ à 20 et 100 GPa, respectivement.

Expérimentalement, le pernitrure *Pa*-3 SnN_2 a été caractérisé aux conditions standards. Nos données structurales obtenues au niveau PBE sont en très bon accord avec les données expérimentales[165] (Tableau 5.6).

Tableau 5.6 Paramètres théoriques et expérimentaux de la phases *Pa*-3 de SnN_2 à pression atmosphérique (distances en Å, angles en °).

Phase	Paramètres de maille	Cordonnées atomiques
exp.[165]	a=b=c=5,069 α=β=γ=90,0	Sn (0,500, 0,500, 0,500); N (-0,086, -0,086, -0,086)
théorique	a=b=c=5,145 α=β=γ=90,0	Sn (0,500, 0,500, 0,500); N (-0,083, -0,083, -0,083)

Nous avons calculé que le pernitrure SnN_2 *Pa*-3 était instable thermodynamiquement à une pression inférieure à 19 GPa, donc *a fortiori* à pression atmosphérique. Nous avons donc déterminé si cette phase métastable à 0 GPa est dynamiquement stable en calculant ses courbes de dispersion des phonons (voir annexes A.5.3). Elles sont toutes positives, aussi la phase cubique *Pa*-3 est un minimum local sur la PES. Les branches de phonons « plates » à environ 880 cm^{-1} sont associées aux déplacements d'élongation NN du pernitrure N_2^{4-}, en accord avec les spectres de Raman expérimentaux[165].

Reste à déterminer pourquoi cette phase métastable est synthétisable. En effet, son enthalpie de formation est largement positive, établie à +0,417 eV/atome au niveau PBE. On peut émettre l'hypothèse qu'une large barrière d'activation empêche la décomposition de SnN_2. Nous la vérifions en réalisant des simulations en dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) à plusieurs températures pendant un temps de simulation de 10 ps (voir Chapitre 3).

Jusqu'à 900 K, aucune rupture de liaison simples azote-azote n'est observée, au-delà la structure se décompose (section A.5.5 en annexes). Le pernitrure SnN_2 est donc stable thermiquement et sa synthèse sous haute pression permet de piéger cette phase dans un puits de potentiel qui, lors de la décompression, n'est pas franchi. Cette phase métastable *Pa*-3 est donc *quenchable*.

Pour résumer, notre étude *ab initio* montre que le pernitrure SnN_2 *Pa*-3 est *quenchable* à pression ambiante : thermodynamiquement métastable mais cinétiquement stable. Ce résultat confirme la fiabilité de la méthodologie AE-DFT pour prédire les composés Sn_xN_y (méta)stables.

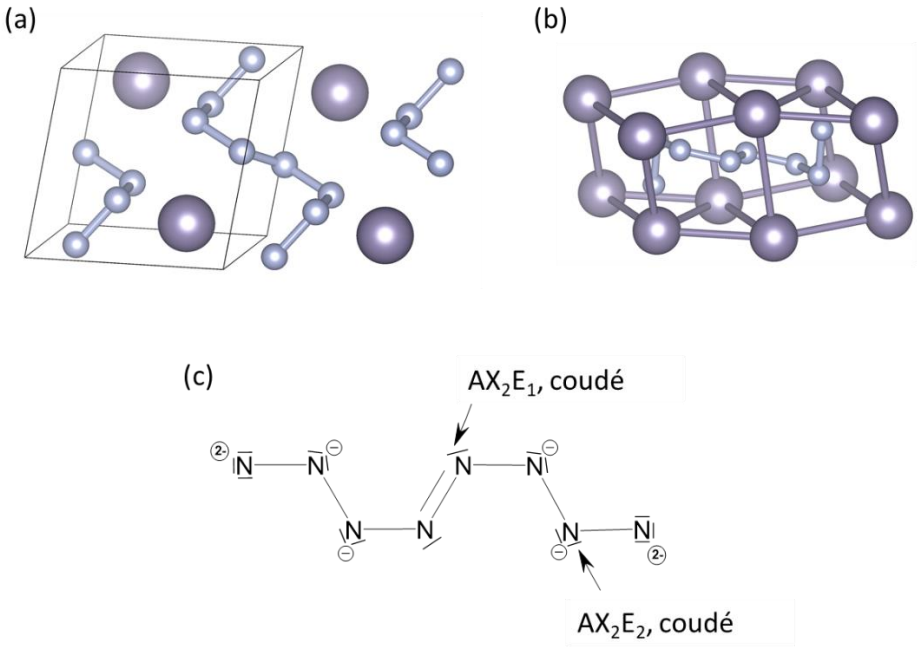
4.3 Composé SnN_4 avec le chaînon N_8

La composition 1:4 est thermodynamiquement stable à partir de 75 GPa et SnN_4 présente une seule phase (*P*-1, GE 2, Z = 2).

Un nouveau motif polyazoté est observé, la chaîne finie centrosymétrique en zigzag N_8 (Figure 5.26). À 80 GPa, les distances N-N sont de 1,35-1,37 Å dans chaque fragment N_4 tandis que la longueur de la liaison centrale est plus courte, calculée à 1,26 Å. Dans ce motif, les atomes d'azote diconnectés sont dans un environnement structural coudé.

La rationalisation de cette structure peut être obtenue par un simple schéma de Lewis et les règles VSEPR. Tout d'abord, une charge 8- est attribuée au fragment polyazoté, en suivant le concept de Zintl-Klemm ($2Sn^{4+}$, N_8^{8-}). Une structure de Lewis de N_8^{8-} , parmi d'autres en résonance, est présentée à la Figure 5.26. Une double liaison lie les deux atomes centraux tandis que les autres contacts N-N sont des liaisons simples, en parfait accord avec les distances interatomiques calculées. De plus, les atomes d'azotes diconnectés sont AX_2E_1 (sp^2) ou AX_2E_2 (sp^3), de sorte que l'atome azote a une géométrie locale coudée (angles de ~105-110° pour les centres sp^3 et ~115° pour les centres sp^2). Dans le chaînon N_8, les atomes terminaux de charge formelle 2- pointent vers le centre d'un triangle Sn_3 au bout de la chaise N_6 afin de maximiser les interactions ioniques avec les trois cations Sn^{4+}. Le chaînon N_8^{8-} possède 14 électrons π pour 8 OM π (4 liantes et 4 antiliantes). L'ordre de liaison π est donc égal à 1/7.

Alors que SnN_4 présente, au niveau PBE, un gap fermé avec une faible densité d'états au niveau de Fermi, la DOS calculée en HSE06 (Figure A5.3 en annexes) montre l'existence d'un pseudo-gap au niveau Fermi, indiquant ainsi le caractère semi-métallique attendu.



Liaison	Indice de liaison	Distance (Å)
N1-N2	1,25	1,35
N2-N3	1,06	1,37
N3-N4	1,11	1,35
N4-N4'	1,34	1,26

Figure 5.26 (a) Structure cristalline de SnN_4 *P*-1. (b) L'unité N_8 encapsulée dans deux cubes Sn_8 distordus. (c) Une structure de Lewis de l'unité N_8^{8-}. (d) Indices de liaison et distances calculés à 80 GPa dans la chaîne N_8^{8-}.

La structure SnN_4 a été optimisée à pression ambiante dans le même groupe d'espace *P*-1. Cette structure est un minimum local sur la PES (voir courbes de dispersion des phonons à la Figure A5.1 en annexes). Le chaînon fini N_8 non plan est maintenu avec une délocalisation des 8 électrons π le long de la chaîne finie (longueurs de liaison N-N de 1,30-1,43 Å).

Les simulations AIMD montrent que les chaînons N_8 se décomposent au-dessus de 400 K (A.5.5 en annexes). Ce résultat est attendu : formellement, l'ordre de liaison π moyen dans N_8^{8-} est de 1/7, ce qui n'assure pas une grande stabilité au sein de ce chaînon. De plus, son enthalpie de formation associée est H_f = +0,866 eV/atome. Ces résultats amènent à classer SnN_4 comme un composé non *quenchable.*

4.4 Les unités N_2 et N_8 dans les composés SnN_5

De 46 GPa à 96 GPa, le composé riche en azote SnN_5 est thermodynamiquement stable (Figure 5.27). Deux décompositions sont possibles :

$$SnN_5 \rightarrow SnN_2 + 3/2\ N_2 \text{ à } P < 46 \text{ GPa}$$

$$SnN_5 \rightarrow SnN_4 + 1/2\ N_2 \text{ à } P > 96 \text{ GPa}$$

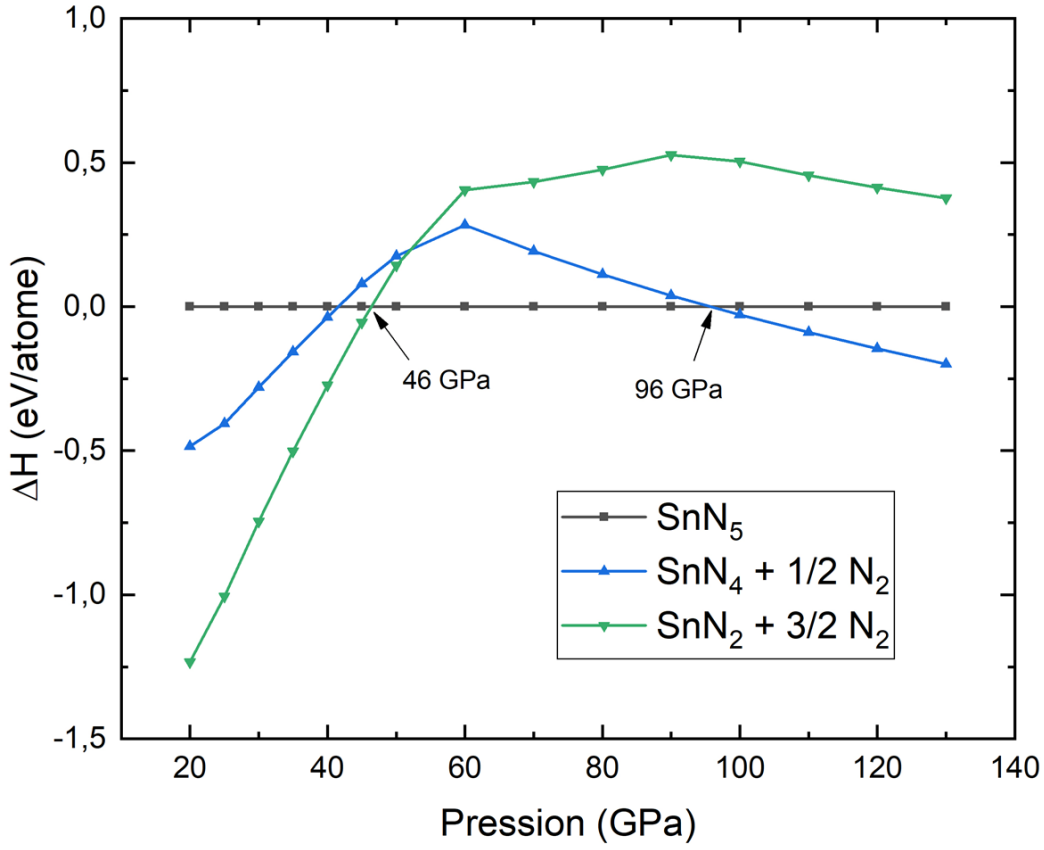


Figure 5.27 Courbes H(P) de la phase SnN_5 et et des réactions de décomposition associées.

Ce composé cristallise dans la phase *P*-1 illustrée à la Figure 5.28. Cette structure se compose d'haltères N_2 empilés (N-N de 1,17 Å) et de chaînes planes N_8-*trans* (N-N de 1,31-1,38 Å).

A 50 GPa, les distances les plus courtes (N_2)-(N_8), Sn-N et Sn-Sn sont respectivement de 2,29 Å, 2,10 Å et 3,41 Å, ce qui montre que ces interactions sont principalement de nature ionique.

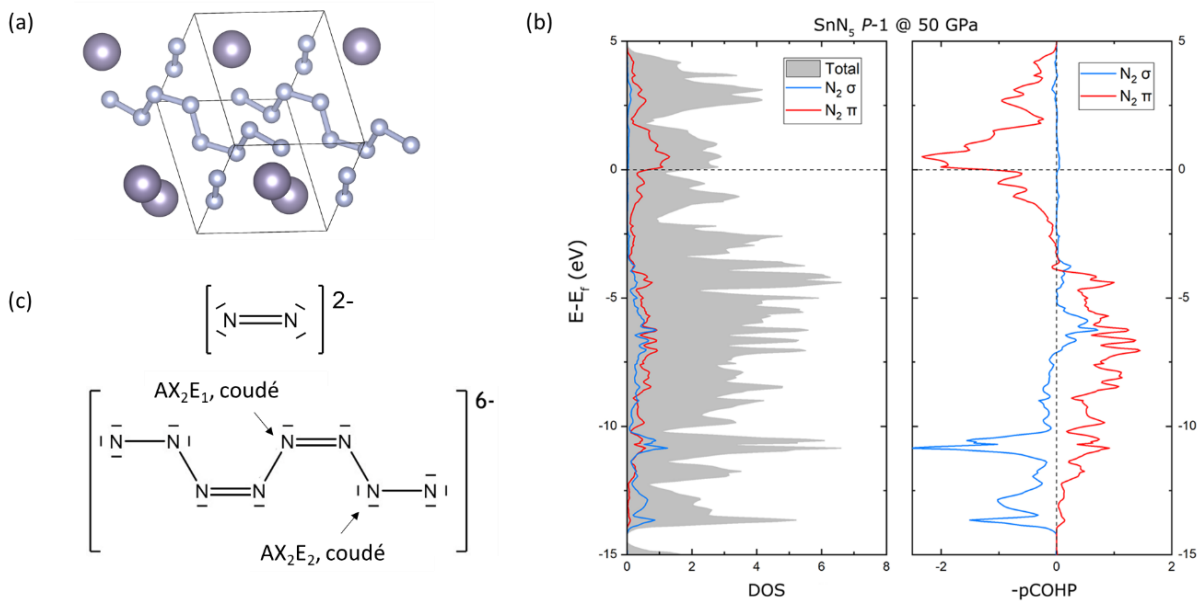


Figure 5.28 SnN_5 à 50GPa. (a) Structure cristalline. (d) DOS et COHP pour N_2. (c) Structure de Lewis des N_2 et N_8.

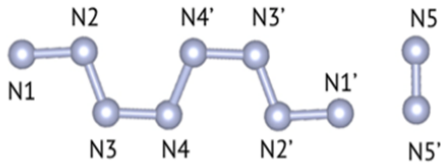
Suivant le concept de Zintl-Klemm, les deux atomes d'étain donnent leurs huit électrons de valence aux espèces polyazotées N_2 et N_8. Comment se répartissent ces huit électrons sur les deux édifices moléculaires anioniques ?

L'analyse des projections de DOS et des courbes COHP (Figure 5.28) permet l'attribution suivante :

- Les orbitales π^*_g antiliantes de N_2 sont quasi à moitié occupées. Aussi, l'attribution d'une charge 2- par dimère de N_2 est proposée (voir diagramme d'OM du pernitrure N_2^{2-}). N_2^{2-} est isoélectronique à O_2 à 12 électrons de valence, avec un caractère de liaison double. Cette indexation de charge permet de rationaliser la distance NN de 1,17 Å à 50 GPa ; l'indice de liaison de 2 corrobore cette indexation.
- En conséquence, l'unité N_8 possède une charge formelle de 6-. L'ordre de liaison π de 2/7 est renforcé par rapport à l'anion N_8^{8-} du composé SnN_4.

Leurs structures de Lewis sont illustrées en Figure 5.28. D'autres formes résonantes peuvent être proposées, bien évidement.

Dans la chaîne N_8, les distances N-N vont de 1,33 Å à 1,38 Å à 50 GPa. Ces longueurs de liaison sont situées entre une liaison simple et une liaison double, néanmoins avec un caractère de liaison simple renforcé. Les indices de liaisons calculés à 50 GPa sont listés dans la Figure 5.29.



Liaison	Indice de liaison	Distance (Å)
N1-N2	1,26	1,38
N2-N3	1,26	1,33
N3-N4	1,25	1,31
N4-N4’	1,35	1,33
N5-N5’	2,01	1,17

Figure 5.29 Indices de liaison et distances calculés pour les motifs azotés de SnN_5 *P*-1 à 50 GPa.

L’anion N_8^{6-} possède 46 électrons de valence dont 5 paires de liaison σ et 8 paires d’électrons π délocalisées le long de son squelette d’azote (presque) plan. Dans la forme résonante proposée, il y a formellement 5 liaisons simples et 2 liaisons doubles.

Dans le composé SnN_5, le chaînon N_8 possède une charge formelle de 8-, aussi des niveaux antiliants N-N seront occupées par 4 électrons dans N_8^{6-}. On s’attend donc à une augmentation des longueurs de liaisons et effectivement, on observe des distances N-N allant de 1,37 à 1,42 Å. Par conséquent, SnN_5 devrait être métallique. Cela ressort clairement de sa DOS (Figure 5.28).

4.5 Composé SnN_6 : cycles N_6 de type benzénique

Dans la partie riche en azote du diagramme de phase, les recherches EA-DFT conduisent à la caractérisation de la composition SnN_6 sur l’enveloppe convexe à 200 GPa.

L’étude du domaine de stabilité thermodynamique montre que cette composition est thermodynamiquement stable au-dessus de 130 GPa. Elle présente qu’une seule phase dans son

domaine [130-200 GPa]. Sa structure est orthorhombique et de groupe d'espace *Ibam* (GE 72, Z = 4). Elle est présentée à Figure 5.30.

Des cycles N_6 de type « noyaux benzéniques » à six chaînons sont identifiés. Chaque cycle N_6 est encapsulé dans un cube de cations Sn(IV). À 200 GPa, une conformation chaise est observée avec un angle dièdre de 140°. Notons que N_6 devient plan en dessous de 10 GPa. Six liaisons N-N de 1,30 Å (indice de liaison calculé à ~1,17) sont légèrement plus courtes qu'une liaison simple N-N (1,34 Å dans *cg*-N à 200 GPa). Cette topologie de l'anion polyazoté a été observée par notre groupe dans le composé haute pression MgN_3[24] isovalent (« Mg_2N_6 »), stable thermodynamiquement entre 35-156 GPa et dans d'autres sels sous hautes pressions tels que dans le composé BaN_6 [23].

Formellement, les atomes d'étain transfèrent tous leurs électrons de valence aux cycles N_6, conduisant à l'entité anionique N_6^{4-}. Ce cycle de 10 électrons π à 6 chaînons obéit à la règle de stabilité de Hückel 4n+2 (n = 2). Ici, cinq des six niveaux π sont occupées – trois OM liantes et deux OM antiliantes –, donc l'ordre de liaison π moyen est de 1/6 (1/2 dans le benzène). Cette analyse orbitalaire explique pourquoi le cycle N_6 présente des liaisons NN à caractère simple.

Un gap sépare les OM occupées dégénérées π_4^* et π_5^* – haut de la bande de valence – et l'OM vide π_6^* – bas de la bande de conduction. Aussi, en émettant l'hypothèse que les niveaux vacants des cations étain et que les OM π NN ne chevauchent pas les bandes de valence, SnN_6 est un semi-conducteur.

Voyons la densité d'états de SnN_6 à 200 GPa présentée à la Figure 5.30. Il apparaît que les orbitales de l'étain pénètrent la bande de valence et que l'écart d'énergie entre les bandes de valence et de conduction est quasi inexistant, mais avec une densité des états très faible. En résumé, cette phase *Ibam* SnN_6 présente un pseudo gap avec une structure électronique proche de celle d'un semi-métal aux niveaux PBE et HSE06 (Figure A5.3 en annexes).

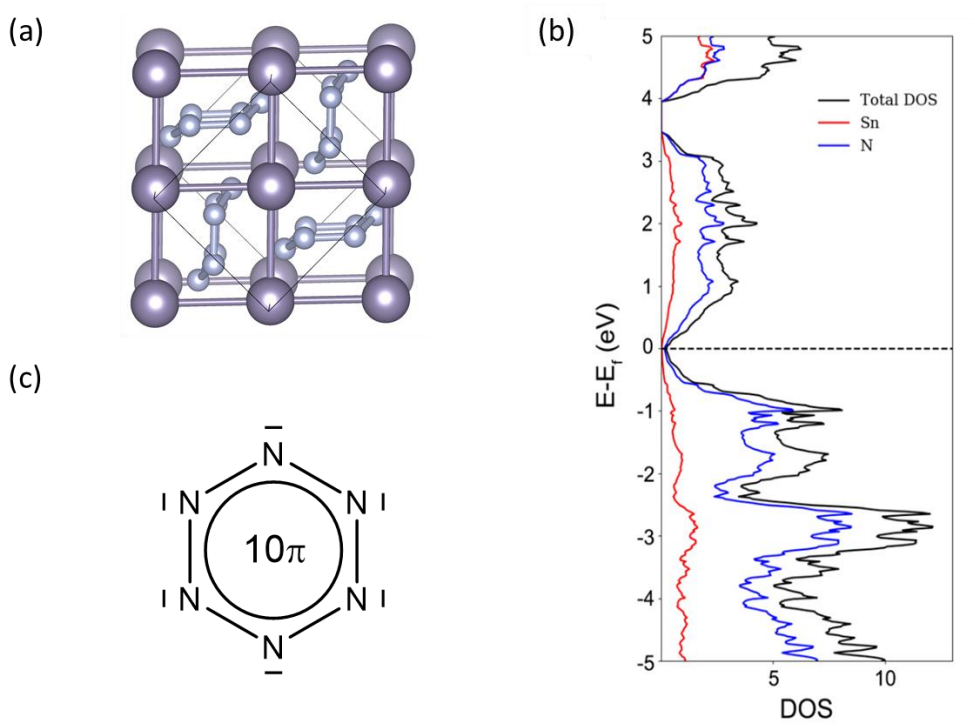


Figure 5.30 (a) Structure cristalline et (b) DOS de la phase *Ibam* SnN_6 à 200GPa. (c) Structure de Lewis des anions N_6^{4-}.

4.6 Composé SnN_8 : chaîne 1D poly-N_4

La composition 1:8 est stable de 47 à 70 GPa. Elle ne présente qu'une seule phase (*P*-1) dans ce domaine de stabilité thermodynamique. Deux décompositions sont envisageables en dehors de ce domaine de pression (Figure 5.31) :

- $SnN_8 \rightarrow SnN_2 + 3\ N_2$, à P< 47 GPa.
- $SnN_8 \rightarrow SnN_5 + 3/2\ N_2$, à P > 70 GPa.

Sa structure présente des chaînes infinies d'atomes d'azote en créneau dont l'unité de répétition est le chaînon ouvert *cis*-N_4 (Figure 5.32).

Chaque atome d'étain est connecté à huit atomes d'azote (d_{Sn-N} = 2,16-2,20 Å) et est lié à quatre chaînes infinies -$[N_4]_x$-. Ces modes de coordination conduisent à des feuillets SnN_8 empilés le long de la direction cristallographique [001] avec un espacement de 2,5 Å. À 50 GPa, les distances interatomiques N-N sont de ~1,32 Å dans la chaîne polyazote tandis que les angles de valence NNN sont ~112°.

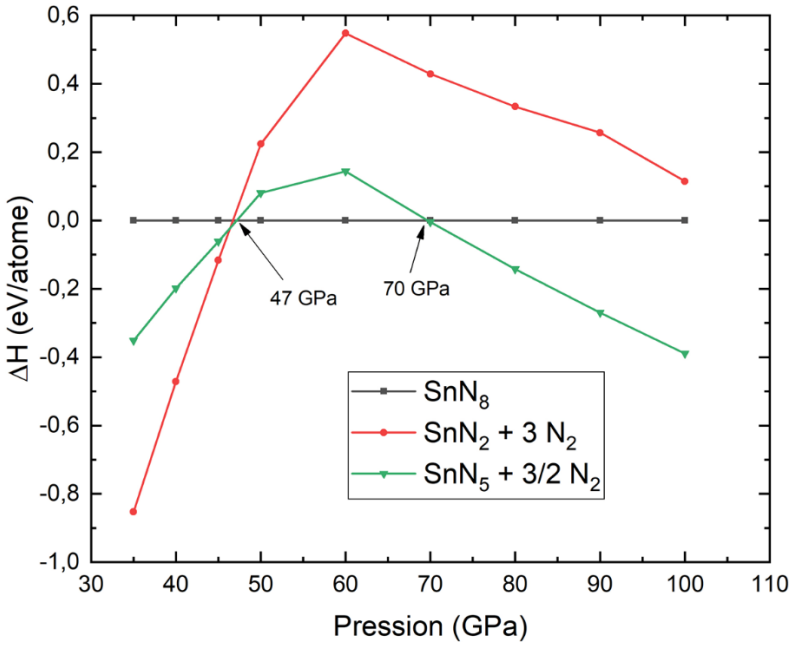


Figure 5.31 Courbes H(P) de la composition SnN_8 et des réactions de décomposition associées.

Dans le cadre du modèle ionique où un atome de Sn est au nombre d'oxydation IV, le motif de répétition *cis*-N_4 de la chaîne infinie possède une charge 2-. Une structure de Lewis de ce motif *cis*-N_4^{2-} est représentée à la Figure 5.32. Une telle chaîne poly-N_4^{2-} unidimensionnelle a été proposée pour la phase *Cmmm* MgN_4 à haute pression[24], ou encore pour la phase $P4_12_12$ CaN_4[185]. Six électrons π sont délocalisés le long de l'unité -$(N_4^{2-})_x$- et occupent donc 3 OM sur les 4 OM π, c'est-à-dire deux niveaux liants, π_1 et π_2 et un niveau antiliant π^*_3. Ainsi, un ordre de liaison π de 1/4 est déterminé dans le fragment N_4^{2-} (1 liaison π pour 4 contacts NN). L'indice de liaison NN calculé varie de 1,27 à 1,29, en bon accord avec notre analyse orbitalaire de la chaîne en créneau -$(N_4^{2-})_x$-. Cette description des liaisons NN au sein de ce fragment permet d'expliquer la distance moyenne N-N de 1,32 Å – légèrement inférieure à une liaison simple N-N de 1,37 Å au sein de l'azote polymérisée *cg*-N à 50 GPa.

Au sein du polymère poly- (N_4^{2-})-, un faible gap existe entre la bande occupée π^*_3 et la bande vacante π^*_4 (voir la structure de bande à la Figure 5.33). Il a été montré lors de l'étude théorique du polyacétylène[184] que ce gap énergétique E_g est corrélé à la différence de longueurs de liaison calculées le long de la chaîne (BLA). Si ce BLA est nul, le gap est nul du fait de la dégénérescence des bandes π^*_3 et π^*_4 au point Γ (situation d'instabilité de Peierls pour ce compte d'électrons). Dès lors que le BLA augmente, le gap augmente. Ici, le BLA est de 0,01 Å, donc l'alternance de liaisons est faible aussi un gap E_g faible devrait exister au sein de SnN_8.

Rappelons que nous nous sommes placés dans l'hypothèse où le transfert des électrons de valence des atomes d'étain est total, c'est-à-dire que les orbitales 5s et 5p de l'étain sont vacantes. Or la densité d'états de SnN_8 laisse apparaître une participation des OA de Sn dans la bande de valence. Néanmoins, le niveau de Fermi coupe plusieurs bandes à caractère p_N prépondérant le long de plusieurs directions k.

Le composé SnN_8 présente un gap (PBE) fermé à 50 GPa avec une faible densité d'états au niveau de Fermi (voir la structure de bande et DOS à la Figure 5.32). Les deux bandes antiliantes π^*_{NN} se recouvrent.

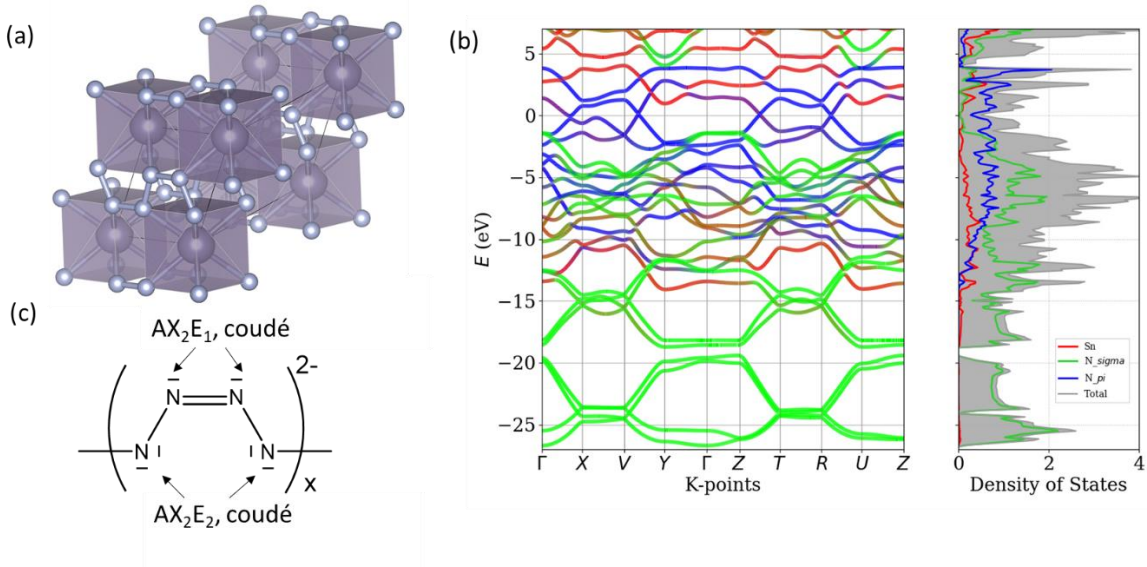


Figure 5.32 (a) Structure cristalline et (b) projections des bandes et DOS de la phase *P*-1 SnN_8 à 50 GPa. Les contributions de Sn, des orbitales σ et π de N sont indiquées en rouge, vert et bleu, respectivement. (c) Une structure de Lewis du poly-N_4^{2-}.

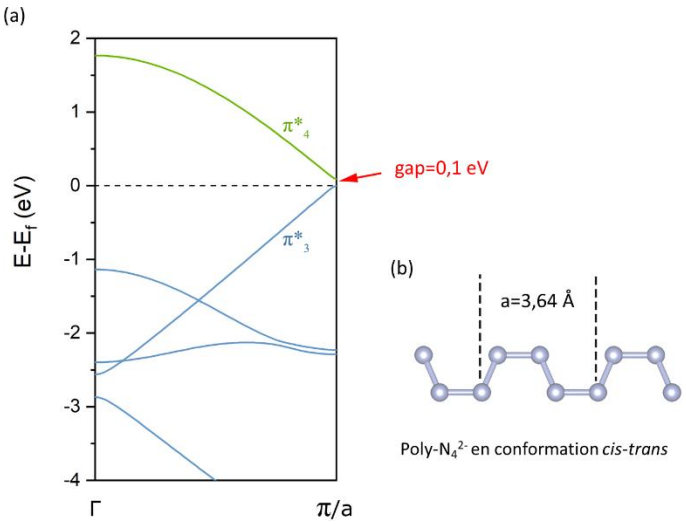


Figure 5.33 (a) Structure de bande (niveau PBE) de la chaîne infinie $-[N_4^{2-}]_x-$ dans *P*-1 SnN_8. (b) Structure cristalline de la chaîne infinie N_4.

4.7 Phase tétrapentazolate $Sn(N_5)_4$

Dès lors que le ratio N/Sn est supérieur à 10, la recherche EA-DFT est limitée par l'effort computationnel requis pour localiser les points stationnaires composant la PES dudit composé. En effet, nos moyens de calculs permettent d'étudier des systèmes ayant une maille primitive de 40-60 atomes au maximum (plusieurs centaines de structures à optimiser), mais au-delà, la tâche est ardue. De plus, l'exploration de la PES devient complexe car le nombre d'arrangements structuraux varie de façon exponentielle (voir Chap. 2). Finalement, la caractérisation de chaque point stationnaire nécessite un calcul des courbes de dispersion des phonons où une maille étendue de 2x2x2, voire plus grande est nécessaire.

Par conséquent, il faut sélectionner des candidats SnN_y potentiels avec un nombre d'atomes par maille raisonnable à partir de recherches heuristiques.

Le pentazolate cyclo-N_5^- est l'une des unités de polyazote qui a été caractérisée expérimentalement dans les sels[39,40,44], mais aussi prédite par des recherches CSP[88]. Nous étendons donc nos recherches EA-DFT à la quête de pentazolates encapsulés dans des phases $Sn(N_5)_z$ sous pression. On émet l'hypothèse que l'ajustement des charges anioniques et cationiques est respecté, à savoir dans les phases Sn(*cyclo*-$N_5)_2$ pour Sn(II) et Sn(*cyclo*-$N_5)_4$ pour Sn(IV).

Ici, nous avons utilisé l'EA dont l'algorithme de construction des structures cristallines nécessite la définition des espèces moléculaires briques élémentaires du cristal (EA-MOL, présenté au chapitre 2). Nous considérons l'atome de Sn d'un côté et la molécule cyclique plane N_5 de l'autre. Ainsi cette topologie interne est conservée pour la création des structures à optimiser au niveau DFT.

Dans notre modélisation, 44 atomes ont été considérés dans la maille (Z = 4 et 2 pour Sn(*cyclo*-$N_5)_2$ et Sn(*cyclo*-$N_5)_4$, respectivement). Des recherches à composition fixe (SnN_{10} et SnN_{20}) ont également été effectuées pour déterminer si les composés trouvés sont stables ou métastables thermodynamiquement.

Dans le domaine de pression de 0 à 200 GPa, les points stationnaires du composé $Sn(N_5)_2$ ne sont pas stables dynamiquement puisque leurs courbes de dispersion des phonons présentent des fréquences imaginaires (voir annexes, Tableau A5.5), tandis que la phase de tétrapentazolate d'étain trouvée à 50 GPa est la phase à l'état fondamental et est dynamiquement stable. À 50 GPa, la phase SnN_{20} cristallise dans le groupe d'espace tétragonal centrosymétrique *I*-4 (GE 82, Z = 2). Le cycle à 5 chaînons présente des longueurs de liaison de 1,28-1,32 Å, intermédiaire entre une simple et une double liaison comme prévu pour l'unité de pentazolate. En effet, le cycle N_5^- est aromatique (possède six électrons π), en accord avec la règle de Hückel (4n+2 avec n = 1). Cela explique sa stabilité thermodynamique, sa symétrie élevée et sa résistance aux distorsions hors plan.

Dans la phase *I*-4, les ligands pentazolates adoptent le mode de coordination 1, 3 comme indiqué dans la Figure 5.34. Dans cette structure de tétrapentazolate, chaque étain est entouré de huit atomes d'azote provenant d'anions de pentazolate voisins, produisant un antiprisme carré déformé avec des liaisons Sn-N de 2,03 et 2,21 Å. La charpente pentazolate-étain est tridimensionnelle.

À notre connaissance, le composé *I*-4 $Sn(N_5)_4$ à l'état solide est le premier sel de tétrapentazolate binaire proposé, thermodynamiquement et dynamiquement stable de 42 à 63 GPa. Cette phase reste dynamiquement stable à 20 GPa, mais la phase *I*-4 devient thermodynamiquement métastable, à +161 meV/atome de l'enveloppe convexe (voir Figure 5.3).

À pression ambiante, la phase *I*-4 $Sn(N_5)_4$ haute pression n'est plus dynamiquement stable. De plus, une nouvelle phase de tétrapentazolate d'étain de symétrie *P*-1 (SG 2, Z = 1) est prédite par nos recherches USPEX EA-DFT à une énergie plus basse que la phase *I*-4 $Sn(N_5)_4$ à pression atmosphérique. Cette phase est dynamiquement stable (voir sa courbe de dispersion des phonons en annexes A.5.3). Sa structure cristalline *P*-1 est illustrée à la Figure 5.34. Nous pouvons remarquer que cette structure consiste en l'empilement de feuillets Sn-N en interaction de type van der Waals. Au sein du feuillet, chaque atome d'étain est dans un environnement octaédrique avec des distances Sn-N allant de 2,12 à 2,25 Å. Il y a donc six cycles N_5 connectés à chaque centre Sn, dont deux sont en position terminale apicale (coordination η^1). Les quatre cycles en position équatoriale présentent un mode de coordination

1,3, conduisant à une unité de construction supramoléculaire planaire tétranucléaire (SBU pour *supramolecular building unit*) qui donne la structure bidimensionnelle *P*-1 $Sn(N_5)_4$.

Sous 1 atm, cette structure *P*-1 se situe à +587 meV/atome au-dessus de l'enveloppe convexe, valeur très élevée. Néanmoins la chimie des pentazolates, voire des azotures N_3^- conduit à des composés métastables aux enthalpies de formation bien supérieures à celles des composés les plus stables thermodynamiquement. Par exemple, les composés expérimentaux suivants sont tous métastables (sources materialsproject.com) :

- $Pb(N_3)_2$ *Pnma* +0,109 eV/atome.
- $Cu(N_3)_2$ *Pnma* +0,339 eV/atome.
- $Ag(N_3)_2$ *Ibam* +0,354 eV/atome.

Il nous a donc semblé intéressant d'évaluer sa stabilité thermique. À cette fin, des simulations AIMD ont été réalisées à plusieurs températures et sur une période de temps de 10 ps (voir Chapitre 3).

Les résultats sont donnés en annexes A.5.5 : jusqu'à 600 K, aucune rupture de liaison azote-azote n'est observée. Les unités anioniques N_5^- sont préservées lorsque la température augmente de 0 à 600 K. À 600 K, ces cycles N_5 restent dans la sphère de coordination des cations Sn^{4+} et la structure lamellaire de *P*-1 est conservée. À 800K, il est par contre observé des ruptures de liaisons avec l'apparition de fragments azotés N_2, N_3, etc. Nous concluons que cette phase, si elle pouvait être synthétisée sous haute pression (voire haute température selon le précurseur en azote), pourrait être *quenchable*.

Passons aux propriétés électroniques. Sa DOS est présentée en Annexes (A4). *P*-1 $Sn(N_5)_4$ est isolant, et devrait être un matériau incolore, comme envisagé pour un sel contenant des anions pentazolates et des cations Sn(IV).

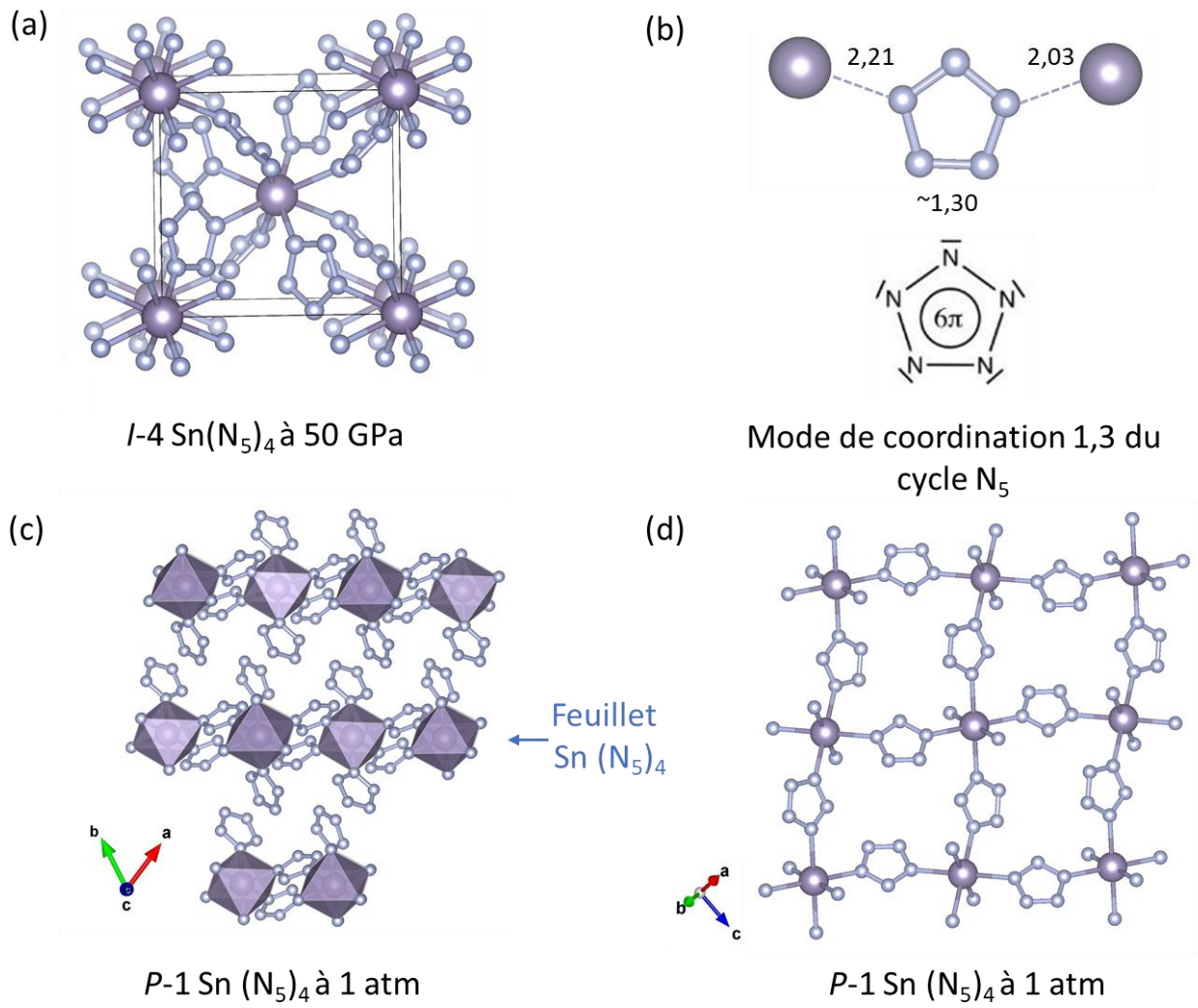


Figure 5.34 Structure de $Sn(N_5)_4$ (a) *I*-4 à 50 GPa, (b) mode de coordination 1,3 et structure de Lewis du cycle N_5 dans *I*-4 à 50 GPa. Les distances sont en Å. (c) *P*-1 à 1 atm avec des couches empilées, et (d) vue du haut de la charpente bidimensionnelle *P*-1 $Sn(N_5)_4$.

4.8 Les phases Sn_xN_y métastables

La synthèse de nitrures à partir d'autres précurseurs que le diazote – ex. hydrazine N_2H_4, azoture N_3^- et N atomique – permet d'accéder aux composés thermodynamiquement métastables tels que SnN_2, un composé à haute pression *quenchable*, et le mononitrure d'étain SnN. Ce constat montre tout simplement que ces phases métastables peuvent avoir une longue durée de vie si les profils réactionnels liés à leur décomposition en composés stables présentent des barrières d'activation élevées.

De plus, selon les méthodes de synthèse – par dépôt, croissance épitaxiale, … – , il est possible d'accéder à des phases métastables.

Aussi, nous avons considéré toutes les compositions chimiques Sn:N dès lors qu'une phase Sn_xN_y est localisée dans une fenêtre d'énergie comprise entre 0 (enveloppe convexe) et 150 meV/atome. La grandeur δH_{hull} mesure l'écart énergétique entre l'enveloppe convexe et la phase métastable ; en d'autres termes, δH_{hull} correspond à l'opposé de l'enthalpie de décomposition ΔH_d du composé métastable Sn_xN_y.

Le diagramme composition-pression présenté à la Figure 5.35 comprend tant les phases stables (en trait plein noir) que les phases métastables sélectionnées (en trait pointillé rouge).

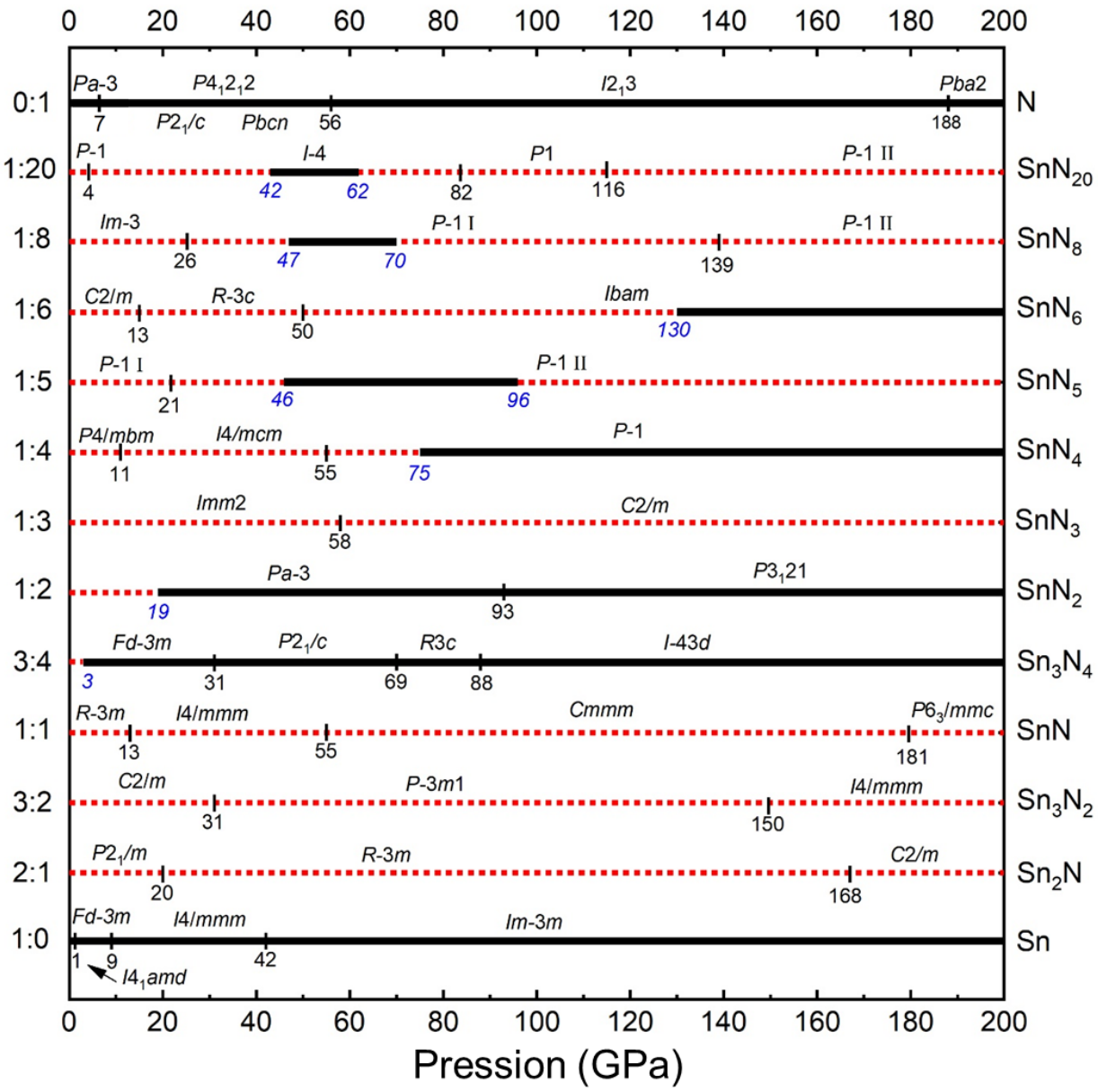


Figure 5.35 Diagramme de phase composition-pression du système Sn-N. Les phases métastables sont indiquées en lignes pointillées.

Nous voyons que quatre nouvelles compositions émergent : trois dans la zone « pauvre en azote » soit Sn_2N, Sn_3N_2 et SnN, et une dans la zone « riche en azote », SnN_3.

La partie qui suit aborde les propriétés structurales et électroniques de ces phases métastables.

Des nouvelles unités cristallines polyazotées sont obtenues dans ces composés, telles que des unités N_3 coudées intégrées dans les charpentes d'étain, et des rubans 1D N_8 à base de cycles de six et huit azotes condensés sous pression.

Il convient également de noter que la structure fondamentale déterminée par USPEX de la composition SnN 1:1 est *R*-3*m*, tandis que l'équipe de Caskey[164] ont proposé une phase *C*2/*m* proche en énergie de notre phase (la différence est de 14 meV/atome).

Les phases riches en azote puis les autres seront discutées dans les sections suivantes.

4.8.1 SnN_3

La stœchiométrie SnN_3 ne produit aucune phase thermodynamiquement stable à aucune pression étudiée. Les structures candidates sont *Imm*2 (GE 44) et *C*2/*m* (GE 12), leurs domaines de stabilité sont indiqués dans la Figure 5.36. Aussi, nous indiquons δH_{hull}, énergie de la phase par rapport à l'enveloppe convexe à des pressions données.

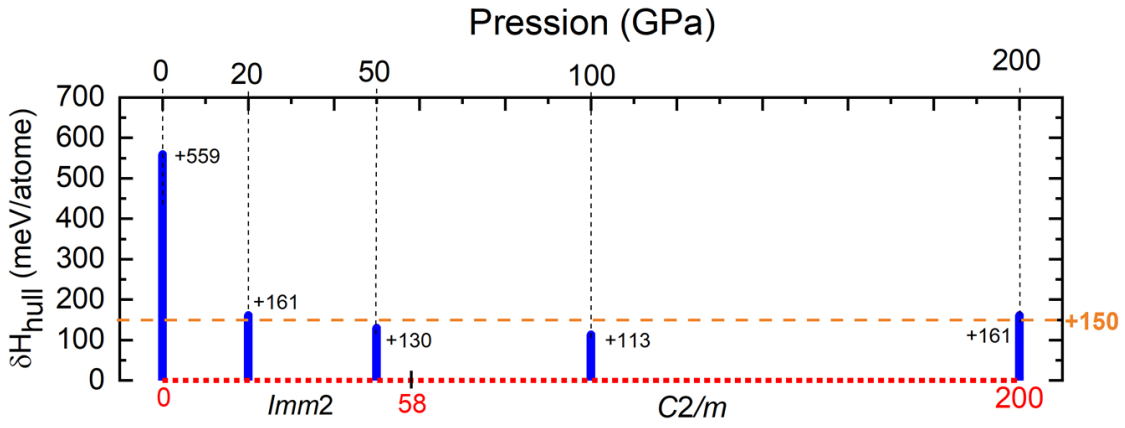


Figure 5.36 Transitions de phases de la compositions SnN_3. δH_{hull} mesure la position en énergie de la phase par rapport à l'enveloppe convexe.

La phase orthorhombique *Imm*2 « basse pression » se situe à +130 meV/atome au-dessus de l'enveloppe convexe à 50 GPa. Sa structure présente des unités triatomiques N_3 coudées bien séparées (3,3 Å) encapsulées dans quatre canaux d'étain (Figure 5.38). Des longueurs de liaison N-N de 1,33 À et un angle de valence de 113,0° sont calculés pour N_3 à 20 GPa.

L'unité triatomique N_3 coudée a été également observée dans le composé Mg_2N_3, de groupe d'espace *Pmmn*. Cette phase *Pmmn* est stable thermodynamiquement entre 33 et 128 GPa. Une fois de plus, deux cations Mg^{2+} sont remplacés par un seul cation Sn^{4+}. Au sein de Mg_2N_3, la distance NN est de 1,37 Å et l'angle de valence NNN est de 122°, valeurs proches des paramètres structuraux calculés dans SnN_3. Une unité N_3^{4-} a été proposée pour Mg_2N_3 *Pmmn*[24].

Dans SnN_3, l'atome de Sn transfère au maximum quatre électrons à l'unité N_3. Une espèce N_3^{4-} à 19 électrons de valence et à couche ouverte devrait alors être considérée, qui est isoélectronique au système moléculaire à couche ouverte O-Cl-O.

Les attributions de charge à une espèce encapsulée dans un champ de cations sous pression sont sujettes à discussion. Charge de 3- – espèce à 18 électrons –, charge de 4- – espèce « radicalaire » à 19 électrons – ? N'oublions pas que ces espèces anioniques « moléculaires » interagissent sensiblement avec les orbitales de l'étain sous pression : une rétrodonation électronique est observée par la présence d'un caractère étain dans les bandes de valence (cf. DOS à la Figure 5.38).

Le motif N_3 possède formellement une charge de 4-, voire 3- si la rétrodonation est forte. Ces deux attributions de charge formelle permettent de rationaliser tant le caractère de liaison simple/double en accord avec la distance calculée de 1,33 Å que la forme coudée de l'entité triatomique. Dans N_3^{3-}, l'atome central N est de type AX_2E_1 selon VSEPR donc il a un environnement coudé (même conclusion pour N_3^{4-}).

De même, cette géométrie coudée est aisément compréhensible sur la base d'une analyse orbitalaire et d'un diagramme de corrélation énergie-structure entre les formes linéaire et coudée (Figure 5.37).

Partons de N_3^-, l'anion azoture linéaire à 16 électrons isovalent à CO_2. Son diagramme d'OM est en Figure 5.37 où seuls des niveaux sélectionnés sont représentés.

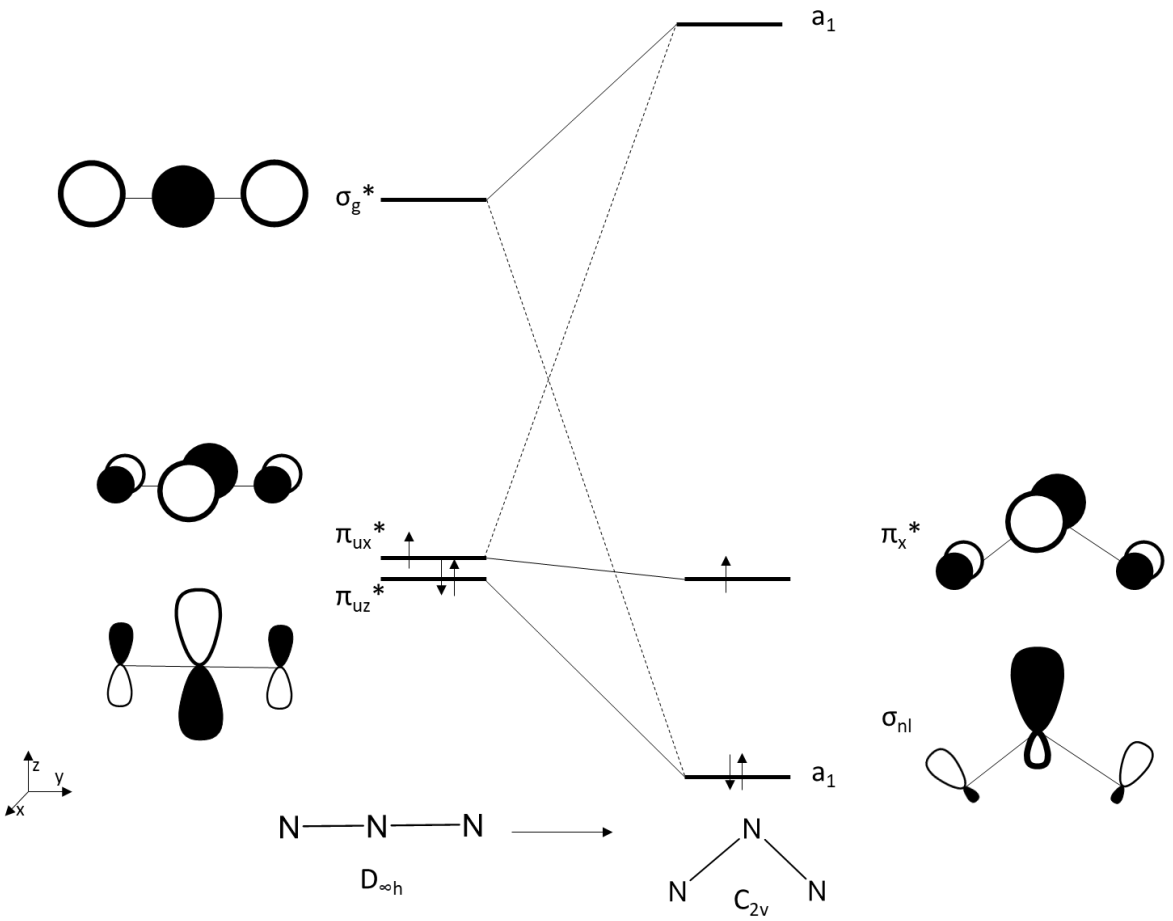


Figure 5.37 Diagramme d'OM de N_3^{4-} linéaire et N_3^{4-} coudé.

Un large écart énergétique HO-BV est présent dans le diagramme d'OM de N_3^- linéaire où les niveaux dégénérés π^*_{ux} et π^*_{uz} sont vacants. L'ajout de 2 (N_3^{3-}), voire 3 (N_3^{4-}) électrons conduit à une occupation partielle des deux OM π^*_u. Cette situation électronique conduit à une instabilité de type Jahn-Teller : la structure linéaire se coude pour créer un écart énergétique entre les OM π^*_{ux} et π^*_{uz}. L'OM π^*_{uz} est stabilisée énergétiquement du fait de son interaction stabilisante possible par symétrie avec l'OM σ^*_g conduisant à l'OM non liante a_1 σ_{nl}. Aussi, le système triatomique à 18 ou 19 électrons est stabilisé énergétiquement dans sa structure coudée.

Observons la DOS : le niveau de Fermi est une région principalement basée sur des états π antiliants de l'azote, qui serait le π_x* d'un système moléculaire coudée N_3^{4-}. Comme la moitié

de la bande π_x* semble remplie, la charge de N_3 serait formellement de 4-. SnN_3 possède des propriétés de conduction électrique métallique.

Lorsque la pression diminue de 50 GPa à 1 atm, l'optimisation totale de la structure SnN_3 conduit toujours à la phase *Imm*2 au sein de laquelle l'entité N_3 coudé est maintenue. Aussi, *Imm*2 devrait être *quenchable*. À pression atmosphérique, cette phase se situe à 559 meV/atome au-dessus de l'enveloppe convexe.

Il est donc primordial de s'assurer de la viabilité de SnN_3 *Imm*2 vis-à-vis de la température. Les simulations AIMD montrent que SnN_3 est thermiquement stable, au moins jusqu'à 900 K (voir annexes A.5.5).

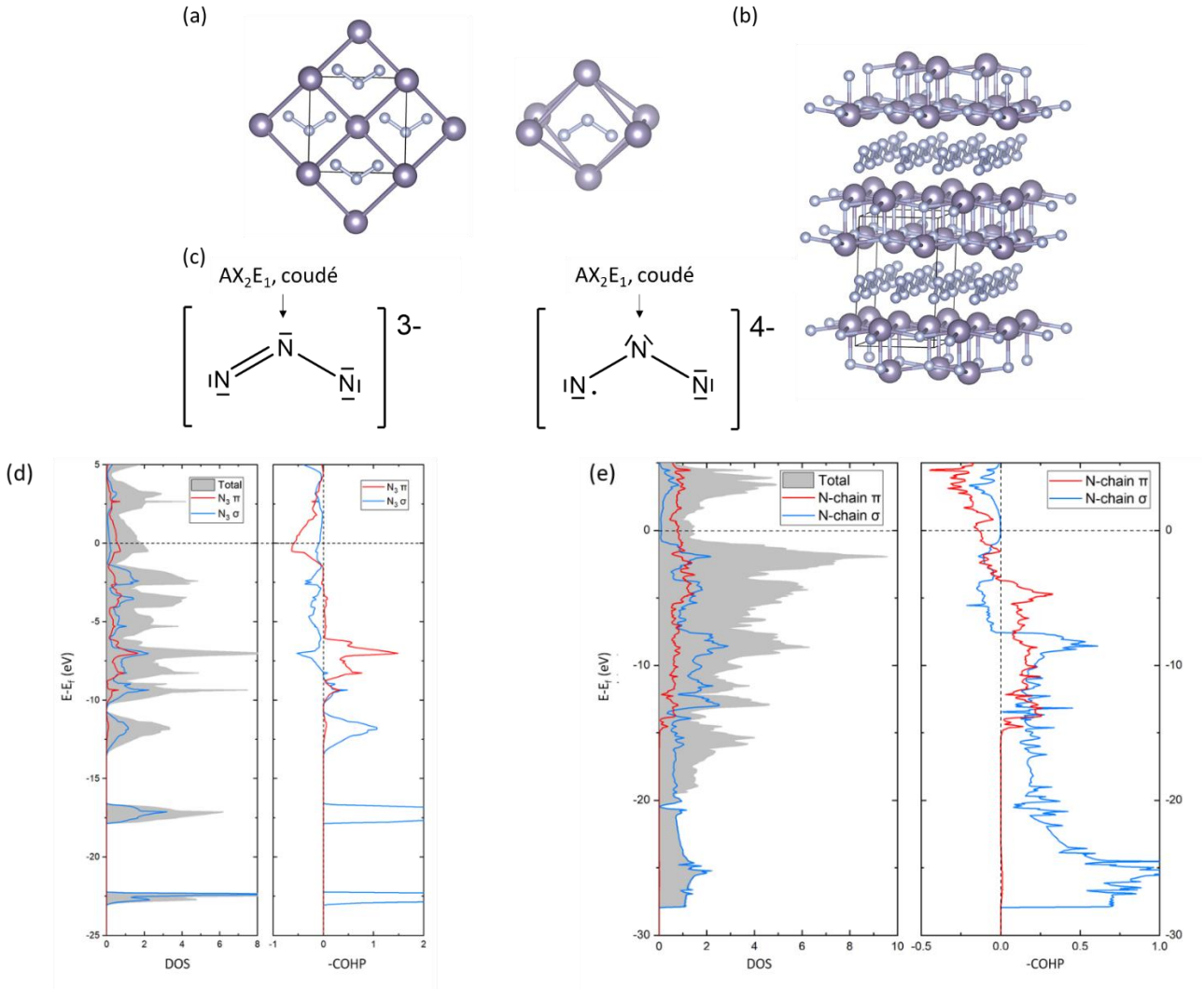


Figure 5.38 Structures cristallines de SnN_3 (a) *Imm*2 à 20 GPa and (b) *C*2/*m* à 100 GPa; (c) Structures de Lewis de N_3^{3-} et N_3^{4-}. (d) et (e) Projections des DOS de l'unité N_3 dans *Imm*2 SnN_3 à 20 GPa, et de la chaîne zigzag dans *C*2/*m* SnN_3 à 100 GPa, respectivement.

Au-dessus de 58 GPa, la phase *C*/2*m* devient plus stable que *Imm*2. Sa structure est basée sur un feuillet Sn_2N_2 alterné avec une chaîne infinie de poly-N_2 en zigzag *trans* (Figure 5.38). En considérant des nitrures dans le feuillet Sn_2N_2, formellement ($2Sn^{4+}$, $2N^{3-}$), il reste un électron qui peut être transféré à l'unité de répétition N_2 du polyazote. Dans ce dernier cas, des distances N-N régulières de 1,29 Å sont relevées, intermédiaires entre une liaison simple (1,34 Å) et une liaison double (1,22 Å) à 100 GPa.

La DOS de SnN_3 *C*2/*m* est illustrée en Figure 5.38. Cette phase est métallique. Les bandes présentes au niveau Fermi sont basées sur des interactions π, c.-à-d. (π_1, π^*_2) des bandes poly-N_2 avec un doublet non liant. Notez qu'une distorsion de Peierls devrait se produire dans la chaîne $-(N_2-)_x-$ car le niveau Fermi coupe des bandes π. Les fortes interactions ioniques entre les cations Sn^{4+} et les chaînes $-(N_2^{2-})_x-$ devraient cependant amoindrir cette distorsion de la chaîne polymérique. En conséquence, la différence entre les liaisons N-N successives est faible, inférieure à 0,001 Å. La phase *C*2/*m* haute pression ne présente pas une structure stable dynamiquement à 1 atm.

4.8.2 SnN_4

Entre 0 et 75 GPa, SnN_4 présente trois structures métastables : *P*4/*mbm*, *I*4/*mcm* et *P*-1. La structure *P*4/*mbm* est dynamiquement instable à 0 GPa, tandis que les deux autres sont des minima locaux à 20 GPa et à 100 GPa, respectivement.

La phase *I*4/*mcm* cristallise dans un système tétragonal et est la structure la plus basse en énergie entre 11 et 55 GPa. Elle est localisée à 142 meV/atome au-dessus de l'enveloppe convexe à 20 GPa, structure considérée par la suite. *I*4/*mcm* affiche des polyèdres de coordination antiprismes carrés $Sn(N_2)_8$ au sein desquels les longueurs de liaison Sn-N sont de 2,24 Å (Figure 5.39). La distance N-N est de 1,22 Å ; cette liaison présente donc un caractère de liaison double. Selon le concept Zintl-Klemm, SnN_4 peut être décrit comme (Sn^{4+}, $2N_2^{2-}$). Le « diazenide » N_2^{2-} possède 12 électrons de valence et sa configuration électronique à l'état fondamental est $1\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 2\sigma_g^2 1\pi_g^{*2}$ (voir le diagramme OM de N_2 à la Figure 5.24). Cet anion diatomique est isovalent à la molécule de dioxygène, ici encapsulé et stabilisé dans un champ de cations. L'haltère N_2^{2-} possède donc un ordre de liaison de 2, en parfait accord avec la donnée structurale d_{N-N}.

Notons que les niveaux dégénérés $1\pi_g^*$ sont partiellement occupés, aussi les bandes d'énergie associées à ces niveaux devraient être de faible dispersion (entités moléculaires isolées) et partiellement occupées. En effet, le niveau de Fermi coupe une DOS dont les bandes sont associées aux niveaux antiliants $1\pi_g$* avec une légère contribution Sn (voir Figure 5.39). *I*4/*mcm* SnN_4 est un métal à 20 GPa.

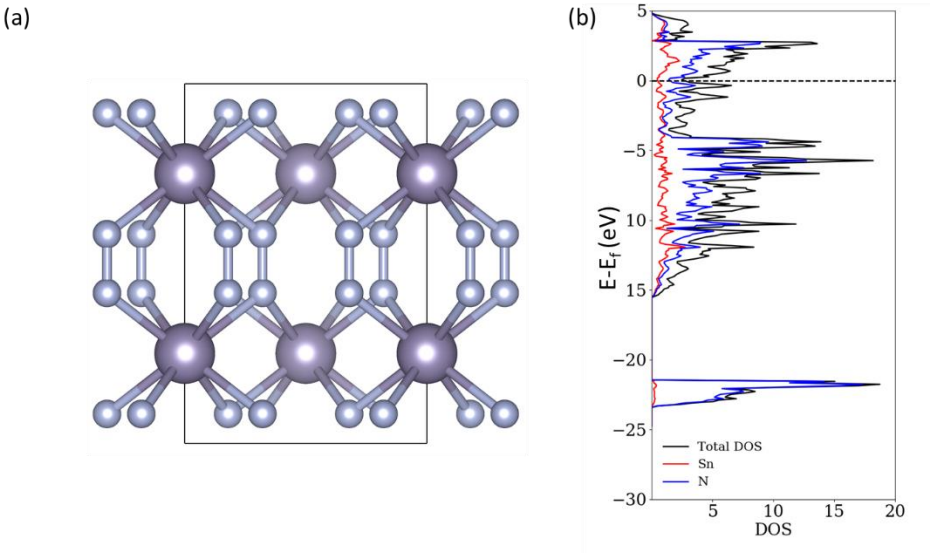


Figure 5.39 (a) Structures cristallines de SnN_4 *I*4/*mcm* à 20 GPa et (b) DOS calculée.

4.8.3 SnN_6

La phase stable à haute pression de SnN_6, *Ibam*, se transforme en phase *R*-3*c* métastable en dessous de 50 GPa. À plus basse pression (P < 13 GPa) c'est la phase *C*2/*m* qui est la plus basse en énergie, néanmoins elle est dynamiquement instable. Par conséquent, nous allons seulement discuter de la phase *R*-3*c* à 20 GPa.

R-3*c* SnN_6 contient des polyèdres $Sn(N_2)_{12}$ où chaque N_2 est lié à quatre atomes d'étain (voir la Figure 5.40). Des longues distances Sn-N sont calculées, 2.52-2.67 Å, caractérisant des interactions faibles entre ces atomes. Chaque unité N_2 présente une distance N-N de 1,15 Å à 20 GPa (1,10 Å pour N_2 triple liaison) liaison NN qui est donc faiblement activée par le transfert électronique de l'étain vers l'azote (4 électrons pour 3 entités N_2, soit au maximum une charge de -1,33e par N_2). L'enthalpie de formation calculée de la phase *R*-3*c* n'est que de -0,016 eV/atome à 20 GPa.

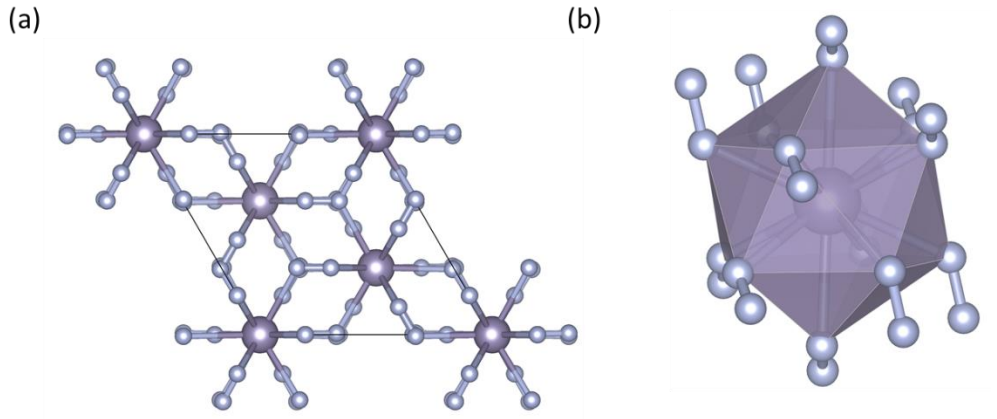


Figure 5.40 Structure cristalline de SnN_6 *R*-3*c* à 20 GPa. (b) Environnement local de l'étain.

4.8.4 SnN_8

- **SnN_8 *Im*-3 à pression atmosphérique**

À pression atmosphérique, la phase cristalline la plus basse en énergie de SnN_8 est *Im*-3. Cette structure cubique présente un mode de coordination inhabituel de l'étain : quatre dimères N_2 entourent chaque centre d'étain, formant un fragment plan carré ML_4 avec une distance Sn-N de 2,94 Å (voir Figure 5.41). Dans la deuxième sphère de coordination, quatre autres dimères N_2 sont situés au-dessus et en dessous de chaque fragment ML_4 à une distance plus longue de 3,01 Å. La Figure 5.41 montre les fragments $M(N_2)_8$ trouvés dans le composé SnN_8 à l'état solide. Notez que l'empilement qui en résulte conduit la structure à présenter des sites vacants (rayon de 3,23 Å). Dans *Im*-3 SnN_8, chaque N_2 est relié à deux centres métalliques avec des angles Sn-N-N de (~130°). Une liaison N-N légèrement étirée de 1,13 Å est observée, à comparer à 1,10 Å dans le N_2 libre. Les contacts Sn-Sn sont plus longs que 4,9 Å, une signature de la présence de cations Sn^{4+} isolés.

Un modèle ionique est proposé dans lequel un électron est attribué par unité de N_2 (Sn^{4+}, $4N^{-}$). Ici, chaque ligand radical N_2 agit comme un ligand donneur de trois électrons pour deux centres de Sn (voir la structure de Lewis dans la Figure 5.41). Une liaison à deux électrons - deux centres (2e-2c) est associée à la courte distance Sn-N de 2,94 Å, tandis qu'une liaison à deux électrons - trois centres (2e-3c) est associée au long contact Sn-N de 3,01 Å. Ce mode de

liaison explique la stabilité relative de ce composé riche en azote. En effet, SnN_8 *Im*-3 est thermiquement instable même à 300 K, comme le montrent les résultats AIMD (A.5.5 en annexes).

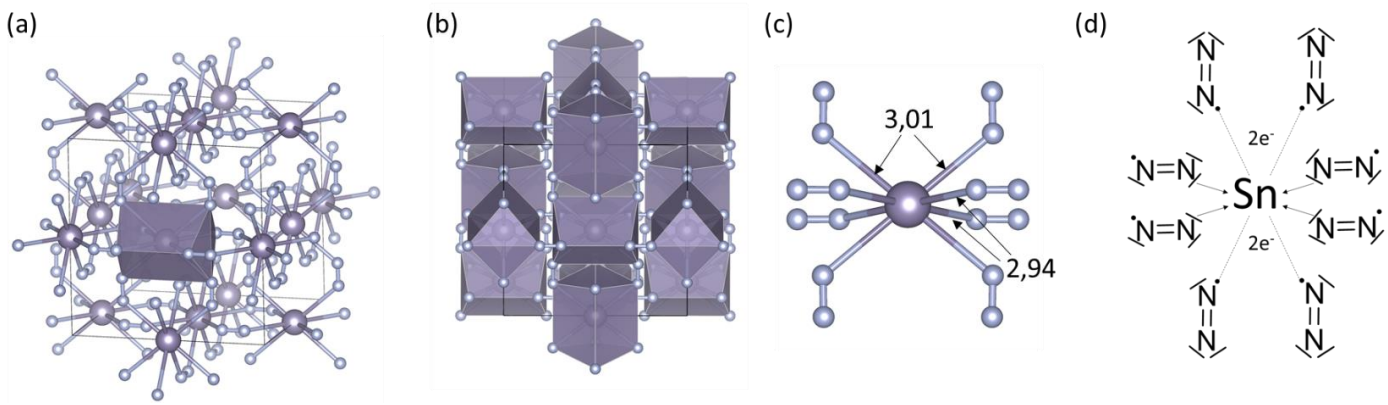


Figure 5.41 (a) (b) Structure cristalline de la phase SnN_8 *Im*-3 à 1atm. (c) Environnement locale du complexe d'étain. Les distances sont en. Å (d) Une structure de Lewis du complexe d'étain.

- **SnN_8 *P*-1-II à haute pression**

La phase SnN_8 à haute pression *P*-1-II présente des chaînes 1D polyazotées compressées dans des canaux d'étain (voir la Figure 5.42). Ce ruban d'azote unidimensionnel est particulièrement intéressant du fait de sa topologie : deux types de cycles sont présents, un à huit et un à six chaînons. Ainsi, l'unité de répétition du poly-N_8 est basée sur un cycle non plan à huit chaînons avec quatre atomes d'azote pyramidaux triconnectés et quatre atomes d'azote coudés diconnectés.

Les distances covalentes N-N sont de 1,30-1,39 Å à 200 GPa, caractéristiques d'une liaison simple. Ces géométries locales sont attendues comme unités de construction N_8^{4-} selon VSEPR, dans lequel l'atome d'étain donne ses quatre électrons de valence (voir une structure de Lewis dans la Figure 5.42). Comme SnN_8 respecte la règle de l'octet, un gap conséquent est attendu dans ce composé à l'état solide entre sa bande de valence et sa bande de conduction. Le calcul de DOS confirme : SnN_8 est un isolant à 200 GPa (gap PBE et HSE06 de 1,7 et 3,1 eV, respectivement, voir A.5.4 en annexes).

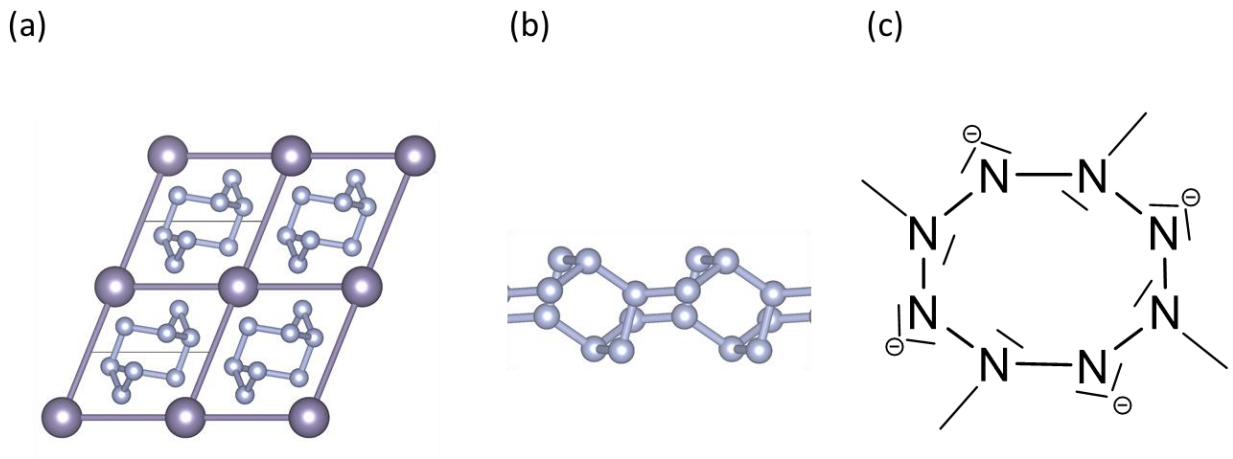


Figure 5.42 (a) Structure cristalline de SnN_8 *P*-1-II à 200 GPa, vue suivant la direction (001). (b) Chaîne polyazotée. (c) Une structure de Lewis de l'unité de répétition N_8^{4-}.

4.8.5 SnN

Les quatre phases du mononitrure d'étain SnN sont toutes métastables de 0 à 200 GPa. Cependant, la phase à haute pression $P6_3/mmc$ présente des fréquences imaginaires lors des calculs des phonons à 200 GPa. Elle est donc dynamiquement instable et ne sera pas discutée par la suite. La séquence de transitions de phase est présentée à la Figure 5.43 où leur enthalpie de décomposition est indiquée à une pression donnée :

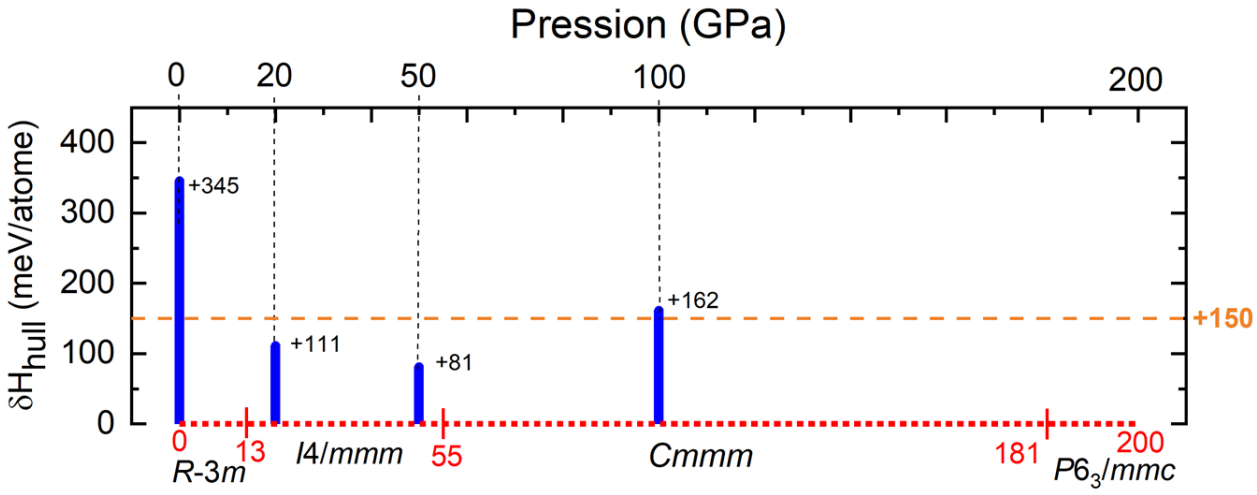


Figure 5.43 Transitions de phases de la compositions SnN. δH_{hull} mesure la position en énergie de la phase par rapport à l'enveloppe convexe.

À pression atmosphérique, notre recherche EA-DFT aboutit à l'identification de la phase cristalline SnN trigonal *R*-3*m* (GE166) comme structure la plus basse en énergie.

Caskey et coll.[164] ont proposé la phase SnN de groupe d'espace *C*2/*m* (GE 12) comme la plus basse en énergie à pression atmosphérique. Dans ce même article, une seconde phase métastable est évoquée de structure type $CuFeO_2$ *P*-1 (GE 2) et proposée comme la structure la plus probable du composé synthétisé.

Les courbes H(P) des structures SnN prédites par nos simulations USPEX et celles publiées par Caskey et coll.[164] sont rapportées en Figure 5.44. Nos calculs DFT montrent que ces phases se situent à une énergie supérieure de notre phase *R*-3*m* (GE 166) de 0 à 14 GPa, plus précisément à +14 meV/atome pour *P*-1 et +111 meV/atome pour *C*2/*m* à pression atmosphérique.

Une forme polymorphique de SiC et GeN, composés isoélectroniques à SnN, cristallise dans le groupe d'espace *Pbca* (GE 61)[186]. Cette phase a aussi été localisée lors des recherches USPEX, mais elle se trouve au-dessus de la structure proposée *R*-3*m* (GE 166). La différence d'enthalpie de formation est de +78 meV/atome à pression atmosphérique. Dans la base de données Materials Project, une phase SnN métallique est proposée avec une structure *Cm* (GE 8) avec des atomes Sn et N tétraconnecté. Encore une fois, elle est bien au-dessus de notre structure *R*-3*m* avec une différence d'enthalpie de +224 meV/atome à pression atmosphérique.

Nous concluons, qu'à ce jour, la structure *R*-3*m* de SnN à pression atmosphérique et T = 0 K est la plus basse en énergie, mais néanmoins métastable thermodynamiquement. À pression atmosphérique, l'enthalpie de formation de SnN *R*-3*m* est de +0,229 meV/atome.

La structure cristalline de la nouvelle phase *R*-3*m* SnN est illustrée dans la Figure 5.44. Elle est basée sur des couches de nitrures Sn_4N_4 empilées le long de la direction (001) avec un espacement inter-feuillet de 2,71 Å (Sn-Sn = 3,41 Å) à 0 GPa. Chaque atome d'azote se situe dans un site tétraédrique avec des distances Sn-N allant de 2,13 Å à 2,35 Å. Les atomes d'étain tétraconnectés sont situés dans le haut et le bas des sites tétraédriques, tandis que les atomes d'étain pentaconnectés se trouvent entre les couches Sn_4N_4. Ce schéma de liaison localisé conduit à un composé à valence mixte Sn(II)-/Sn(IV). La phase *R*-3*m* de SnN est la plus basse

en énergie dans la fenêtre de pression 0-14 GPa. De plus, les simulations AIMD montrent que *R*-3*m* SnN est thermiquement stable, au moins jusqu'à 900 K (voir A.5.5 en-annexes).

Finalement, sa structure de bandes et sa densité d'états ont été calculées aux niveau PBE et HSE06. Ce matériau SnN *R*-3*m* présente un écart énergétique E_g (HSE06) de 0,3 eV (Figure A5.3 en annexes), ce qui indique une propriété de semi-conducteur à pression atmosphérique.

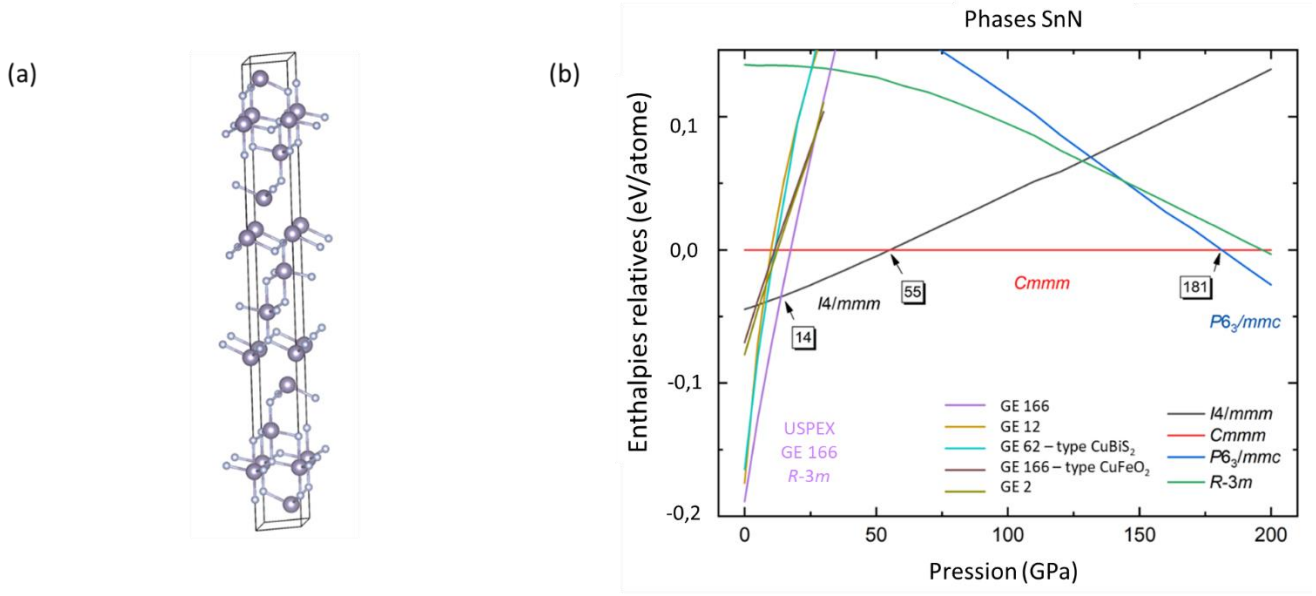


Figure 5.44 Structure cristalline de SnN *R*-3*m* à pression atmosphérique. (b) Évolution des enthalpies calculées des différentes phases SnN en fonction de la pression.

Au-dessus de 14 GPa, la phase tétragonale *I*4/*mmm* (GE 139, Z = 4) est la plus basse en énergie pour le mononitrure d'étain SnN. Son enthalpie de décomposition est calculée à -111 meV/atome à 20 GPa. Sa structure est basée sur des bicouches de nitrures Sn_2N_2 opposées le long de la direction (100) (voir Figure 5.45). Chaque atome d'azote est placé dans un site pyramidal carré avec des distances Sn-N de 2,16 Å (apical) et 2,25 Å (basal) à 20 GPa. L'étain a un environnement octaédrique, $Sn(N)_5Sn$ avec une liaison simple Sn-Sn (2,73 Å dans SnN contre 2,88 Å dans la phase Sn-diamant *Fd*-3*m*). Ce système de liaison localisé conduit à Sn (III) ou à un composé à valence mixte Sn(II)-/Sn(IV) (charges Bader calculées au niveau PBE, Sn=+1,47; N=-1,47). Un gap (HSE06) de 0,8 eV est calculé (voir Figure 5.45), *I*4/*mmm* SnN est un semi-conducteur.

Nous notons que le gap E_g augmente quand la pression augmente (de 0,3 eV à 0,8 eV au niveau HSE06 pour *R*-3*m* à 0 GPa et *I*4/*mmm* à 20 GPa, respectivement).

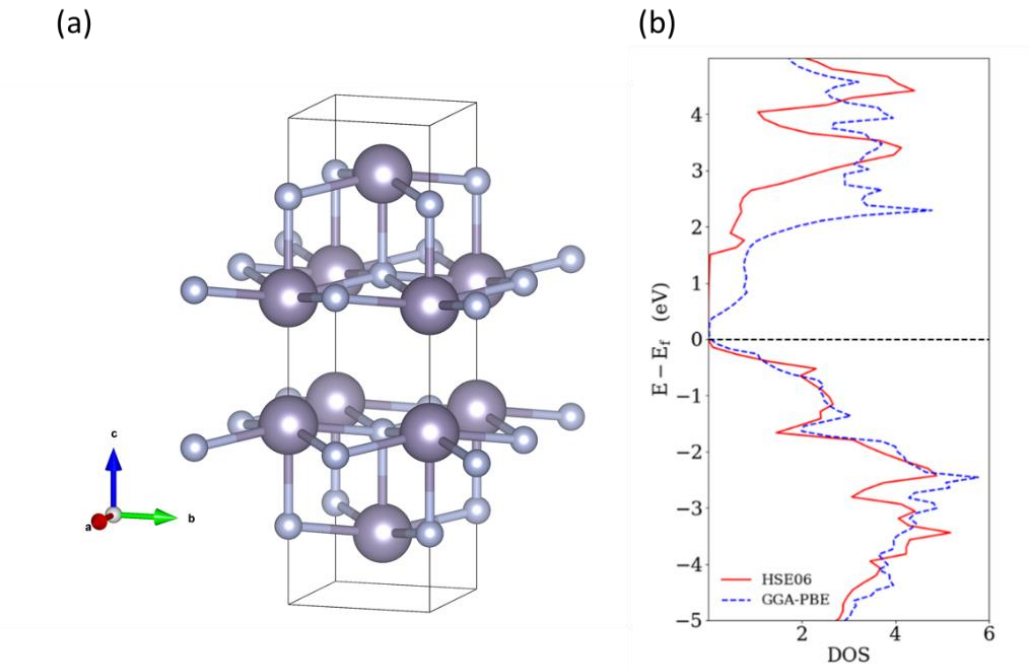


Figure 5.45 (a) Structure cristalline et (b) DOS (PBE et HSE06) de SnN *I*4/*mmm* à 20 GPa.

Au-dessus de 55 GPa, une nouvelle transition de phase est observée : la phase *Cmmm* (GE 65, Z = 6) devient la plus basse en énergie et ceci jusqu'à 181 GPa.

Les feuillets Sn_3N_3 sont observés avec des anions N^{3-} penta- et hexaconnectés (voir Figure 5.46). Notez qu'il y a des électrons délocalisés entre les feuillets. Le niveau de Fermi contient une faible densité d'états, principalement de caractère étain (voir annexes, A.5.4).

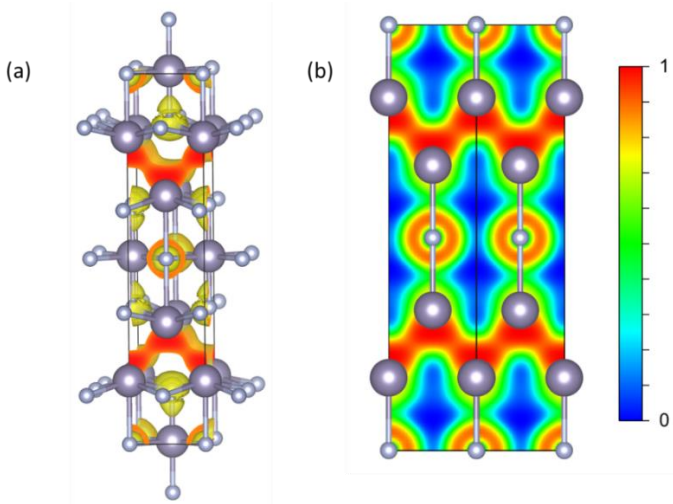


Figure 5.46 Structure cristalline de SnN *Cmmm* à 100 GPa. (a) Isosurface ELF avec une valeur de 0,8. (b) Plan (001) ELF.

4.8.6 Sn_2N et Sn_3N_2

- **Sn_2N**

Les phases Sn_2N sont illustrées dans la Figure 5.48. Cette stœchiométrie 1:2 présente trois phases de 0 à 200 GPa, avec une séquence de transition de phase présentée en Figure 5.47. Notez que la phase *C*2/*m* est dynamiquement instable à haute pression (200 GPa).

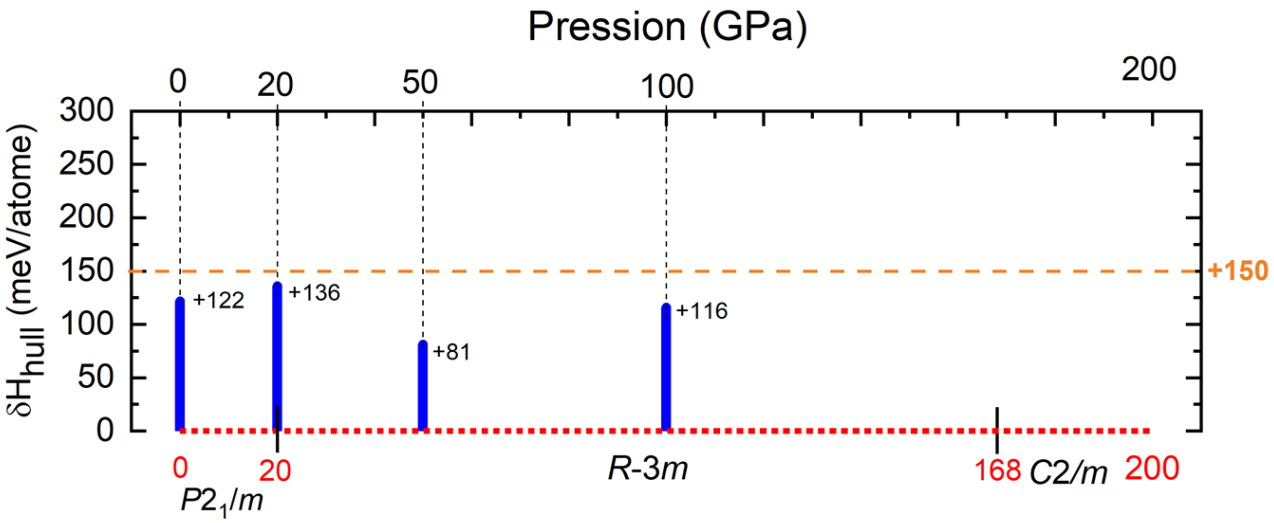


Figure 5.47 Transitions de phases de la compositions Sn_2N. δH_{hull} mesure la position en énergie de la phase par rapport à l'enveloppe convexe.

Dans les phases Sn_2N, des atomes d'azote isolés sont observés, qui peuvent être décrits comme des anions N^{3-} isolés (pour atteindre le compte d'octet). Cela nécessite que les deux atomes d'étain transfèrent trois électrons, ce qui donne cinq électrons de valence par réseau Sn_2. Ces électrons de valence restent dans la charpente de l'étain. Toutes les phases riches en étain sont métalliques, donc les électrons devraient être fortement délocalisés sur tous les atomes. L'attribution d'un numéro d'oxydation formel unique pour l'étain n'est donc pas adaptée ici.

La phase $P2_1/m$ a une enthalpie de formation de +0,160 eV/atome à 1 atm, et est trouvée dynamiquement stable. Sa structure consiste en un réseau déformé de couches Sn hexagonales paquées, avec des atomes N dans les quatre canaux. Le niveau de Fermi traverse une forte densité d'états principalement de caractère Sn. Sn_2N devrait donc être un métal.

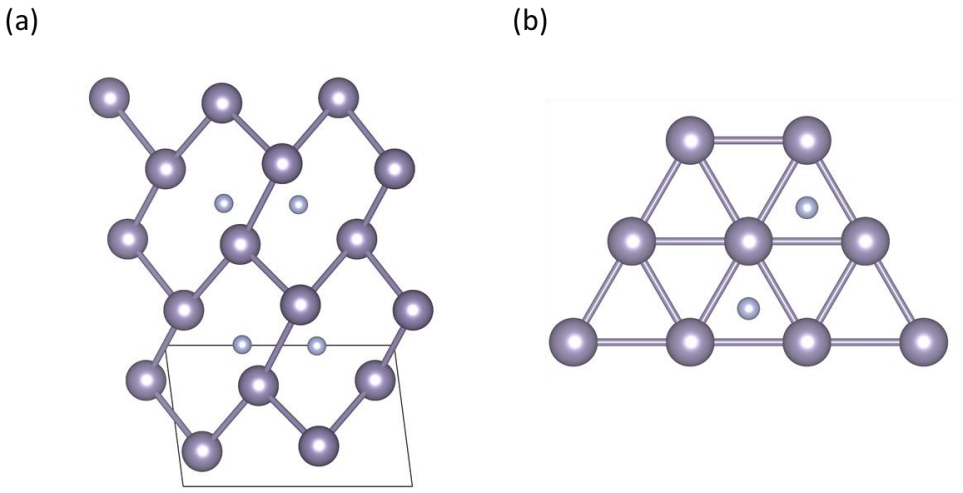


Figure 5.48 Structures cristallines des phases Sn_2N. (a) $P2_1/m$ à 1 atm, (b) $R\text{-}3m$ à 50 GPa.

- **Sn_3N_2**

Nos recherches EA-DFT localisent deux minima locaux pour la composition Sn_3N_2 entre 0 et 200 GPa : $C2/m$ (GE 12, Z = 2) et $P\text{-}3m1$ (GE 164, Z = 1) (voir Figure 5.49). Les paramètres cristallins des deux phases stables dynamiquement et leurs courbes de dispersion de phonons sont données en annexes. La phase $I4/mmm$ qui est la phase la plus basse en énergie à une pression supérieure à 150 GPa présente des fréquences imaginaires à P = 200 GPa.

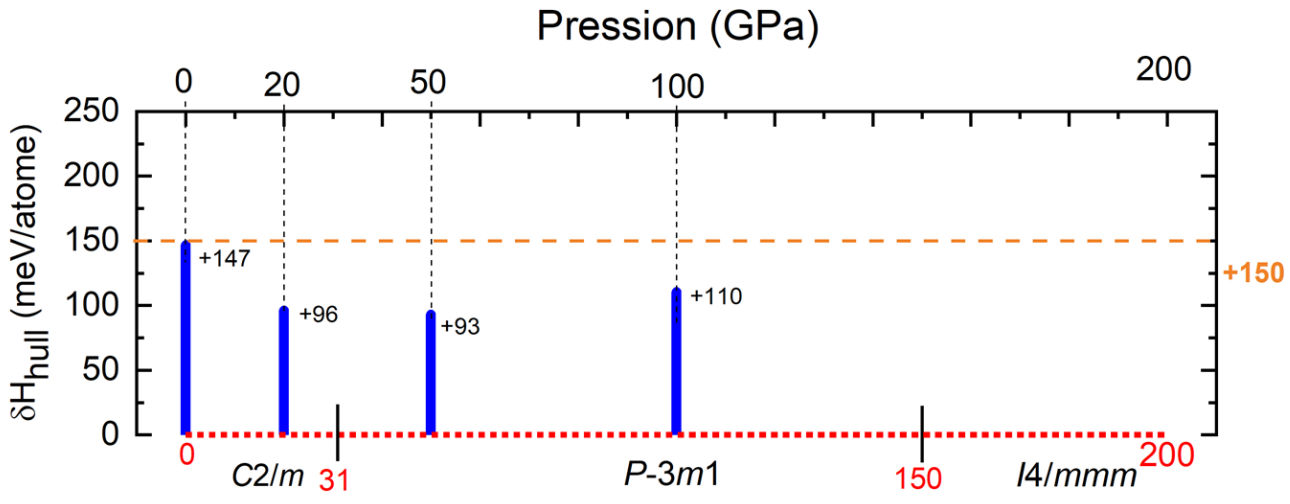


Figure 5.49 Transitions de phases de la compositions Sn_3N_2. δH_{hull} mesure la position en énergie de la phase par rapport à l'enveloppe convexe.

La structure *C*2/*m* peut être considérée comme un empilement de couches Sn hexagonales compactes le long de la direction c avec une distance inter-feuillet de 2,64 Å et 3,18 Å (Sn-Sn=3,13-3,16 Å) à 20 GPa. Les anions N^{3-} occupent la moitié des sites tétraédriques entre deux feuillets de Sn. Ainsi, les cations Sn^{4+} sont entourés de six anions N^{3-} dans les sites octaèdres (Figure 5.50). De plus, la structure Sn_3N_2 peut être vue comme des feuillets Sn_3N_2 à travers des liaisons Sn-Sn délocalisées (Sn-Sn=3.03-3.45 Å à 20 GPa). Formellement un feuillet $[2Sn^{2+}, 1Sn^{4+}, 2N^{3-}]^{2+}$ peut être considéré, où seulement deux électrons par unité formulaire assurent la liaison délocalisée entre les feuillets Sn_3N_2. L'analyse de la projection de DOS (Figure 5.50) montre que le niveau de Fermi traverse une densité d'états avec un caractère étain. Sn_3N_2 est un métal.

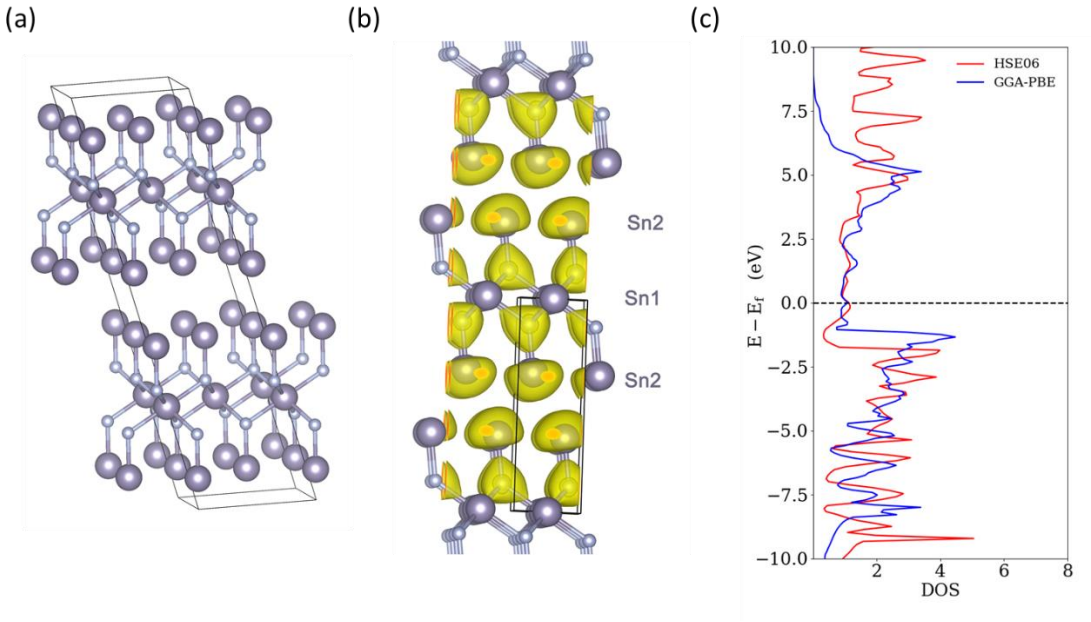


Figure 5.50 (a) Structure cristalline de la phase métastable de Sn_3N_2 *C*2/*m* à 0 GPa. (b) Isosurface ELF avec une valeur de 0,8. (c) DOS de la phase *C*2/*m*.

À une pression supérieure à 31 GPa, une nouvelle phase cubique de Sn_3N_2 apparait. Elle cristallise dans le groupe d'espace *P*-3*m*1. Sa structure est donnée à la Figure 5.51. Des couches monoatomiques hexagonales compactes d'étain présentent un empilement ABAB. Les atomes d'azote occupent les sites octaédriques du réseau d'étain, un plan sur trois étant lacunaire. Les distances Sn-Sn varient de 3,00 Å à 3,35 Å à 50 GPa, la séparation la plus grande est induite par la présence des atomes d'azote (2,88 Å dans l'étain solide à 50 GPa). Formellement, dans Sn_3N_2 *P*-3*m*1 l'étain est de type Sn(II) et peut s'écrire $[3Sn^{2+}, 2N^{3-}]$. Les deux électrons de valence de l'étain occupent des niveaux Sn-Sn (cf. DOS projetée à la Figure 5.51).

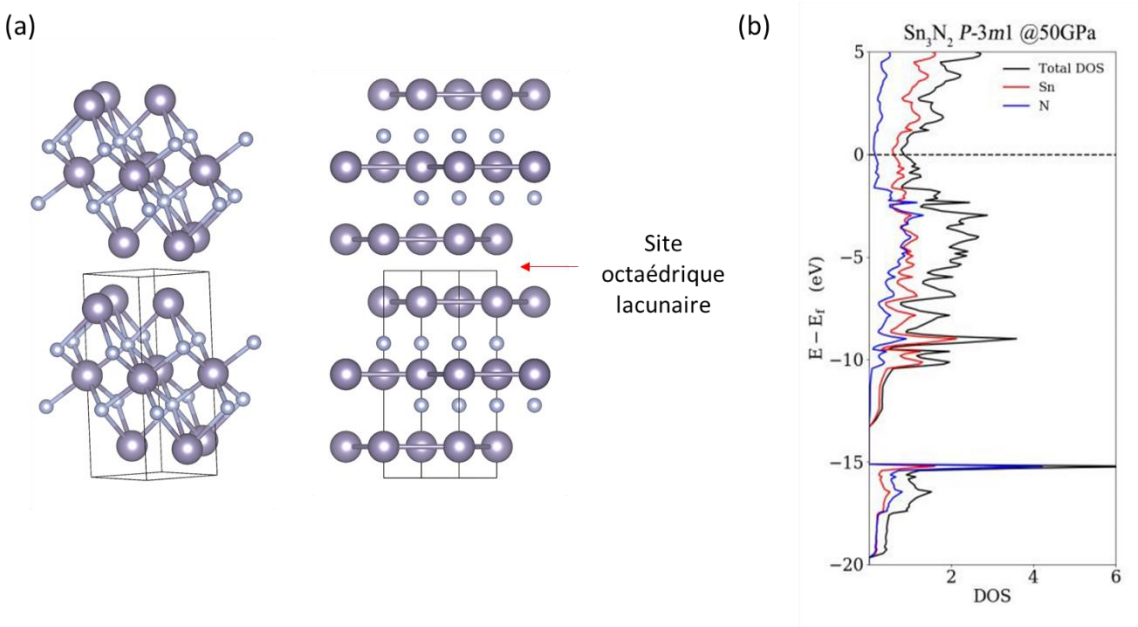


Figure 5.51 Structures cristallines de la phases Sn_3N_2 *P*-3*m*1. (b) DOS calculée au niveau PBE.

5 Propriétés de détonation

Les composés étudiés pourraient être de potentiels matériaux à haute densité d'énergie (HEDM). Nous nous restreignons dans cette étude aux composés thermiquement et dynamiquement stables à pression atmosphérique (T = 0 K), en vue d'une application potentielle. Aussi, les courbes de dispersion des phonons de chaque phase retenue (SnN_2 *Pa*-3, SnN_3 *Imm*2, SnN_4 *P*-1 et SnN_{20} *P*-1) ont été calculées à 0 GPa (voir partie A.5.3 en annexes). Elles présentent toutes des phonons positifs : ces structures sont des minima locaux.

Des simulations AIMD ont été réalisées pour chacune de ces phases afin de s'assurer qu'elle est thermiquement stables à 900 K (sauf SnN_4 stable jusqu'à 400 K). À la suite de ces analyses, quatre compositions sont retenues : SnN_2, SnN_3, SnN_4 et SnN_{20}.

Nous avons calculé la densité d'énergie, la vitesse de détonation (VoD) et la pression de détonation (PoD) de chaque matériau en utilisant l'équation empirique de Kamlet-Jacobs. Le cadre méthodologique est exposé au Chapitre 3, section 4.6.

L'hypothèse suivante est posée : les produits de décomposition sont Sn_3N_4(s) et N_2(g).

Tableau 5.7 Propriétés explosives des composés potentiels HEDM de Sn_xN_y.

Phase	Groupe d'espace	Densité d'énergie (kJ/g)	VoD (km/s)	PoD (GPa)
SnN_2	*Pa*-3	0,53	5,5	22,1
SnN_3	*Imm*2	1,08	8,0	44,7
SnN_4	*P*-1	2,13	11,2	86,9
SnN_{20}	*P*-1	2,85	10,2	52,5

Dans le Tableau 5.7, nous voyons que la vitesse de détonation varie de 5,5 à 11,2 km/s, ce qui se situe dans la plage expérimentalement déterminée du cyclotétraméthylène tétranitramine $(CH_2)_4(NNO_2)_4$ HMX (VoD ~ 9,1 km/s), du 2,4,6-trinitrotoluène explosif (TNT) (VoD ~ 6,9 km/s) et l'azoture de plomb explosif $Pb(N_3)_2$ (VoD ~ 3,8 km/s)[187].

Le domaine de stabilité pour le pentazolate d'étain débute à 42 GPa (voir Figure 5.35), une pression théorique inférieure à celle calculée pour l'azote polymérisé *cg*-N (56 GPa au niveau PBE), obtenu expérimentalement. Aussi, ce résultat fait de ce composé un candidat pour les matériaux HEDM.

6 Conclusion

En résumé, le diagramme de phase composition-pression du système Sn-N a été établi. Les recherches CSP ont été effectuées à l'aide d'un algorithme évolutionnaire combiné à des calculs DFT périodiques. Les structures cristallines de l'état fondamental des nitrures d'étain ont été étudiées à pression ambiante et à des pressions allant jusqu'à 200 GPa. En plus des composés expérimentaux Sn_3N_4, SnN et SnN_2, cinq nouvelles stœchiométries sont proposées – à savoir SnN_x avec x = 4, 5, 6, 8 et 20 – qui sont thermodynamiquement et dynamiquement stables à des plages de pression spécifiques. De plus, des composé métastables, Sn_3N_2, Sn_2N et SnN_3 sont des minima locaux.

Nous récapitulons les arrangements structuraux et la dimensionnalité du réseau covalent d'azote observés dans ces phases au Tableau 5.8. La variété de leurs structures cristallines peut être classée en trois catégories :

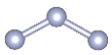
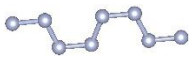
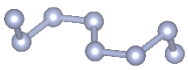
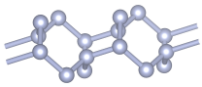
1. Les structures « nitrures » avec des atomes d'azote isolés, formellement des anions N^{3-} comme observé dans la spinelle Sn_3N_4.
2. Les phases avec des motifs anioniques covalents de type « molécule encapsulée ».
3. Les composés avec des chaînes infinies d'atomes d'azote, polymères encapsulés dans un champ de cations.

Fait intéressant, Sn_3N_4 présente une ouverture du gap énergétique par la pression (effet PIEGI) dû à une augmentation de la polarisation des liaisons Sn-N sous pression. Un modèle orbitalaire est proposé pour expliquer ce comportement : la combinaison de liaisons fortement polarisées, l'alternance de liaisons Sn-N et la symétrie des orbitales CBM et VBM au point gamma induit un effet PIEGI dans les composés Sn_3N_4.

Dans la partie riche en azote du diagramme de phase, une série de formes cristallines de polyazotes ont été obtenues, allant de petites unités moléculaires composées de quelques atomes (dimère N_2, N_3 coudé, cycle N_6, et chaînon N_8) aux systèmes polymériques (chaîne infinie en zigzag et ruban).

Ces réseaux de polyazotes anioniques sont stabilisés par des interactions ioniques sous haute pression. Les phases hautes pressions riches en azote *Pa*-3 SnN_2, *Imm*2 SnN_3, *P*-1 SnN_4 et *P*-1 SnN_{20} sont *quenchable*s à pression ambiante. L'analyse des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* révèle que leurs réseaux d'azote peuvent être préservés jusqu'à 900 K, sauf SnN_4 qui se décompose au-delà de 400 K. Ces phases sont donc prometteuses pour les matériaux HEDM.

Tableau 5.8 Caractéristiques structurales des édifices covalents polyazotés dans les composés (méta)stable Sn_xN_y sous pression.

Information structurale	**Réseau d'azote**	**Composés Sn_xN_y**	**CEV**	**Groupe d'espace et domaine de stabilité associé (GPa)**
Azote isolé		Sn_3N_4	8	*Fd*-3*m*, 0-31 ; $P2_1/c$, 31-69; *R*3*c*, 69-88; *I*-43*d*, >88
		SnN *métastable*	9	*R*-3*m*, 0-14; *I*4/*mmm*, 14-55; *Cmmm*, 55-181
Haltère N_2		SnN_2	7	*P*a-3, 13-47 ; $P3_1/21$, 47-70
		SnN_4	6	*I*4/*mcm*, 11-55
		SnN_5	5,8	*P*-1, 46-96
		SnN_6	5,7	*R*-3*c*, 13-50
		SnN_8 *métastable*	5,5	*Im*-3, 0-26
N_3 coudé		SnN_3 *métastable*	3,2	*Imm*2, 0-58
Cycle N_5 pentazolate		SnN_{20}	2,1	*I*-4, 42-62 métastable *P*-1, 0-4 ; *P*1, 82-116
Cycle N_6		SnN_6 MgN_3-like	5,7	*Ibam*, >50
Chaînon N_8		SnN_5	5,8	*P*-1, 46-96
Chaîne 1D trans		SnN_3 *métastable*	3,2	*C*2/*m*, >58
Chaîne zigzag N_8 centrosymétrique		SnN_4	6	*P*-1, >75
Chaîne infinie poly-(N_4)		SnN_8	5,5	*P*-1, 47-70
Réseau 1D azoté		SnN_8 *métastable*	5,5	*P*-1, >139

CEV = (5y+4x)/y

.

CHAPITRE 6

LE SYSTÈME SILICIUM-AZOTE

1 Introduction

Le nitrure de silicium Si_3N_4 est découvert à l'état naturel en 1955 dans des météorites[188]. Les nombreuses propriétés (mécaniques et chimiques) de ce matériau ont augmenté l'intérêt porté à ce nouveau composé. Si_3N_4 est une céramique très dure (8,5 sur l'échelle de Mohs) utilisée comme outil de coupe, mais aussi dans d'autres applications industrielles (automobile, électronique …). Pendant plusieurs années, seule la composition 3:4 était connue et étudiée dans le système Si-N.

Dans les années 1950, deux phases de Si_3N_4 ont été synthétisées, α et β[182,189–192]. Aux conditions standards, la première est la plus stable des phases Si_3N_4, et la deuxième est observée à haute température. En 1999, un nouveau polymorphe a été caractérisé à haute pression, la phase γ, plus connue sous le nom de spinelle[192,193]. Plusieurs études (expérimentales et théoriques)[194–202] ont été entreprises pour mieux comprendre les propriétés de ces composés, leurs stabilités relatives et déterminer leurs transitions de phase. Puis dès 2001, une phase post-spinelle Si_3N_4 à très haute pression a été proposée pour la première fois par l'équipe de Kroll[203]. Elle est isostructurale à la structure type $CaTi_2O_4$. D'autres articles, basés sur des calculs DFT, ont confirmé leur proposition[204,205].

Sur la base de calculs théoriques, d'autres phases ont été proposées. Sur une hypothèse d'isovalence, Kroll et coll. prédisent la phase Si_3N_4 *R*-3, dérivée de la structure haute pression de la willemite Zn_2SiO_4, qui compte 32 électrons de valence comme Si_3N_4. En 2015, Cui et coll.[205] étudient les phases stables et métastables de Si_3N_4 en utilisant la méthode d'optimisation par essaim particulaire avec le code CALYPSO (voir Chapitre 2). Leur méthodologie permet d'identifier les phases expérimentales α, β et γ, et la phase post-spinelle type $CaTi_2O_4$. De plus, plusieurs phases métastables ont été proposées, nommées t-, m- et o-Si_3N_4.

Plus récemment, une nouvelle stœchiométrie SiN_2 a été caractérisée à haute pression par une équipe japonaise dirigée par Ken Niwa à l'université de Nagoya[165]. Le groupe de Ken Niwa s'intéresse à la réactivité des éléments du groupe 14 avec l'atome d'azote à des conditions extrêmes : haute pression et haute température. Le composé SiN_2 trouvé cristallise dans une maille cubique connue sous le nom de pyrite. Ils viennent ainsi confirmer des précédentes

études théoriques proposant la pyrite comme structure pour les composés AN_2 (avec A=C, Si et Ge)[206–208]. L'étude met également en avant les propriétés élastique et optique du matériau.

Une autre étude de Kroll[209] s'est intéressée au diagramme de phase Si-N en fonction de la pression et de la température. Ils ont étudié l'effet du potentiel chimique de l'azote, à haute pression, sur la stabilité des différentes phases d'azote, mais aussi de deux systèmes azotés (Ti-N et Si-N). En fonction de l'approximation choisie pour décrire l'évolution du potentiel chimique de l'azote, les domaines de stabilités des phases Si_xN_y (Si_3N_4, SiN_2 et SiN_4) sont décalés. Par ailleurs, ils proposent une composition SiN_4 dans la structure *R*-3*c* (GE 167), de type calcite $CaCO_3$ phase stable au-dessus de 62 GPa (valeur calculée en PBE).

D'autres compositions ont été explorées par calcul DFT : SiN[186], Si_2N_3 (MaterialsProject) et Si_3N_2[210], à chaque fois en partant de structures déjà connues (avec le même nombre d'électrons).

Dans cette étude, nous nous proposons d'explorer l'hypersurface d'énergie potentielle de Si-N dans la gamme de pression 0-200 GPa à l'aide de notre méthodologie EA-DFT. L'objectif est de vérifier si d'autres compositions peuvent émerger sous l'effet de la pression, avec de nouveaux motifs polyazotés.

2 Détails de calcul

Pour identifier les structures et les compositions stables du système Si-N, des recherches à composition variable EA-VC avec USPEX sont effectuées à différentes pressions : 0, 20, 50, 100 et 200 GPa. Ensuite, des recherches à compositions fixes EA-FC sont réalisées pour toutes les configurations (x, y) trouvées à chaque pression. Le but est de vérifier que ces structures sont bien des minima de l'hypersurface PES à une pression donnée. Le nombre total d'atomes dans la maille primitive est de 40. Au total, environ 2 000 structures sont optimisées à chaque simulation USPEX.

Les relaxations de structure (forme, volume, positions atomiques) sont effectuées selon la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cadre de la méthode d'ondes planes augmentées (PAW-DFT) implémentée dans le code VASP. La fonctionnelle Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) de l'approximation du gradient généralisée (GGA) est utilisée. Les pseudopotentiels utilisés contiennent 4 et 5 électrons de valence, respectivement pour l'atome de silicium ($3s^2 3p^2$) et l'atome d'azote ($2s^2 2p^3$). Une énergie de coupure de 600 eV est utilisée dans une grille uniforme centrée en point Γ avec un espacement de $2\pi \times 0.03$ $Å^{-1}$ pour l'échantillonnage de l'espace réciproque.

Toutes les structures sont optimisées à des pressions allant de 0 à 200 GPa jusqu'à ce que les forces sur les atomes soient inférieures à 1 meV/Å. Il en résulte des enthalpies qui convergent à 1 meV/atome (inférieure à une précision chimique de 1 kcal/mol, soit 0,04 eV/atome). Les énergies, les structures de bandes et la densité d'états électroniques de certaines phases Si_xN_y sont calculées au niveau PBE. L'approche DFT-PBE s'est avérée adaptée pour la description des propriétés structurales des matériaux. En revanche, elle sous-estime la valeur du gap énergétique. Par conséquent, le gap optique (E_g) est calculé avec la fonctionnelle hybride HSE06 pour quelques cas bien précis.

Le domaine de stabilité thermodynamique des phases trouvées a été établi par le calcul de leurs enthalpies en fonction de la pression, courbes nommées H(P), où un pas de variation de pression de 5 GPa entre 0 et 50 GPa et 10 GPa au-delà a été choisi (cf. Chapitre 3 pour les détails).

La stabilité dynamique des structures est vérifiée par l'absence de fréquences imaginaires dans leur domaine de stabilité. Les courbes de dispersion des phonons sont calculées à l'aide de la méthode de déplacement fini implémentée dans le code PHONOPY. La *quenchablity* des phases prédites est aussi vérifiée. La stabilité thermique des structures est évaluée par calculs AIMD, qui sont réalisés en utilisant le code VASP à température fixe.

3 (Méta)stabilité

Selon la méthode de synthèse employée, il est envisageable qu'une nouvelle composition puisse être identifiée, quand bien même elle serait métastable thermodynamiquement. Il est aisé d'imaginer une situation où l'hypersurface d'énergie potentielle d'un système binaire A-B présenterait un composé métastable et des barrières d'activation n'autorisant pas sa décomposition en ses éléments ou autres compositions selon les conditions expérimentales.

La chimie moléculaire regorge d'exemples où les isomères fleurissent et les espèces instables thermodynamiquement – enthalpie de formation positive – existent : le dioxyde de carbone CO_2, le disulfure de carbone CS_2[211]…

On retrouve la même règle en chimie du solide, avec des composés métastables thermodynamiquement mais néanmoins stables cinétiquement. Les polymorphes sont de parfaits exemples. Dans la chimie des nitrures, plusieurs exemples existent dont :

- FeN_4 à haute pression[212].
- CsN_5 à haute pression[39], obtenu à partir de réactifs CsN_3 et N_2.

Au Tableau 6.1, nous listons quelques composés synthétisés qui ont fait l'objet d'études théoriques où il est clairement montré leur métastabilité.

Tableau 6.1 Exemples de composés nitrures métastables caractérisés expérimentalement.

Composé	MaterialProject[a]	Groupe d'espace	Enthalpie de formation (eV/atome)	δH_{Hull} (meV/atome)
C_3N_4	(mp 570572)	*R*3*m*	0,146	146
$B_{13}N_2$	(mp 534)	*R*-3*m*	-0,254	135
AlN	(mp 1330)	*Fm*-3*m*	-1,412	172
AgN_3	(mp 2247)	*Ibam*	0,354	354

[a]Banque de données : https://materialsproject.org/[213]

De plus, selon le choix des réactifs, des catalyseurs de réaction, voire des supports de croissance cristalline, on peut imaginer qu'une phase pourrait être synthétisée alors qu'elle n'est pas observée dans les conditions classiques (réactifs : N_2 gazeux et Si(s) ; haute température/haute pression).

Pour cette étude du diagramme de phase silicium-azote sous pression, nous avons choisi d'étudier toutes les compositions (x:y) métastables dont au moins une phase se situe à une énergie inférieure à 190 meV/atome de l'enveloppe convexe. Ce critère énergétique est issu d'une analyse statistique d'enthalpies de formation calculées théoriquement de composés nitrurés expérimentaux[180].

En fonction de la source d'azote choisie en référence pour le calcul de l'enthalpie de formation d'un nitrure, l'enthalpie du réactif azoté sera modifiée (voir Figure 6.1). Par conséquent, l'enveloppe convexe peut être construite en référence aux réactifs considérés. La Figure 6.1 illustre ce changement. Dans cet exemple, la composition 1:4 se situe sur l'enveloppe convexe Si-N dès lors que la source azotée n'est pas le minimum global à une pression donnée.

Cet artifice de présentation des résultats a été utilisé récemment par A. R Oganov et coll.[214] dans leur étude du système binaire He-N sous pression. La phase métastable ε-N_2, cristal moléculaire, a été prise comme référence en place de la phase stable polymérisée *cg*-N entre 50 et 100 GPa. En effet, la phase ε-N_2 est observée expérimentalement jusqu'à ~110 GPa et à une température de ~2 000 K[8] alors qu'une transition de phase théorique ε-N_2 → *cg*-N est calculée à une pression de 56 GPa. Ainsi, le composé HeN_4 se situe sur leurs enveloppes convexes bien que cette phase soit thermodynamiquement métastable.

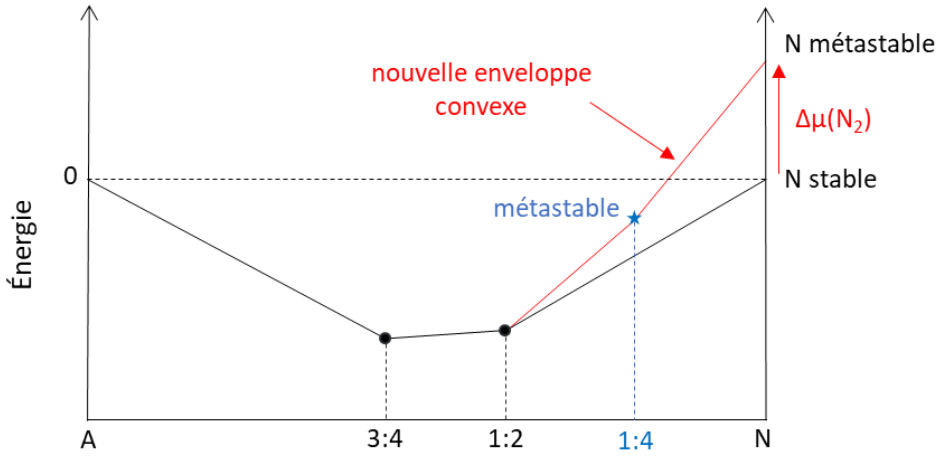


Figure 6.1 Illustration du changement de l'enveloppe convexe en fonction de la source de l'azote.

Nous utiliserons cette présentation pour nos résultats avec la phase ε-N_2 considérée comme référence dans la gamme 50-100 GPa, bien qu'elle soit thermodynamiquement métastable.

4 Exploration EA-DFT du diagramme de phase Si-N sous pression

La stabilité thermodynamique des composés Si_xN_y est vérifiée en calculant les enthalpies de formation de 0 à 200 GPa. À 0 K, l'enthalpie de formation de l'état fondamental est définie comme suit :

$$\Delta H_f\,(Si_xN_y) = H(Si_xN_y) - xH(Si) - yH(N)$$

avec $H = E_e + PV$ et H, E_e, P et V correspondant à l'enthalpie, l'énergie électroniques totale, la pression externe exercée sur le cristal (ici 0, 20, 50, 100 et 200 GPa) et le volume, respectivement. L'unité est l'électronvolt par atome (eV/atome). Les enthalpies H(Si) et H(N) sont calculées à partir des phases les plus basses en énergie du silicium et de l'azote à chaque pression. Il nous faut à présent déterminer les transitions de phases du silicium entre 0 et 200 GPa (celles de l'azote sont discutées au chapitre 4).

Nos recherches bibliographiques[215–218] relatives aux phases de silicium sous pression nous ont permis de sélectionner les phases listées ci-dessous. Les pressions de transition de phase sont issues des travaux DFT de Katzke et coll. [215] :

$$Fd\text{-}3m \xrightarrow{11,7} I4_1/amd \xrightarrow{13,2} Imma \xrightarrow{15,4} P6/mmm \xrightarrow{38} Cmca \xrightarrow{42} P6_3/mmc \xrightarrow{79} Fm\text{-}3m \xrightarrow{\text{Jusqu'à 200}}$$

Nos simulations numériques EA-DFT ont été effectuées à P = 0, 20, 50, 100 et 200 GPa, par conséquent quatre phases silicium sont considérées, toutes localisées par nos recherches CSP avec USPEX :

- *Fd*-3*m* (GE 227) à 1 atm.
- *P*6/*mmm* (GE 191) à 20 GPa.
- *P*6$_3$/*mmc* (GE 194) à 50 GPa.
- *Fm*-3*m* (GE 225) à 100 et 200 GPa.

L'analyse des courbes H(P) présentées à la Figure A6.1 en annexes de ces quatre phases entre 0 et 200 GPa aboutit aux transitions de phase suivantes :

$$Fd\text{-}3m \xrightarrow{10} P6/mmm \xrightarrow{35} P6_3/mmc \xrightarrow{80} Fm\text{-}3m$$

Leurs structures sont représentées à la Figure 6.2.

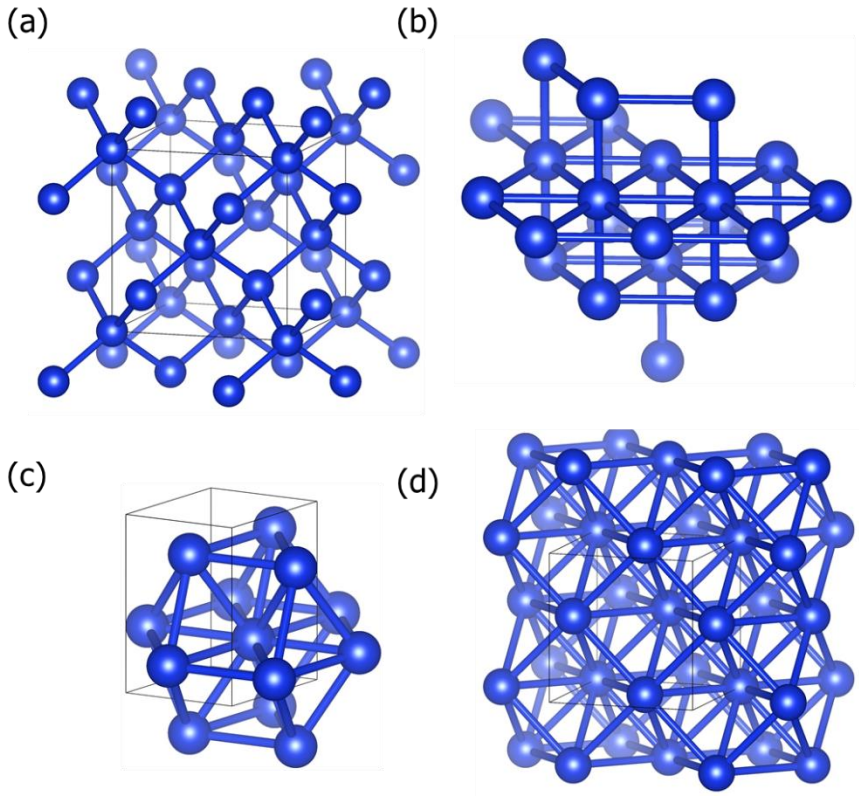


Figure 6.2 Structures cristallines des phases de silicium (a) *Fd*-3*m* à 0 GPa, (b) *P*6/*mmm* à 20 GPa, (c) *P6*$_3$/*mmc* à 50 GPa et (d) *Fm*-3*m* à 100 GPa.

Notre exploration du système binaire Si-N sous pression conduit à la construction de cinq enveloppes convexes présentées à la Figure 6.3. Les phases stables thermodynamiquement sont visualisées par un disque et localisées sur l'enveloppe convexe. Les phases métastables sont localisées au-dessus de cette enveloppe convexe et représentées par un cercle ou une étoile (phases *quenchables*). Une autre représentation de la localisation de ces phases métastables est donnée en Figure 6.4.

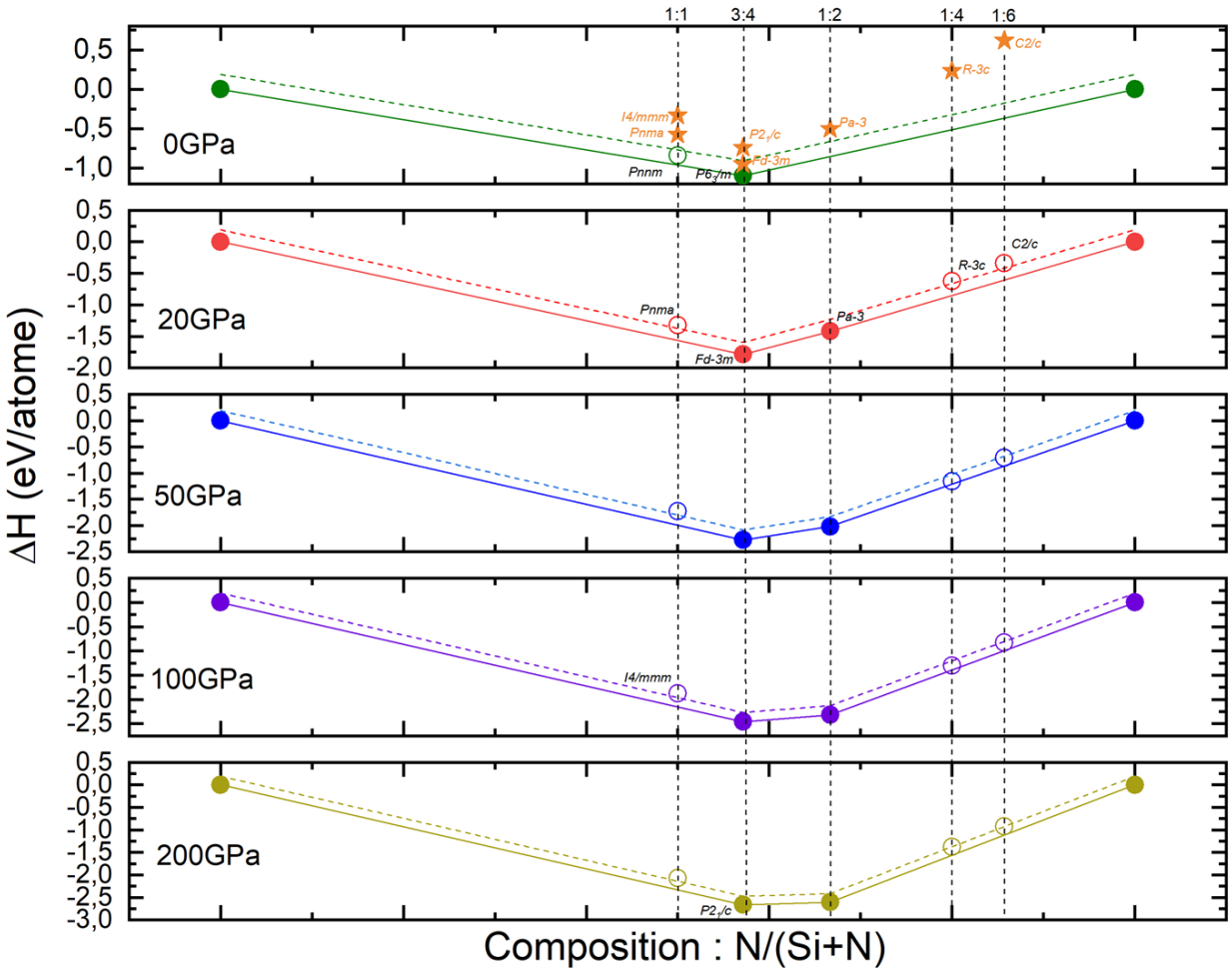


Figure 6.3 Diagrammes enveloppes convexes du système Si-N à différentes pressions.

A pression atmosphérique, une seule composition stable thermodynamiquement est trouvée ; il s'agit de la composition 3:4. Ce rapport 3:4 est attendu pour qui applique les règles de stabilité des atomes au sein d'un édifice chimique : règles de l'octet/duet/18 électrons. Dans le cadre du modèle ionique où l'élément électropositif cède tous ses électrons de valence, la répartition 3 Si^{4+} / 4 N^{3-} est vérifiée, et chaque ion respecte la règle de stabilité, ici règle de l'octet.

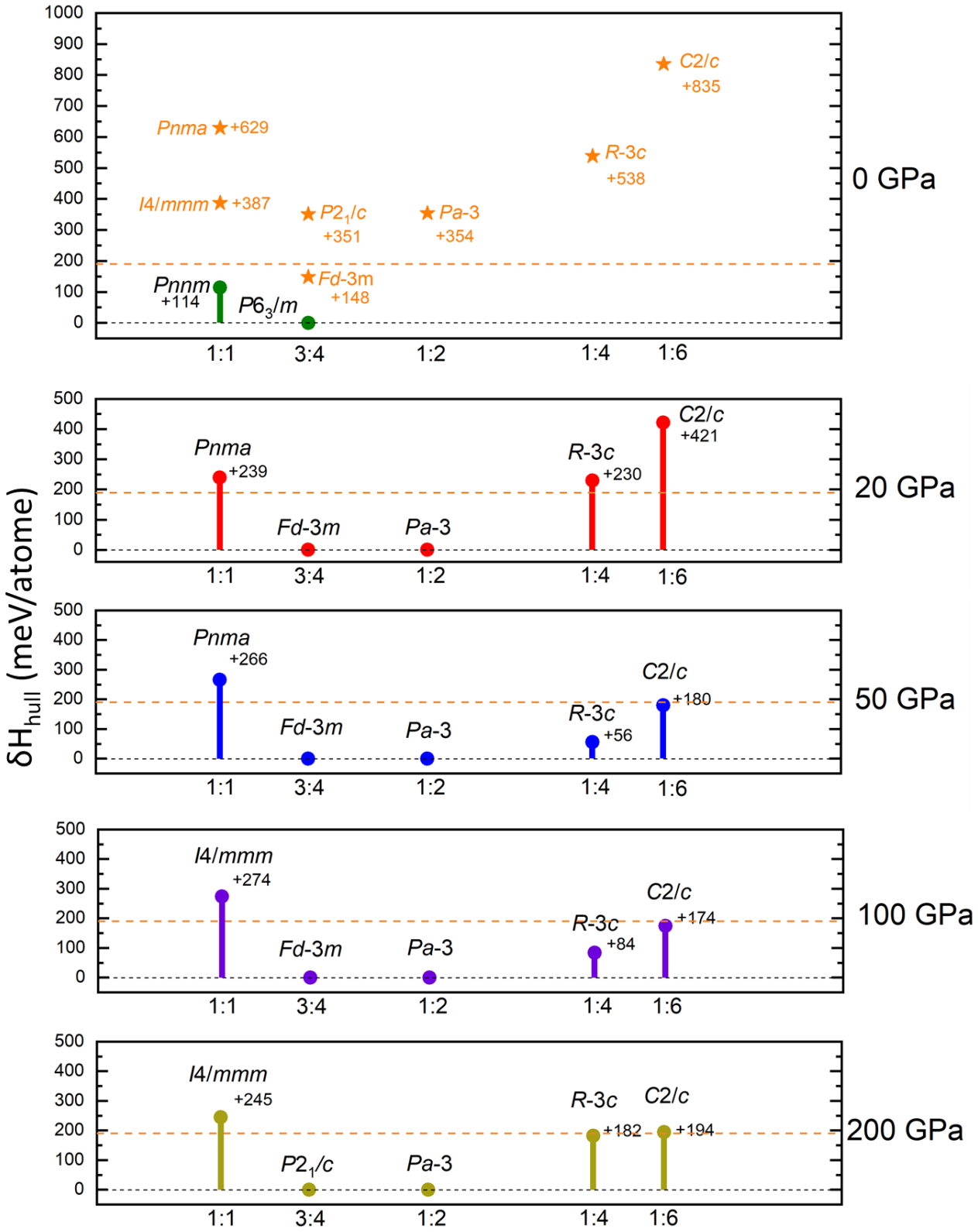


Figure 6.4 Phases stables et métastables dans le diagramme binaire Si-N. Le domaine de viabilité est fixé à 190 meV/atome. δH_{hull} mesure la position en énergie de la phase par rapport à l'enveloppe convexe (à 0, la phase est stable ; si $\delta H_{hull} > 0$, elle est métastable).

Aux pressions supérieures, une nouvelle composition émerge sur l'enveloppe convexe, la composition 1:2. Ces deux compositions, Si_3N_4 et SiN_2, sont les uniques compositions expérimentalement caractérisées à ce jour. Ce résultat CSP valide donc notre approche méthodologique.

La Figure 6.4 regroupe nos résultats où les phases métastables sont localisées sur le graphe à une énergie relative à l'enveloppe convexe. Trois nouvelles compositions émergent, les compositions 1:1, 1:4 et 1:6 qui s'ajoutent aux compositions 3:4 et 1:2. Ces compositions présentent au moins une phase localisée dans la fenêtre de viabilité thermodynamique.

5 Études électroniques et structurales des phases Si_xN_y

Dans cette partie, nous allons présenter les domaines de stabilité en pression de chaque phase proposée et les pressions de transition de phase pour chaque composition entre 0 et 200 GPa.

Puis, nous décrivons chaque structure cristalline Si_xN_y et discutons l'évolution de leurs propriétés structurales selon la pression. Enfin, l'analyse de la densité électronique de chaque structure nous permet d'établir une relation entre l'arrangement structural et les propriétés électroniques, objectif primordial de notre étude théorique.

Nous commençons notre discussion des propriétés structurales et électroniques des phases prédites par les compositions 3:4 et 1:2 où au moins une phase a été caractérisée expérimentalement. Puis les autres compositions seront abordées, 1:4, 1:6 et finalement 1:1.

5.1 Si_3N_4

5.1.1 Les transitions de phase

L'analyse des résultats CSP aux différentes pressions d'étude aboutit à la proposition de trois structures polymorphiques stables de Si_3N_4 de groupes d'espace $P6_3/m$ (phase β), Fd-3m (phase γ) et $P2_1/c$. Leurs enthalpies de formation ΔH_f sont négatives et inférieures en énergie à celles de tous les points stationnaires Si_xN_y calculés lors de nos simulations numériques. Donc, ces phases cristallines sont localisées sur les enveloppes convexes du diagramme binaire Si-N à P = 0, 20, 50, 100 et 200 GPa. Les Figure 6.3 et Figure 6.4 résument ces résultats.

Les recherches ont bien trouvé les phases Si_3N_4 caractérisées expérimentalement, à savoir la phase β à pression atmosphérique et la phase γ à haute pression.

De plus, une nouvelle phase à très haute pression (au-dessus de 145 GPa) a été identifiée, plus basse en énergie que celle décrite dans la littérature[203]. Elle cristallise dans un système monoclinique dans le groupe d'espace $P2_1/c$ (GE 14, Z = 2).

La Figure 6.5 présente les courbes H(P) de ces trois phases Si_3N_4.

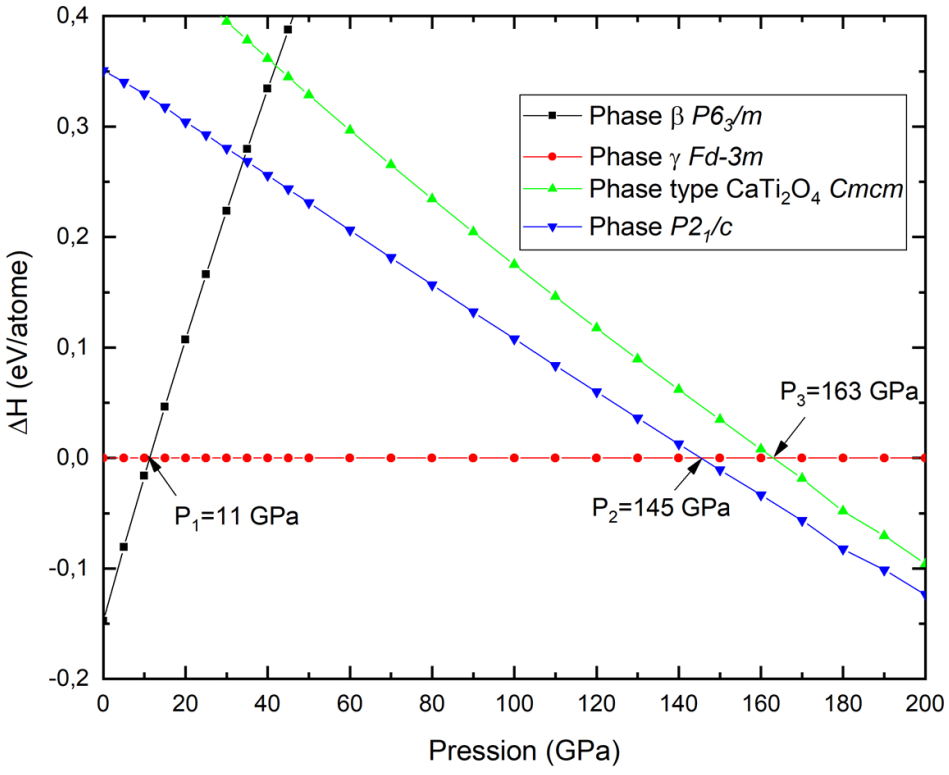


Figure 6.5 Courbes H(P) des différentes phases Si_3N_4 relatives à la phase γ.

La phase β-Si_3N_4 *P*6_3/*m* (GE 176, Z = 2) est stable jusqu'à 11 GPa tandis qu'à une pression supérieure, la phase γ-Si_3N_4 *Fd*-3*m* (GE 227, Z = 8) devient la structure la plus stable. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature (cf. Tableau 6.2) et confortent le choix de notre méthodologie DFT.

Tableau 6.2 Comparaison des pressions de la transition β → γ dans Si_3N_4.

Référence	**P_1 (GPa)**	**Méthode**	
		Fonctionnelle	**Energie de coupure**
Ce travail	11	PBE-GGA (VASP)	600 eV
Tatsumi et coll.[204]	16	PBE-GGA (VASP)	360 eV
Kroll et coll.[203]	13	PBE-GGA (VASP)	500 eV
Cui et coll.[205]	16	PBE-GGA (VASP)	770 eV

La phase haute pression *P*2_1/*c* est thermodynamiquement stable de 145 à 200 GPa (la pression maximale du domaine d'étude). Est-elle plus stable que les phases post-spinelle proposées avant nos travaux ?

En 2001, Kroll et von Appen publient une étude théorique[203] portant sur la recherche de la phase post-spinelle de Si_3N_4, motivés par la synthèse de la phase haute pression γ de type spinelle en 1999. Ils sélectionnent une trentaine de composés expérimentaux binaires A_3X_4 et ternaires AB_2X_4 dont le nombre de coordination moyen (CN) des atomes A/B est supérieur à cinq (CN = 5,33 pour la structure spinelle), émettant l'hypothèse que CN augmente quand la pression augmente. Ils étudient la stabilité des composés Si_3N_4 (de 0 à 250 GPa) et propose la structure type $CaTi_2O_4$ comme phase Si_3N_4 post-spinelle à une pression supérieure à 160 GPa. Elle est décrite dans un système cristallin orthorhombique de groupe d'espace *Cmcm* (GE 63, Z = 4). Les atomes de silicium occupent des sites octaédriques et prismatiques donc le nombre de coordination de Si est 6 pour cette structure post-spinelle, bien supérieure au CN = 5,33 de la structure β de type spinelle (voir Figure 6.6).

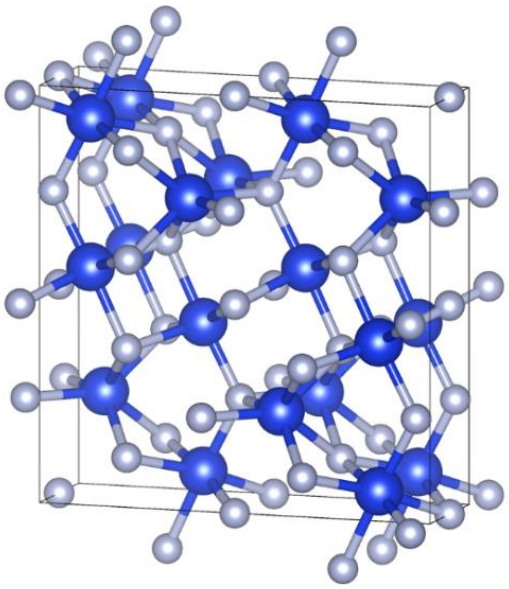


Figure 6.6 Structure cristalline de la phase Si_3N_4 type $CaTi_2O_4$ *Cmcm*.

L'équipe de Tatsumi confirme, par des calculs DFT, la stabilité de la structure type $CaTi_2O_4$[204], bien qu'ils proposent une transition de phase à pression supérieure (> 210 GPa).

Une autre étude en 2015 s'intéresse aux phases stables et métastable de Si_3N_4[205]. Par une approche *ab initio* combinée à un algorithme d'optimisation par essaim particulaire avec le code CALYPSO (voir Chapitre 2), ils proposent la séquence suivante pour les transitions de phase :

$$\beta\text{-}Si_3N_4\ P6_3/m \xrightarrow{16,4} \gamma\text{-}Si_3N_4\ Fd\text{-}3m \xrightarrow{193} Si_3N_4\ \text{type-}\ CaTi_2O_4$$

Nos courbes H(P) (Figure 6.5) montrent que la transition de phase $\gamma \rightarrow CaTi_2O_4$ se fait à 163 GPa, une valeur en accord avec celle déterminée par les travaux de Kroll (P ~160 GPa)[203].

Notre phase $P2_1/c$ se situe toujours à une enthalpie inférieure à celle de $CaTi_2O_4$ (-45 meV/atome à 150 GPa, -28 meV/atome à 200 GPa). Ce résultat montre que notre méthodologie est bien plus efficace quant à la recherche de minimum global dans l'hypersurface PES. On peut alors proposer une nouvelle série de transitions de phase pour Si_3N_4 entre 0 et 200 GPa (en bleu les pressions de transition en GPa) :

$$\beta\text{-}Si_3N_4\ P6_3/m \xrightarrow{11} \gamma\text{-}Si_3N_4\ Fd\text{-}3m \xrightarrow{145} Si_3N_4\ P2_1/c$$

Une comparaison avec la phase type $CaTi_2O_4$ peut être faite en analysant les liaisons Si-N. Les calculs COHP permettent d'évaluer les interactions Si-N dans les deux phases. Les intégrations de ces courbes (ICOHP) informent sur la force des liaisons interatomiques et donc sur la stabilité du composé. Le Tableau 6.3 récapitule ces valeurs pour les deux phases. En moyenne les liaisons Si-N sont plus favorables dans la phase $P2_1/c$; ce qui confirme la stabilité de la structure par rapport à la type $CaTi_2O_4$.

Tableau 6.3 Valeurs -ICOHP pour le composé Si_3N_4 à 200 GPa.

Structure	***P*2₁/*c***			**Type $CaTi_2O_4$ *Cmcm***		
	Distance (Å)	**Multiplicité**	**-ICOHP (eV/paire)**	**Distance (Å)**	**Multiplicité**	**-ICOHP (eV/paire)**
Contact Si-N	1,80	4	4,687	1,81	16	4,346
	1,77	4	5,041	1,73	8	5,890
	1,76	4	4,898	1,72	16	5,668
	1,75	4	5,249	1,71	8	5,717
	1,71	4	6,188	1,69	16	5,686
	1,69	4	6,360	1,65	8	6,802
	1,68	4	6,040			
	1,67	4	6,429			
	1,67	4	6,015			
Moyenne			**5,656**			**5,534**

Dans la partie suivante, nous allons décrire chaque phase thermodynamiquement stable, puis discuterons de leur évolution structurale selon la pression.

5.1.2 La phase β Si_3N_4 *P*6₃/*m*

La phase β-*P*6₃/*m* peut être décrite dans une maille hexagonale. Son groupe d'espace est *P*6₃/*m* avec Z = 2. Sa structure est illustrée dans la Figure 6.7. Les atomes de silicium sont dans un environnement tétraédrique (SiN_4). Ceci est attendu pour un atome tétravalent tétraconnecté, sa configuration VSEPR est AX_4 (hybridation sp^3). Chaque sommet du tétraèdre SiN_4 est commun à trois tétraèdres. On peut alors écrire $SiN_{4/3}$, soit Si_3N_4. Des canaux de diamètre ~5 Å sont observés selon c, voir Figure 6.7. Cette caractéristique structurale confère au polymorphe β-Si_3N_4 une propriété de matériaux à charpente covalente ouverte (petites pores). À pression

ambiante, son volume de maille calculé est de 148,6 $Å^3$ en accord avec son volume expérimental (exp. 145,9 $Å^3$). Aussi, sa masse volumique plutôt faible – 3,13 g/cm^3 (3,19 g/cm^3 exp.) – classe ce nitrure de silicium dans la famille des céramiques légères.

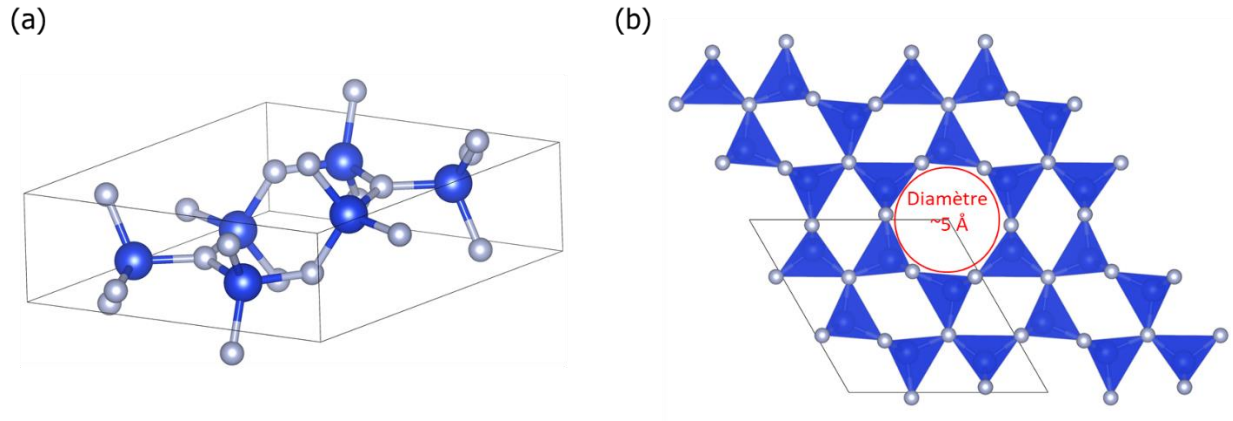


Figure 6.7 (a) Structure cristalline de la phase β-Si_3N_4 à 0 GPa. (b) Selon l'axe c ; il est souligné la présence de canaux de pores de ~5 Å.

Les distances interatomiques Si-N varient de 1,74 à 1,75 Å. Cette longueur de liaison de 1,75 Å est significativement plus petite que la somme des rayons covalents des atomes de silicium sp^3 ($r_{Si}(sp^3)$ = 1,11 Å) et de d'azote sp^3 ($r_N(sp^3)$ = 0,71 Å) et légèrement plus élevée que la somme $r_{Si}(sp^3) + r_N(sp^2)$ de 1,711 Å. On peut alors en déduire que la densité électronique de l'atome de l'azote est délocalisée vers la liaison Si-N. Autrement dit, la liaison covalente Si-N a un léger caractère π. Le Tableau 6.4 compare les paramètres de maille calculés de la phase β-Si_3N_4 avec les données expérimentales et théoriques publiées.

Tableau 6.4 Paramètres structuraux de la phase hexagonale β-Si_3N_4 $P6_3/m$ (n°176) à pression ambiante : paramètres de maille a et b, volume V ($Å^3$), densité d (g/cm^3).

	Nos calculs*	**Kuwabara et coll.**[195]	**Liu et coll.**[201]	**Ching et coll.**[200]	**Données expérimentales**[191]
a	7,660 (0,7 % exp.)	7,576	7,61	7,62	7,602
c	2,925 (0,5 % exp.)	2,892	2,65	2,91	2,907
V	148,6 (1,8% exp.)	143,8	132,9	146,3	145,5
d	3,13	3,24	3,51	3,18	3,20

* Nos calculs, niveau PBE.

L'autre caractéristique notable dérive de la géométrie locale de l'azote. En effet, les atomes d'azote triconnectés forment un plan avec les trois atomes de silicium voisins. Le fragment $N(Si)_3$ est plan (voir Figure 6.8). On obtient alors un environnement trigonal plan de type AX_3, hybridé sp^2 (Voir la représentation de Lewis à la Figure 6.8). Cette caractéristique structurale de l'atome d'azote a été observée dans de nombreux composés de l'état solide mais aussi au sein d'espèces moléculaires présentant des motifs $N(SiR_3)_3$ [219], telle que la trisilylamine $(SiH_3)_3N$.[220]

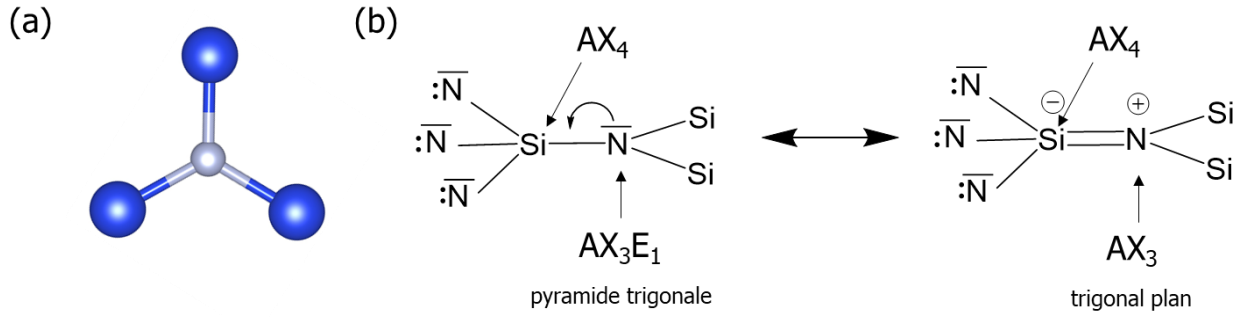


Figure 6.8 (a) Fragment $N(Si)_3$ plan. (b) Deux représentations de Lewis du fragment $N_3Si\text{-}NSi_2$ et notation VSEPR.

Plusieurs formes mésomériques sont possibles pour décrire la délocalisation de la densité électronique au sein de la charpente covalente. En multipliant les formes résonantes, on peut espérer une explication sur la base des règles VSEPR. Sans évaluation du poids de ces formes résonantes, cette démarche est limitée. Certes, les deux formes de Lewis de la Figure 6.8 permettent une meilleure compréhension des données structurales : atome de silicium dans un environnement tétraèdrique (VSEPR AX_4), atome d'azote dans un environnement plan trigonal (VSEPR AX_3), léger caractère de liaison double pour le contact Si-N…

Nous nous proposons de présenter un autre modèle explicatif de la planéité de l'atome d'azote au sein du cristal $P6_3/m$ β-Si_3N_4, basé sur une approche orbitalaire.

La situation où un atome triconnecté possédant une paire libre est plan a été observée entre autres dans les composés moléculaires d'ylures de phosphore $R_3P\text{-}CR'_2$, isovalent à notre fragment $N_3Si\text{-}NSi_2$. Dans ces structures moléculaires expérimentales, l'atome de carbone triconnecté est plan, bien qu'il possède formellement une paire libre dans la forme résonante qui respecte la règle de l'octet (forme a de la Figure 6.9).

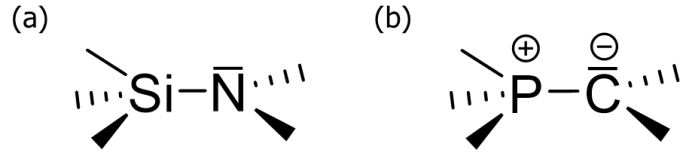


Figure 6.9 Modèles de Lewis de (a) $N_3Si\text{-}NSi_2$ et (b) $R_3P\text{-}CR'_2$.

Un modèle orbitalaire a été proposé entre autres par Mitchell et coll. en 1981[221] pour expliquer la géométrie du fragment $P\text{-}CR'_2$ (plan plutôt que pyramidal). Il fait appel à l'interaction stabilisante entre une orbitale antiliante $\sigma^*_{P\text{-}R}$ et l'OA p_π de l'atome de carbone du fragment coudé CR'_2. Basé sur le concept d'hyperconjugaison proposé par Mulliken dès les années 1940[222], ce concept de conjugaison $\sigma^*\text{-}\pi$ a été par la suite repris et adapté lors de l'étude de nombreuses problématiques en chimie moléculaire[223–225].

Cette délocalisation σ^*_π est rencontrée quand le fragment pyramidal YR_3 d'un motif $R_3Y\text{-}XR'_2$ est un bon accepteur π, c'est-à-dire qu'il possède une orbitale antiliante vacante σ^* proche en énergie de l'OA p_π de X. Et en effet, nous sommes dans cette situation où le fragment pyramidal N_3Si possède des orbitales antiliantes σ^* à caractère silicium prépondérant très basses en énergie du fait de l'énergie très basse des orbitales 3p de l'atome de silicium. Ces OM $\sigma^*_{\pi(Y\text{-}R)}$ seront donc plus proches en énergie de l'OA p_π de l'atome d'azote que les OM d'un fragment pyramidal N_3C par exemple. Ce phénomène de donation d'électrons d'une paire libre vers une orbitale antiliante σ^* a été appelé *hyperconjugaison négative* et est évoqué entre autres dans les effets anomériques. Une illustration en langage orbitalaire de ce phénomène est donnée par le diagramme d'interactions orbitalaires entre les OM des deux fragments SiN_3 pyramidal et NSi_2 coudé (Figure 6.10).

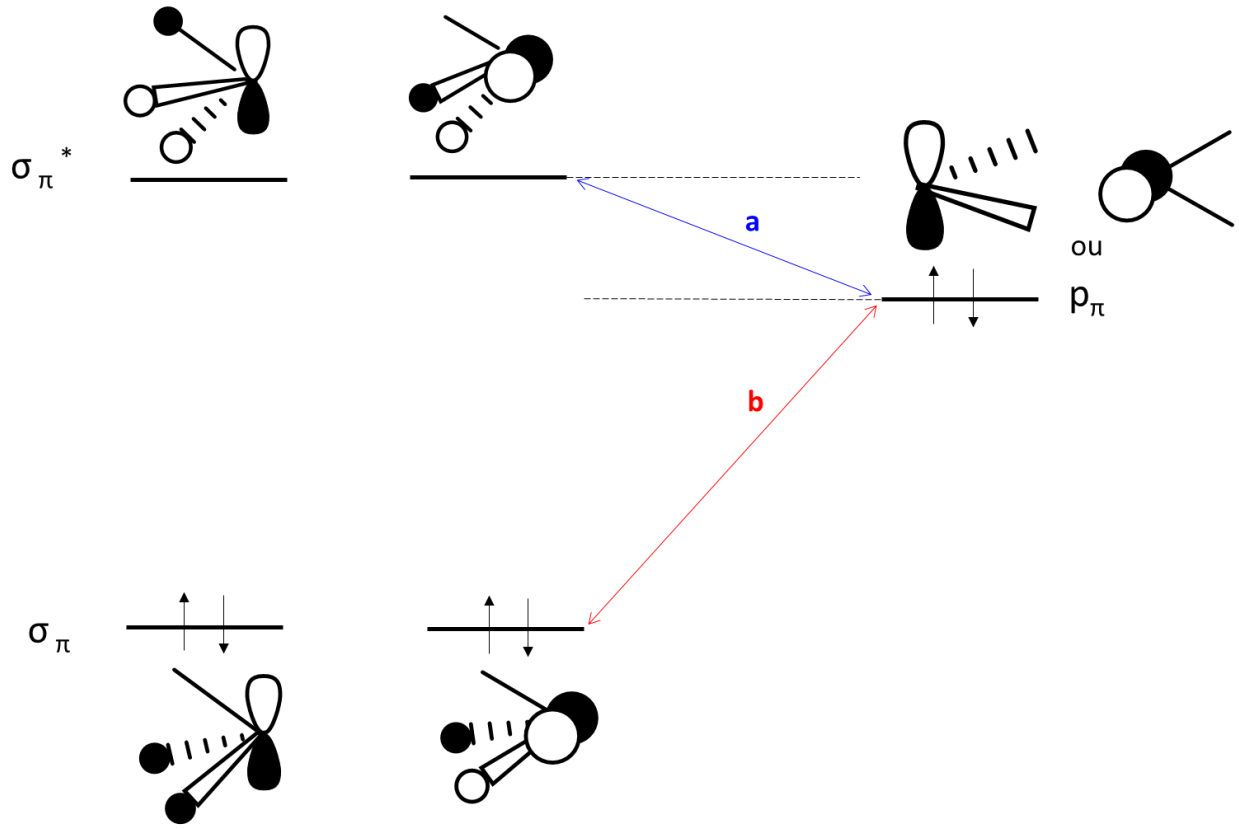


Figure 6.10 Interactions orbitalaires entre les OM liantes σ_π et antiliantes σ^*_π du fragment (Si_3N) et l'OA p_π du fragment (SiN_2). Le fragment (SiN_2) plan peut avoir deux orientations par rapport au fragment pyramidal N_3Si selon une rotation de 90° autour de la liaison Si-N.

L'interaction **a** à deux électrons est donc stabilisante. Elle sera d'autant plus forte que le recouvrement orbitalaire entre l'OM $\sigma^*_{\pi(Y\text{-}R)}$ et l'OA p_π sera important et que l'écart énergétique entre ces deux orbitales sera faible.

L'interaction **b** à quatre électrons est déstabilisante, cependant l'écart énergétique entre les orbitales considérées est très important dans le cas où le groupe R_3Y est un bon accepteur π. Donc l'intensité de cette interaction **b** sera bien plus faible que celle de l'interaction **a**, donc l'OA $p_\pi(X)$ sera stabilisée en énergie et ainsi, la forme plane du fragment $Y\text{-}XR'_2$ sera stabilisée.

Nul n'a besoin de faire appel aux orbitales d vacantes de l'atome Y (Si, P, …) pour interagir avec l'OA p(X) comme cela a été largement mentionné dans certains cours universitaires et manuels bien qu'il ait été montré dès les années 1980 que la participation des orbitales d vacantes est négligeable dans l'expression des OM.

Nous adaptons ce modèle simple à notre problématique en présentant les principales interactions orbitalaires responsables de la planéité des atomes d'azote dans la structure de β-Si_3N_4. Elles sont présentées sur le diagramme d'interactions orbitalaires entre les fragments modèles N_3Si- et -NSi_2, à la Figure 6.11.

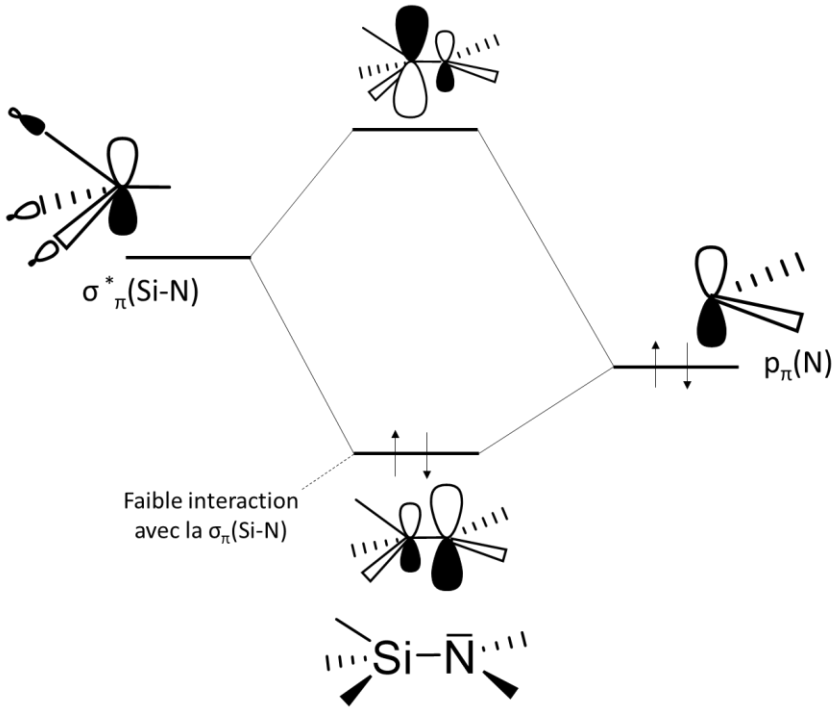


Figure 6.11 Diagramme simplifié des interactions orbitalaires π dans le système modèle N_3Si-NSi_2.

Dans notre système, l'orbitale antiliante σ^*_π(Si-N) du fragment N_3Si est suffisamment basse en énergie pour interagir par symétrie avec l'orbitale atomique $2p_\pi$(N) occupée par deux électrons (paire libre de l'atome d'azote) du fragment NSi_2. Ainsi, l'OA $2p_\pi$(N) est stabilisée énergétiquement du fait d'un recouvrement orbitalaire 3p(Si)-2p(N) latéral. Cette interaction à deux électrons est donc stabilisante et par conséquent, le système chimique est stabilisé. Par symétrie, l'OM liante σ_π(Si-N) occupée peut aussi interagir avec l'AO p_π(N), néanmoins cette interaction orbitalaire est beaucoup plus faible énergétiquement (voir Figure 6.11).

L'orbitale la plus haute occupée, la HO, est à caractère $2p_\pi$(N) prépondérant avec une contribution minoritaire 3p du silicium (qui diminuera par l'interaction avec l'OM liante $\sigma_{Si\text{-}N}$). Ce diagramme d'OM simplifié nous prédit que le haut de la bande de valence de β-Si_3N_4 aura un caractère 2p(N). C'est ce qui est décrit dans la littérature et ce que nous observons dans la

densité d'états calculée de β-Si_3N_4. De plus, chaque atome de Si et N respecte la règle de l'octet, aussi on peut s'attendre à un substantiel écart énergétique entre la HO et la BV du fragment moléculaire modèle. Cette propriété transposée au composé cristallin β-Si_3N_4 conduit à la prédiction d'un écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction. En effet, la densité d'états de β-Si_3N_4 montre l'existence d'un gap de 4,4 eV au niveau PBE (section A.6.4 en annexes) conférant la propriété d'isolant électrique au silicium de nitrure β-Si_3N_4 (nos calculs et ceux publiés).

Nous allons analyser les orientations du fragment NSi_2 par rapport au fragment SiN_3. Deux orientations sont possibles : éclipsé ou anti (Figure 6.12).

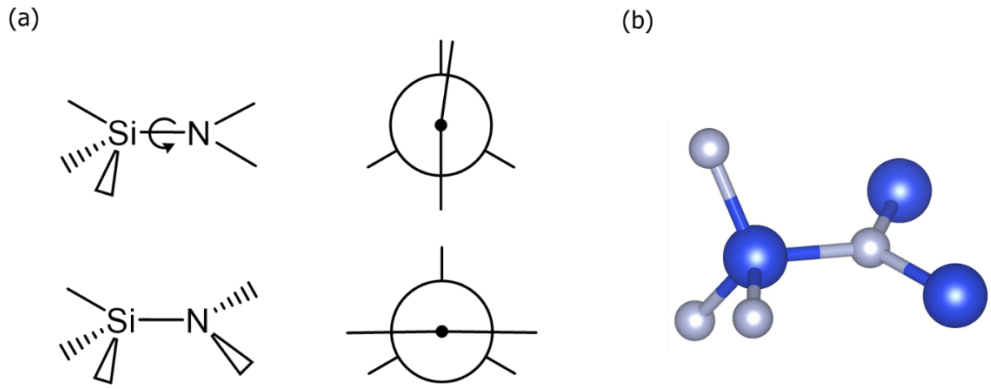


Figure 6.12 (a) Représentations de Cram et de Newman de deux conformères possibles pour l'unité N_3Si-NSi_2 : éclipsé (haut) et anti (bas). (b) conformation éclipsée observée dans la phase β-Si_3N_4.

Du fait que les orbitales $\sigma^*_{\pi(Si\text{-}N)}$ soient doublement dégénérées dans le fragment pyramidal N_3Si (existence de l'axe de rotation C_3), ces deux OM ont une composante p_π sur Si. Aussi, selon l'orientation du fragment NSi_2 par apport au fragment N_3Si, un recouvrement orbitalaire latéral sera toujours possible entre l'OA p_π de N et une des deux OM $\sigma^*_{\pi(Si\text{-}N)}$. Seule la conformation éclipsée est observée dans la phase β-Si_3N_4.

5.1.3 La phase γ-Si_3N_4 *Fd*-3*m*

La structure γ-Si_3N_4 est de type spinelle, système cristallin cubique de groupe d'espace *Fd*-3*m* (GE 227, Z = 8). Elle est la plus stable énergétiquement dans une large fenêtre de pression, entre 11 et 145 GPa à T = 0 K. Les courbes de dispersion des phonons à P = 20, 50 et

100 GPa ne présentent aucune branche négative (Section A.6.3 en annexes), aussi nous concluons que cette structure *Fd*-3*m* de Si_3N_4 est un minimum local dans le domaine de stabilité calculé. Elle a été synthétisée sous haute pression et caractérisée par Zerr et coll. en 1999[192] à haute pression (15 GPa) et une température supérieure à 2 000 K. Nos recherches CSP avec USPEX localisent la phase expérimentale haute pression par la seule connaissance de sa composition chimique, confortant notre méthodologie pour l'étude de phases binaires Si_xN_y sous pression.

γ-Si_3N_4 cristallise dans le système cubique et son groupe d'espace est *Fd*-3*m* (GE 227). Elle contient huit motifs élémentaires (Z = 8). Les atomes de silicium se répartissent dans deux positions de Wickoff, (0, 0, 0) et (3/8, 3/8, 3/8) et présentent deux environnements différents, des tétraèdres SiN_4 et des octaèdres SiN_6 avec un ratio 1:2. Tous les atomes d'azote sont tétraconnectés et occupent des sites tétraédriques (Figure 6.13). A 20 GPa, les distances Si-N sont de 1,75 Å au sein des tétraèdres SiN_4 et de 1,85 Å au sein des octaèdres SiN_6 (1,79 et 1,90 Å à 1 atm). Cette différence de longueurs de liaison traduit simplement une délocalisation de la densité électronique plus forte sur 7 noyaux (octaèdre) que sur 5 (tétraèdre).

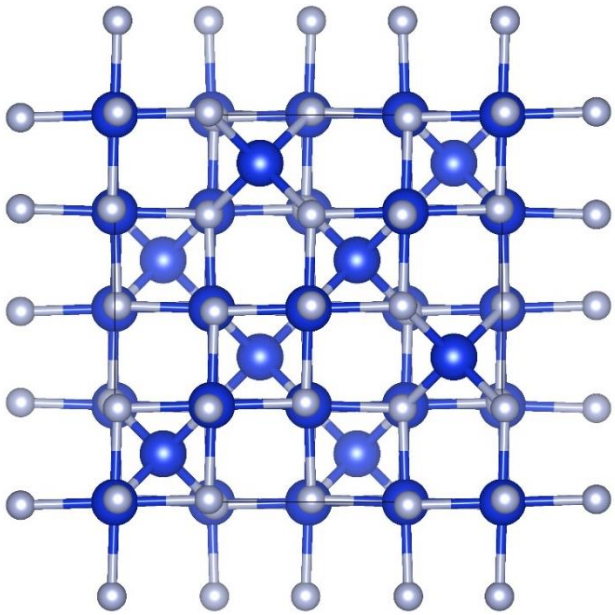


Figure 6.13 Structure cristalline de la phase γ -Si_3N_4 à 20 GPa.

Nos données structurales théoriques sont en bon accord avec les données expérimentales et autres résultats de calculs DFT (voir Tableau 6.5).

Tableau 6.5 Paramètres structuraux de la phase hexagonale γ-Si_3N_4 *Fd*-3*m* : paramètres de maille a, volume V (Å^3), densité d (g/cm^3).

	Nos calculs à P = 0 GPa[a]	**Nos calculs à P = 20 GPa[a]**	**DFT Mori-Sanchez et coll. à P = 0 GPa**[202]	**Exp. Jiang et coll. à T = 295 K**[193]	**Exp. Zerr et coll. à P = 0 GPa**[197]
a	7,786	7,632	7,846	7,734	7,80
V	472,0	444,5	482,9	462,6	474,6
d	3,95	4,19	3,87	4,03	3,93

[a] Niveau PBE.

Les structures géométriques locales sont parfaitement compréhensibles par l'évocation de formes de Lewis en Figure 6.14 et l'application des règles VSEPR. On attribue une charge formelle + à chaque atome d'azote et une charge formelle 2- à chaque atome de silicium du fait qu'il y a deux fois plus de fragments NSi_4 que de fragments SiN_6 par maille. En considérant, que chaque contact Si-N est une liaison à 2 électrons (2c-2e), on peut conclure que le fragment SiN_4 est de type AX_4 tétraédrique, SiN_6 est de type AX_6 octaédrique (isovalent à SF_6) et NSi_4 est de type AX_4 tétraédrique (isovalent à CH_4).

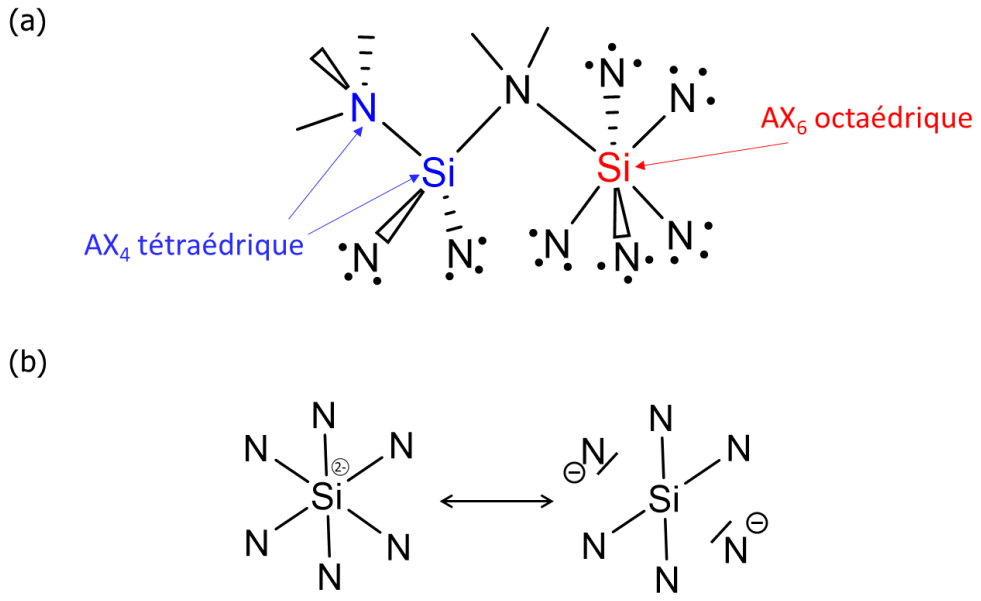


Figure 6.14 (a) Forme de Lewis et notation VSEPR d'un motif de la structure γ-Si_3N_4 *Fd*-3*m* (n°227). (b) Deux formes résonantes de l'entité hexaconnecté $Si^{2-}N_6$; à gauche, l'atome de silicium est hypercoordiné (centre à 12 électrons) ; à droite, la règle de l'octet est respectée.

Nous avons étudié la stabilité dynamique de la phase γ-Si_3N_4 à pression ambiante dans son groupe d'espace (*quenchable*). La courbe de dispersion des phonons à 1 atm ne présente

aucun mode de vibration imaginaire, aussi nous concluons que cette structure métastable *Fd*-3*m* de Si_3N_4 est un minimum local. A 1 atm et T = 0K, son enthalpie de formation est calculée à -0,951 eV/atome, soit à +0,148 eV/atome de la phase γ, en bon accord avec la littérature (ex. + 0,147 eV/atome sur MaterialsProject.com).

5.1.4 La nouvelle structure post-spinelle de Si_3N_4, la phase $P2_1/c$

A une pression supérieure à 145 GPa, Si_3N_4 cristallise dans un système monoclinique et possède le groupe d'espace $P2_1/c$ (GE 14, Z = 2). Cette structure est isostructurale à la phase $P2_1/c$ du nitrure d'étain Sn_3N_4 discutée au chapitre 5.

Tous les atomes de silicium sont en environnement octaédrique SiN_6 déformé (Figure 6.15), et ils occupent deux sites cristallographiques distincts. Quant aux atomes d'azote, ils présentent deux nombres de coordination, 4 (site pseudo-tétraédrique) et 5 (site pyramidal à base carrée). Les distances interatomiques Si-N évoluent entre 1,67 et 1,80 Å à 200 GPa. Les données structurales de cette phase sont résumées au Tableau 6.6.

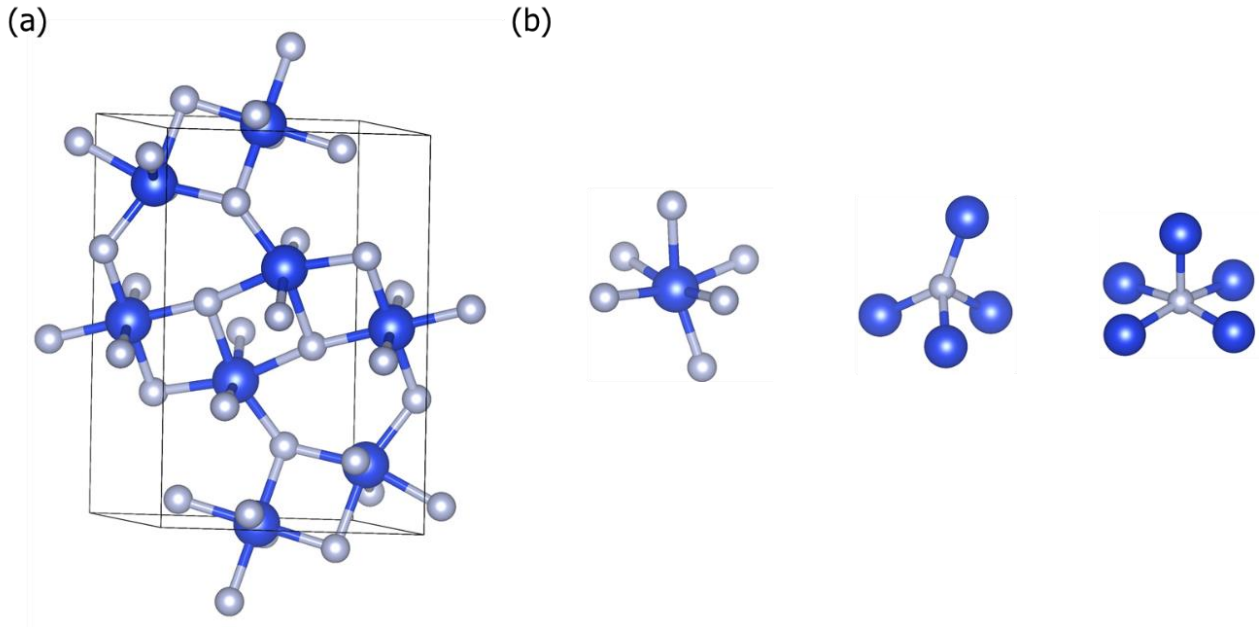


Figure 6.15 Structure cristalline de la phase $P2_1/c$ Si_3N_4 à 200 GPa. (b) De gauche à droite, environnement octaédrique du silicium, environnement tétraédrique de l'azote et environnement pyramidal de l'azote.

Tableau 6.6 Paramètres structuraux de la phase post-spinelle Si_3N_4 $P2_1/c$ (GE 14) à différentes pressions : paramètres de maille (Å), angle (°), volume V (Å^3), densité d (g/cm^3).

Pression (GPa)	**150**	**200**
a	2,476	2,428
b	8,265	8,118
c	5,393	5,309
β	49,2	48,9
V	83,5	78,9
d	5,58	5,90

Le calcul de la DOS (au niveau PBE) montre que la phase Si_3N_4 est toujours isolante électrique à 200 GPa, avec un gap supérieur à 4 eV (Figure 6.16) – alors que la fonctionnelle GGA PBE tend à sous-estimer les écarts d'énergie entre les bandes de valence et les bandes de conduction.

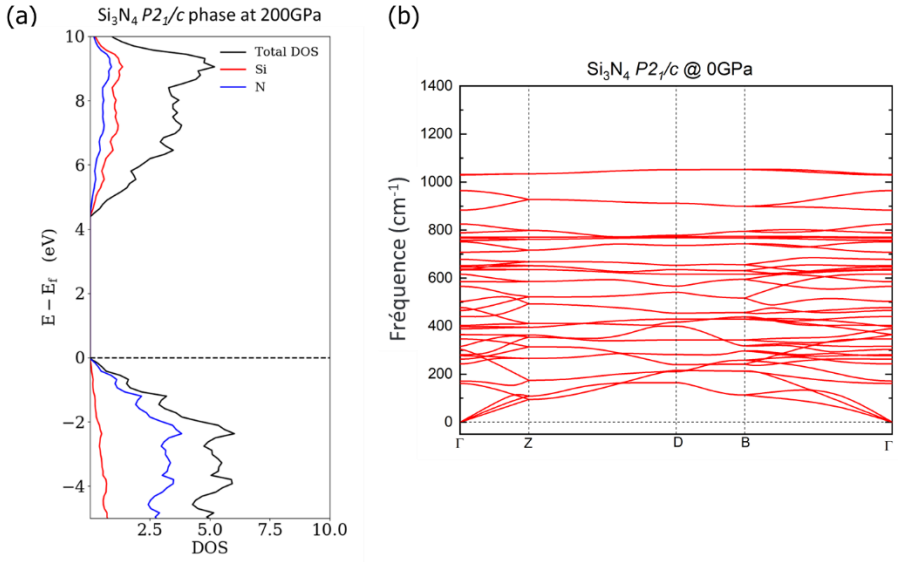


Figure 6.16 (a) DOS calculée en PBE pour la phase Si_3N_4 $P2_1/c$ à 200 GPa. (b) Courbe de dispersion des phonons de la phase Si_3N_4 $P2_1/c$ à 0 GPa.

À pression atmosphérique, la phase $P2_1/c$ Si_3N_4 est dynamiquement stable comme le montre sa courbe de dispersion des phonons représentée dans la Figure 6.16. $P2_1/c$ est donc *quenchable*. Elle possède une enthalpie de formation négative, évaluée à -0,741 eV/atome. Elle se situe donc à +0,351 eV/atome au-dessus de la phase la plus basse en énergie à T = 0 K, la β-$P6_3/m$ (voir Figure 6.4).

Pour évaluer sa stabilité thermique, nous avons réalisé une simulation numérique de dynamique moléculaire *ab initio* à 1 000 K pendant une durée 10 ps (voir section méthodologie). Les courbes RDF des structures initiale et finale (t = 10 ps) sont représentées à la Figure 6.17. Nous pouvons voir qu'elles sont quasi-identiques avec un pic oscillant autour de 1,80 Å (liaisons Si-N) et un massif entre 2,5 et 4 Å (contacts Si-Si). La charpente Si-N / Si^{4+} N^{3-} / est maintenue jusqu'à au moins 1 000 K.

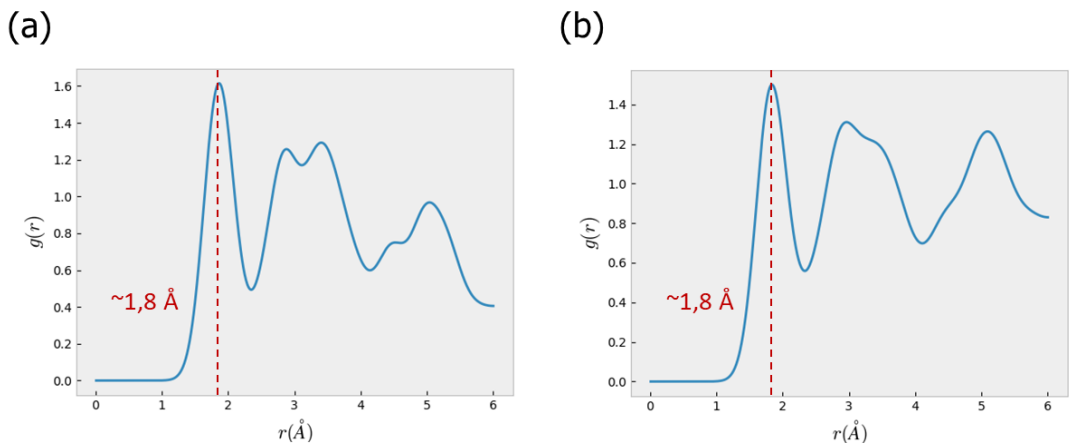


Figure 6.17 Courbes RDF de la phase $P2_1/c$ Si_3N_4 avant (a) et après (b) simulation AIMD à 1 000 K pendant 10 ps.

5.1.5 L'étude comparative des transitions de phases dans Si_3N_4 et Sn_3N_4

Nous avons établi par une approche DFT les séquences de transition de phase pour les composés isovalents Si_3N_4 et Sn_3N_4. Elles dont données en Figure 6.18.

À l'analyse de ces résultats, nous nous sommes demandé si les phases *R*3*c* et *I*-43*d* émergeraient au-dessus de 200 GPa pour Si_3N_4. Nos deux recherches EA-FC à 250 et 300 GPa montrent que la phase Si_3N_4 la plus stable est toujours la structure post-spinelle monoclinique $P2_1/c$. Ainsi, $P2_1/c$ est la phase la plus stable énergétiquement de 145 à 300 GPa.

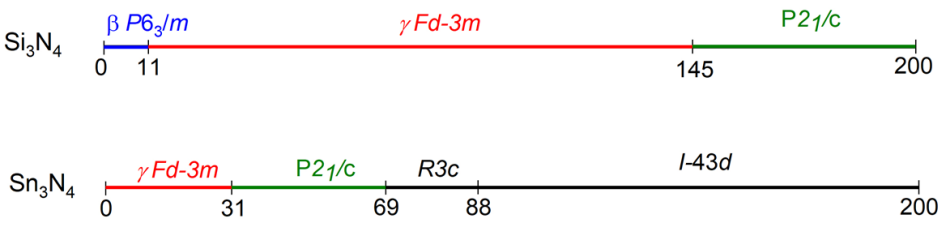


Figure 6.18 Les transitions de phases dans Si_3N_4 et Sn_3N_4.

5.2 SiN_2

L'autre composition caractérisée expérimentalement est la 1:2. En utilisant une cellule à enclumes de diamant, le Pr Ken Niwa et son équipe de l'université de Nagoya au Japon ont réussi à synthétiser vers 65 GPa une phase SiN_2[165]. Elle a été caractérisée structuralement par diffraction des rayons X et appartient à la famille de type pyrite où des entités N_2 sont encapsulées dans une trame d'atomes de silicium. Le groupe d'espace proposé est *Pa*-3 et les paramètres cristallins sont listés au Tableau 6.7.

Tableau 6.7 Paramètres structuraux de la phase cubique SiN_2 *Pa*-3 (GE 205) à différentes pressions (P_{ext} en GPa) : paramètres de maille (Å), angle (°), volume V (Å^3), densité d (g/cm^3).

	Données théoriques DFT					**Données expérimentales**[165]
P_{ext}	**0**	**20**	**50**	**100**	**200**	**0**
a	4,469 (0,7 % exp) 4,455[a] (0,4 % exp)	4,387	4,293	4,176	4,015	4,437
V	89,3	84,4	79,1	72,8	64,7	87,4
d	4,16	4,41	4,71	5,12	5,76	4,26

*Nos calculs, niveau PBE, cutoff 600 eV. [a] Chen , niveau PBE, Cutoff 800 eV)

Nos recherches EA-DFT à composition variable et à composition fixe aboutissent à la caractérisation d'une phase stable de dinitrure de silicium dès 20 GPa (Figure 6.3). Elle cristallise dans un système cubique et possède le groupe d'espace *Pa*-3 (GE 205, Z = 4). Cette phase devient thermodynamiquement stable à partir de 17 GPa (Figure 6.19). Quelques données structurales théoriques et expérimentales sont présentées au Tableau 6.7.

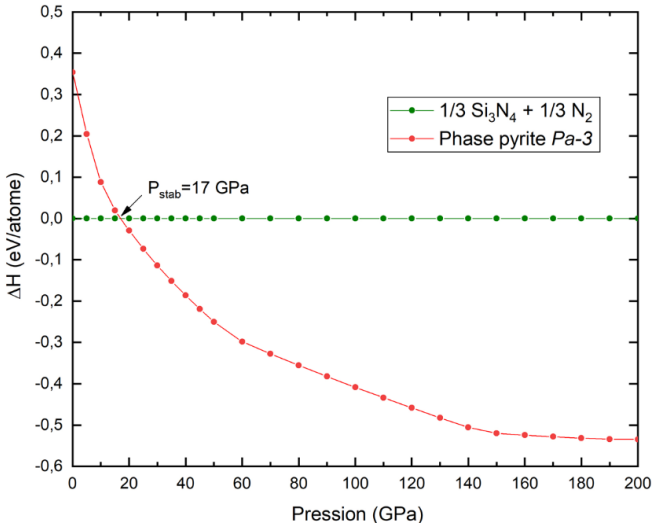


Figure 6.19 Courbes H(P) de la phase pyrite SiN_2 relatives à 1/3 Si_3N_4 +1/3 N_2.

À une pression inférieure à 17 GPa et à T = 0 K, elle se décomposerait en Si_3N_4 et N_2 dans leurs phases respectives. Ce résultat est en parfait accord avec l'étude DFT conduite par Chen et coll. sur SiN_2 *Pa*-3[207]. Cette phase est donc la structure la plus basse en énergie et ceci sur une large gamme de pression, au moins jusqu'à 200 GPa selon nos calculs (cf. courbes H(P) à la Figure 6.19). Elle possède une enthalpie de formation négative variant de -1,414 eV/atome (20 GPa) à -2,603 eV/atome (200 GPa). Cette composition 1:2 est donc favorisée thermodynamiquement à haute pression en milieu azote. N'oublions pas que le facteur cinétique gouverne aussi la faisabilité de cette réaction de synthèse de SiN_2 à partir des réactifs, voire du nitrure de silicium Si_3N_4 formé *in situ*.

La structure SiN_2 de type pyrite présente des entités N_2 encapsulées dans des octaèdres $[Si]_6$. Chaque atome d'azote est connecté à quatre centres – 1 N et 3 Si – et se situe dans un site pseudo-tétraédrique $N(Si)(N)_3$. Chaque atome de silicium est localisé dans un site octaédrique environné de 6 atomes d'azote (Figure 6.20). La distance Si-N est calculée à 1,87 Å à 20 GPa, une valeur supérieure à celle d'une liaison simple Si-N, signature pour un atome de silicium hyperconnecté. Les distances interatomiques N-N varient de 1,47 Å (1 atm) à 1,36 Å à 200 GPa. Ces longueurs de liaison sont typiques d'une liaison simple N-N.

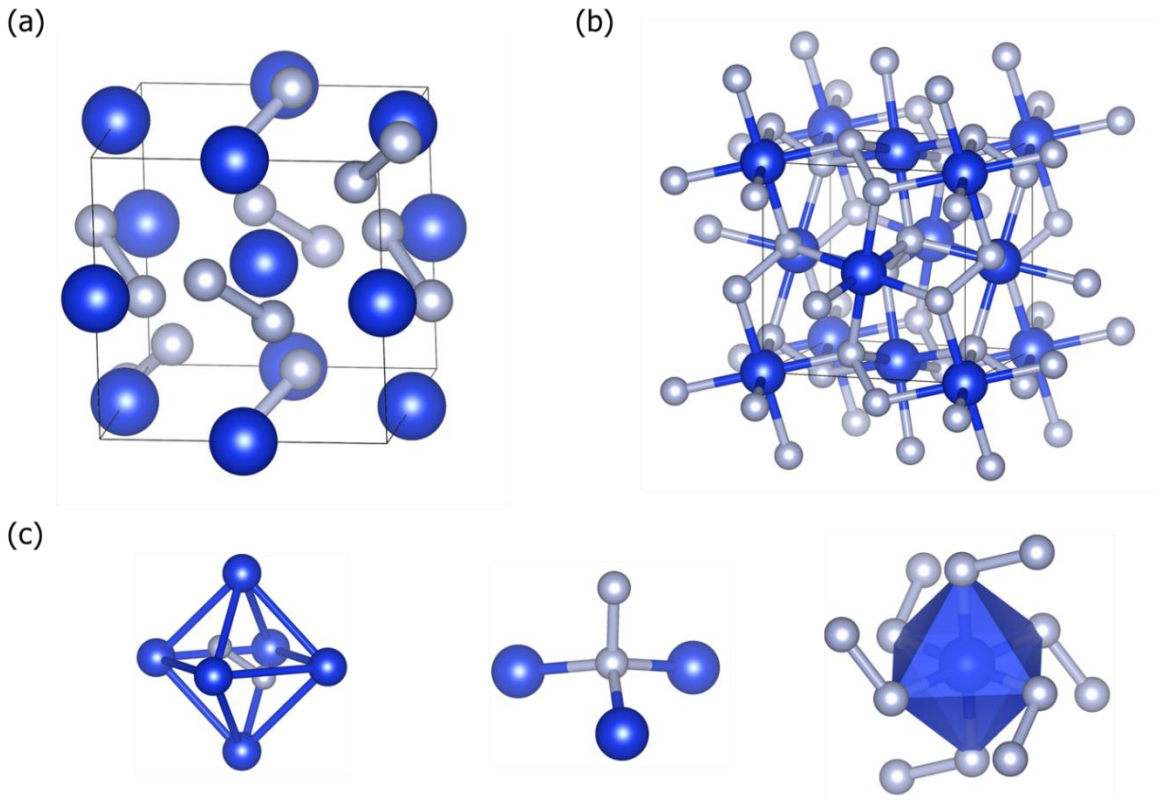


Figure 6.20 (a) (b) Structure cristalline de la phase *Pa*-3 SiN_2 à 20 GPa. (c) De gauche à droite, dimère N_2 encapsulé, environnement atomique de l'azote et du silicium, respectivement.

Les deux environnements structuraux SiN_6 et $N(Si)(N)_3$ sont ici rationalisés par l'analyse de la structure de Lewis représentée en Figure 6.21 et l'application des règles VSEPR. Ce modèle est imparfait dû à la localisation des paires d'électrons dans un système covalent. Néanmoins, il permet d'expliquer la structure cristalline de SiN_2 de type pyrite.

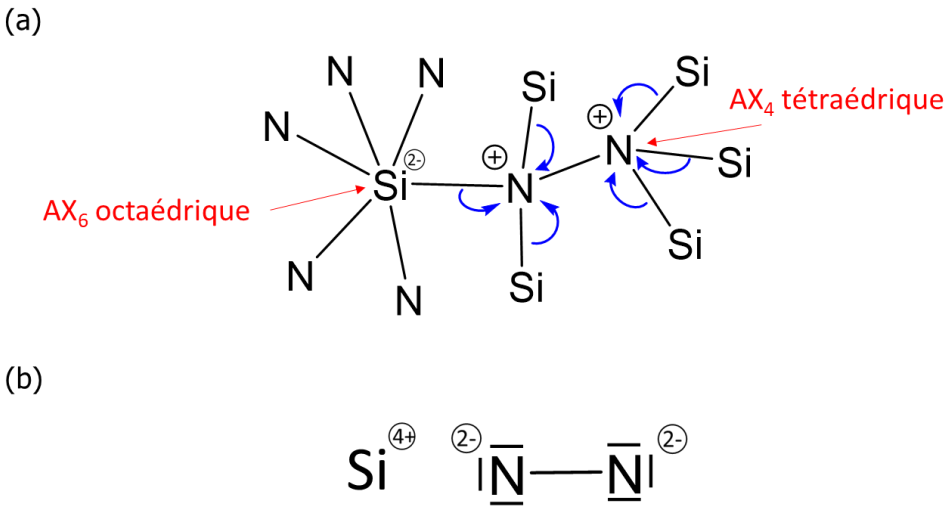


Figure 6.21 Deux visions localisées de la densité électronique (a) Modèle covalent : une forme de Lewis du fragment SiN_2 et la notation VSEPR ; (b) modèle ionique : cation Si^{4+} et anion N_2^{4-}.

Pour que le modèle ionique soit appliqué, l'hypothèse suivante est posée : l'élément le plus électropositif, ici Si, cède ses électrons de valence, en application du concept Zintl-Klemm. Aussi, on peut attribuer une charge de 4- à l'entité N_2, lui conférant un compte de 14 électrons de valence. L'anion N_2^{4-} est isovalent aux espèces diatomiques F_2 et Cl_2 présentant une liaison covalente simple. Pour valider ce modèle, nous avons effectué des calculs COHP et de projection de DOS permettant de vérifier les propriétés de recouvrement des orbitales et leur occupation (Figure 6.22).

Notre analyse valide cette attribution électronique formelle : les orbitales de l'entité N_2 sont totalement occupées jusqu'au niveaux π^* antiliants, comme attendu pour un dimère à 14 électrons de valence (configuration électronique dans l'état fondamental : $1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 2\sigma_g^2 1\pi_g^{*4}$. Le concept de Zintl-Klemm est validé : l'atome de silicium donne formellement ses quatre électrons de valence au dimère N_2 et chaque ion en présence, Si^{4+} et N_2^{4-}, respecte la règle de l'octet conférant une stabilité au système chimique. On s'attend donc à ce que la phase SiN_2 *Pa*-3 soit un isolant électrique avec une séparation énergétique de la

bande de valence de la bande de conduction. En effet, un gap de 4,8 eV est calculé au niveau PBE à 20 GPa (cf. DOS à la Figure 6.22).

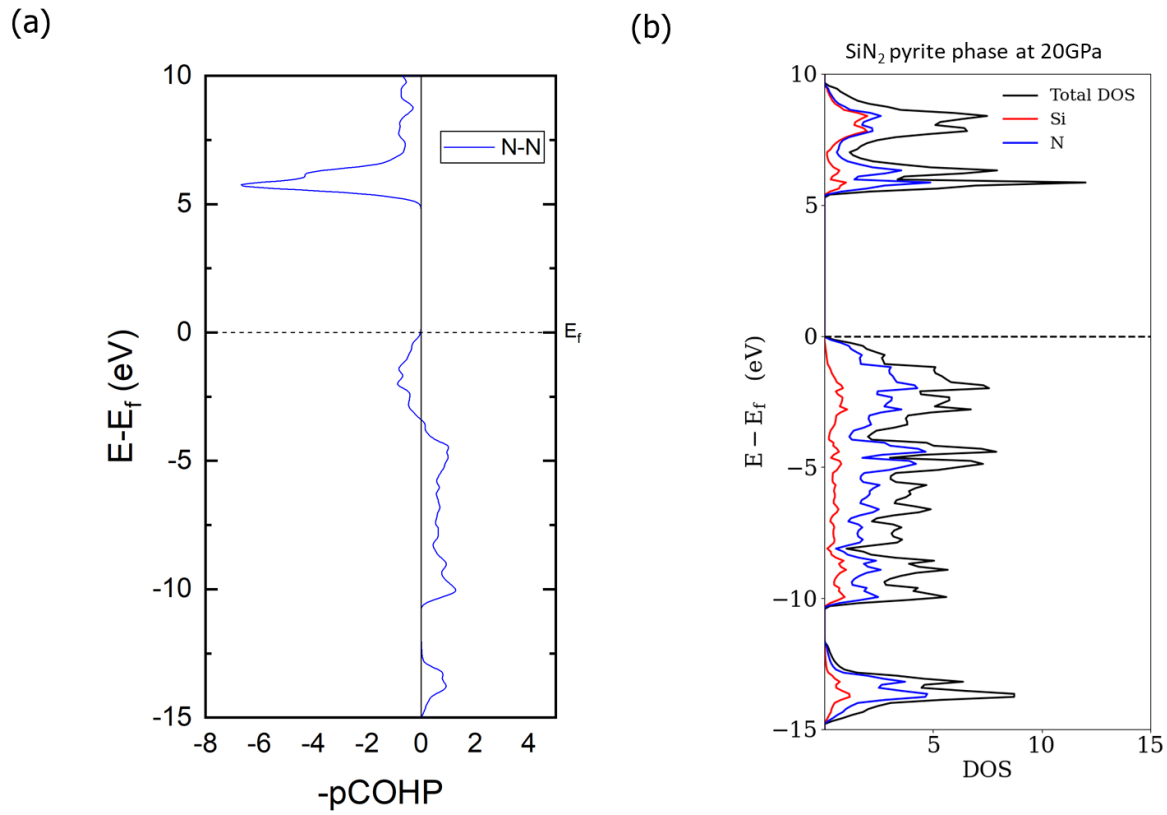


Figure 6.22 (a) Projection COHP de la liaison N-N à 20 GPa. (b) DOS calculée en PBE de la phase SiN_2 *Pa*-3 à 20 GPa.

Passons à l'analyse des courbes de dispersion des phonons où une signature « vibrationnelle » caractérise une phase cristalline comprenant des entités N_2^{q-}. Le dimère N_2^{q-} peut être vue comme une espèce moléculaire anionique stabilisée par un champ de cations. Ce champ électrostatique peut être considéré comme sphérique. Ainsi, dans ce type de composés ioniques, les branches dans la courbe de dispersion associées aux modes de vibration du système moléculaire auront une faible dispersion selon les différentes directions de propagation. De belles bandes plates seront observées dans le spectre de dispersion.

Le spectre de vibration d'un diatomique se résume à une unique fréquence de vibration (3N-5 modes de déplacement pour un système linéaire avec N = 2 atomes), de mode de vibration de type élongation-contraction. Dans le cas des composés de type pyrite AX_2, les modes de vibration du dimère X-X ont largement été étudiées[226–230].

Ce mode est clairement identifié dans la plus haute région de vibration où une courbe de dispersion faiblement dispersée en énergie est présente vers ~1050 cm^{-1} (voir Figure 6.23).

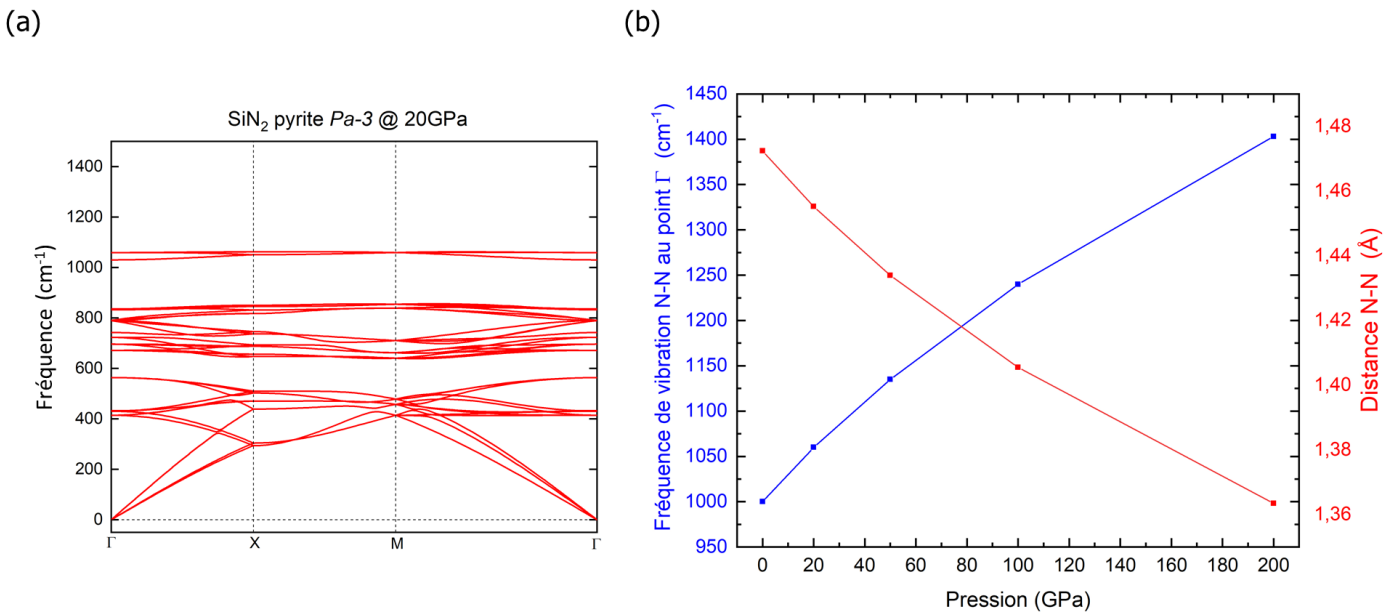


Figure 6.23 (a) Courbe de disperssion des phonons de la phase SiN_2 *Pa*-3 à 20 GPa (b) En bleu : évolution de la fréquence de vibration N-N au point Γ. En rouge : évolution de la distance N-N.

Dans le modèle de l'oscillateur harmonique, la fréquence de vibration entre deux atomes est corrélée à la constante de raideur k d'un ressort selon la Loi de Hooke avec $\nu = \frac{1}{2\pi}\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right)$ où ν, k et μ correspondent à la fréquence, à la constante de raideur et à la masse réduite, respectivement. On en déduit rapidement que la distance interatomique N-N sera corrélée à la fréquence de vibration (distance NN en lien avec la force de liaison en lien avec la raideur de l'oscillateur exprimée par k). Nous avons vérifié que cette corrélation est observée par l'étude de la variation de la valeur de la fréquence de vibration au point Gamma et celle de la distance interatomique N-N (voir Figure 6.23). Le résultat est probant : de 0 à 200 GPa, la distance N-N décroît de 1,48 à 1,36 Å tandis que la fréquence de vibration augmente de ~1 000 à 1 400 cm^{-1} et ces deux courbes sont bel et bien corrélées. Ainsi, la mesure de la distance NN ou de la fréquence de vibration par une technique expérimentale adaptée permet d'évaluer indirectement la pression exercée sur le cristal[231].

Les phases expérimentales ont bien été prédites par USPEX, ce qui conforte la méthodologie CSP utilisée. Les phases de Si, N et Si_3N_4 vont être utilisées comme références

pour déterminer le type de liaisons Si-Si, Si-N et N-N. Le Tableau 6.8 récapitule ces valeurs à différentes pressions.

Tableau 6.8 Distances interatomiques[a] calculées[b] dans les phases *cg*-N, Si *Fd*-3*m*, et Si_3N_4 β-*P*63/*m* en Å.

Pression	N-N	Si-Si	Si-N
0 GPa	1,41	2,37	1,74
20 GPa	1,39	2,24	1,70
50 GPa	1,37	2,14	1,66
100 GPa	1,34	2,03	1,61
200 GPa	1,31	1,91	1,54

[a] Liaisons simples N-N, Si-Si et Si-N, [b] Niveau PBE.

5.3 Les phases métastables dans le diagramme Si-N sous haute pression

Nous venons de présenter nos résultats pour les deux compositions expérimentales clairement identifiées à ce jour, Si_3N_4 et SiN_2, et présentant au moins une phase stable thermodynamiquement dans la gamme de pression 0-200 GPa.

Il nous a paru intéressant d'explorer les compositions dites métastables thermodynamiquement. Nous passons donc aux compositions qui présentent une phase cristalline dans la fenêtre de viabilité thermodynamique de +190 meV/atome (voir Figure 6.4) : SiN_4 *R*-3*c*, SiN_6 *C*2/*c* et SiN *Pnmm*.

5.3.1 SiN_4

La composition 1:4 du diagramme binaire Si-N est thermodynamiquement métastable sur tout le domaine de pression étudié. Néanmoins, entre 25 GPa et 200 GPa, la phase SiN_4 *R*-3 est localisées dans la fenêtre de viabilité choisie (voir Figure 6.24). A 50 GPa, elle est située à 56 meV/atome de l'enveloppe convexe, relative aux phases de références SiN_2(s) *Pa*-3 + ε-N_2 *R*-3*c*. A 100 GPa, δH_{hull} augmente à +86 meV/atome, et à cette pression la phase de l'azote est théoriquement la structure polymérisée *cg* (N triconnecté, sp^3). Or, il a été montré que la phase ε-N_2 est présente dans le réacteur jusqu'à 110 GPa et à des températures ~2 000 K.

Cet apparent désaccord entre la théorie et l'expérience est dû à la présence d'une grande barrière énergétique lors du passage de N_2 moléculaire (liaisons triples NN) et la forme

polymérisée de l'azote cristallin (liaisons simples NN). Donc il faut une pression largement supérieure à celle calculée de 56 GPa sur la base de données thermodynamiques.

De même, on peut considérer la phase cristalline moléculaire ε-N_2 comme phase de référence jusqu'à 110 GPa. En retraçant les courbes H(P), la phase *R*-3*c* SiN_4 devient thermodynamiquement stable au-dessus de 61 GPa (Figure 6.24). Autrement dit, la composition 1:4 se retrouve sur l'enveloppe convexe de la réaction SiN_2 + ε-N_2 à partir de cette pression.

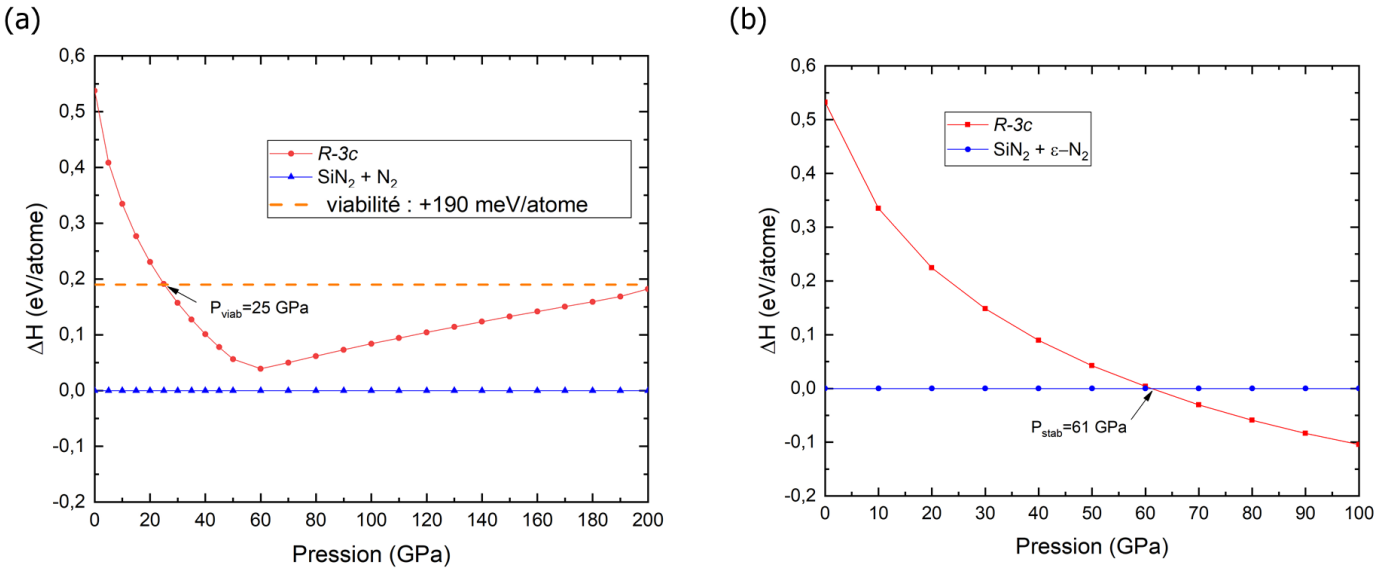


Figure 6.24 Courbes H(P) de la phase *R*-3*c* SiN_4 relative à (a) SiN_2+N_2 et (b) SiN_2+ ε-N_2.

La structure de la phase SiN_4 *R3-c* (GE 167, Z = 6) est décrite dans un système cristallin trigonal à réseau rhomboédrique. Les données cristallographiques discutées sont celles de la phase optimisée à 50 GPa. Sa structure est représentée dans la Figure 6.25. L'atome de silicium occupe un site octaédrique, à la position (0, 0, 0). Chaque sommet de l'octaèdre SiN_6 est en commun avec un autre octaèdre. Les distances Si-N sont calculées à 1,82 Å.

Les distances interatomiques N-N sont de 1,29 Å. La représentation des contacts N-N inférieurs à 1,30 Å conduit à l'observation de motifs N_4 étoilés – $N(N)_3$ trigonal plan de symétrie D_{3h} (voir Figure 6.25). Ce motif structural a été déjà caractérisé dans quelques nitrures sous haute pression comme dans MgN_2 *P*6$_3$/*mcm* avec des distances N-N égales à 1,28 Å à 100 GPa[24].

Ce composé possède formellement le même nombre d'électrons de valence par entité N_4, en considérant que l'élément électropositif transfère tous ses électrons de valence au motif nitrure ($2\ Mg^{2+}$, N_4^{4-}). En admettant que l'atome de silicium donne ses quatre électrons (selon le modèle de Zintl-Klemm), l'unité N_4 contient elle aussi 24 électrons. Le système SiN_4 *R*-3*c* peut alors s'écrire $(Si^{4+})(N(N)_3^{4-})$.

Les formes résonantes de Lewis de l'anion $N(N)_3^{4-}$ sont représentées à la Figure 6.25. Chaque atome respecte la règle de l'octet, et la liaison N-N est située entre une liaison simple et une liaison double – formellement l'ordre de liaison est de 4/3 –, en accord avec la longueur de liaison calculée de 1,29 Å à 50 GPa (1,37 Å dans la structure $N(sp^3)$ *cg*-N où l'ordre de liaison est 1).

La phase SiN_4 *R*-3*c* est isostructurale au composé isovalent GeN_4 *R3-c* prédit par Liu et coll.[31] et à la calcite $CaCO_3$ *R3-c*[232,233]. Cette phase présente un faible écart énergétique E_g (au niveau PBE) inférieur à 0,3 eV de 0 à 200 GPa (voir DOS en annexes A.6.4).

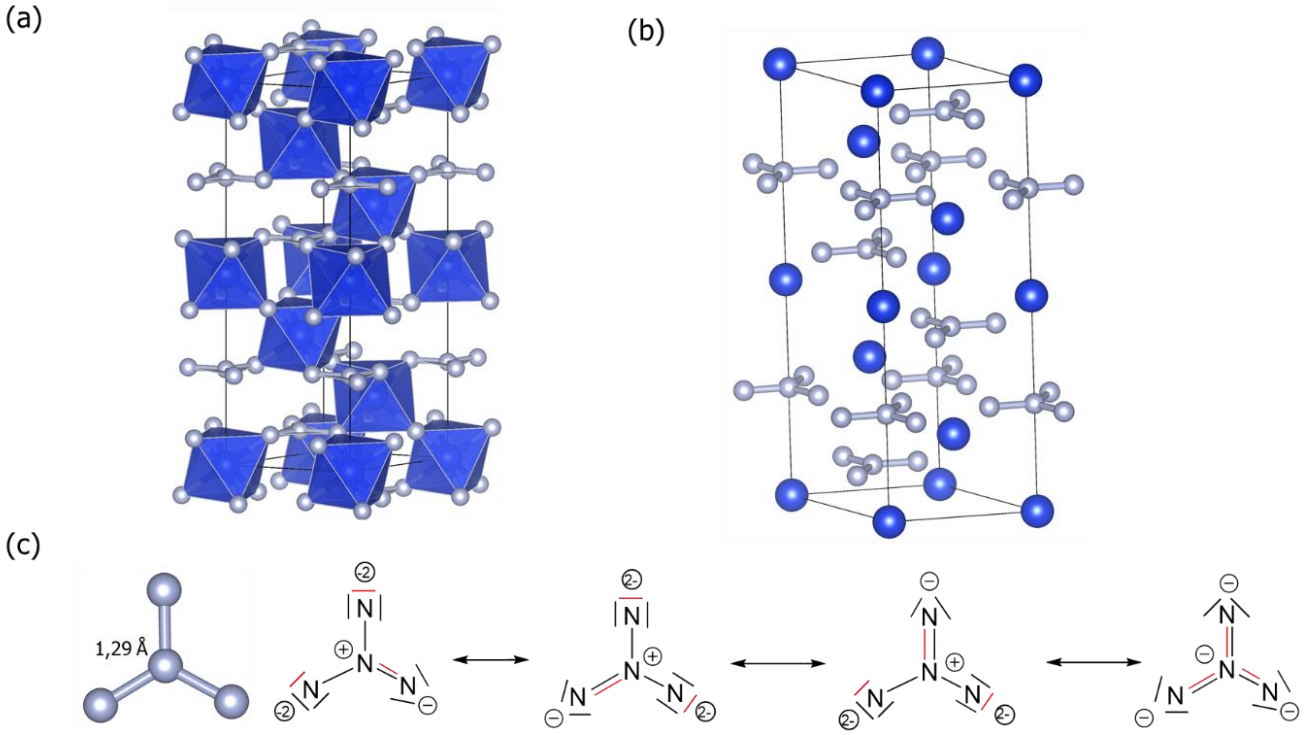


Figure 6.25 (a) (b) Structure cristalline de la phase SiN_4 *R3-c* à 50 GPa. (c) Unité N_4 étoilée et ses représentations de Lewis.

La phase *R*-3*c* a été optimisée à 0 GPa. Les distance N-N et Si-N sont de 1,32 Å et 1,92 Å, respectivement. Son spectre de phonons est en Figure 6.26. L'absence de fréquences imaginaires montre que cette structure est *quenchable*. Des branches faiblement dispersées apparaissent vers 800-900, 1100 et 1300 cm^{-1}, signatures d'espèces moléculaires isolées, encapsulées dans un environnement de cations. L'unité NN_3 est située dans un site de symétrie D_3 selon la notation de Schönfliess, tandis que l'ion moléculaire isolé est de symétrie D_{3h}. On s'attend à (3N-6) mouvements de vibration par unité NN_3. La théorie des groupes permet la détermination de la représentation Γ_{vib} des six mouvements de vibration : $A_1' + A_2'' + 2E'$. Ces mouvements sont représentés en Figure 6.26.

Nos simulations AIMD confirment la stabilité thermique de la phase SiN_4 *R*-3*c* à 1 000 K. Les motifs étoilés $N(N)_3$ conservent leur topologie avec des fluctuations des paramètres géométriques autour de la position d'équilibre (1,23 Å < d_{N-N} < 1,49 Å et 1,70 Å < d_{Si-N} < 2,20 Å à 1 000 K et 0 GPa, voir courbes RDF à la Figure A6.1 en annexes).

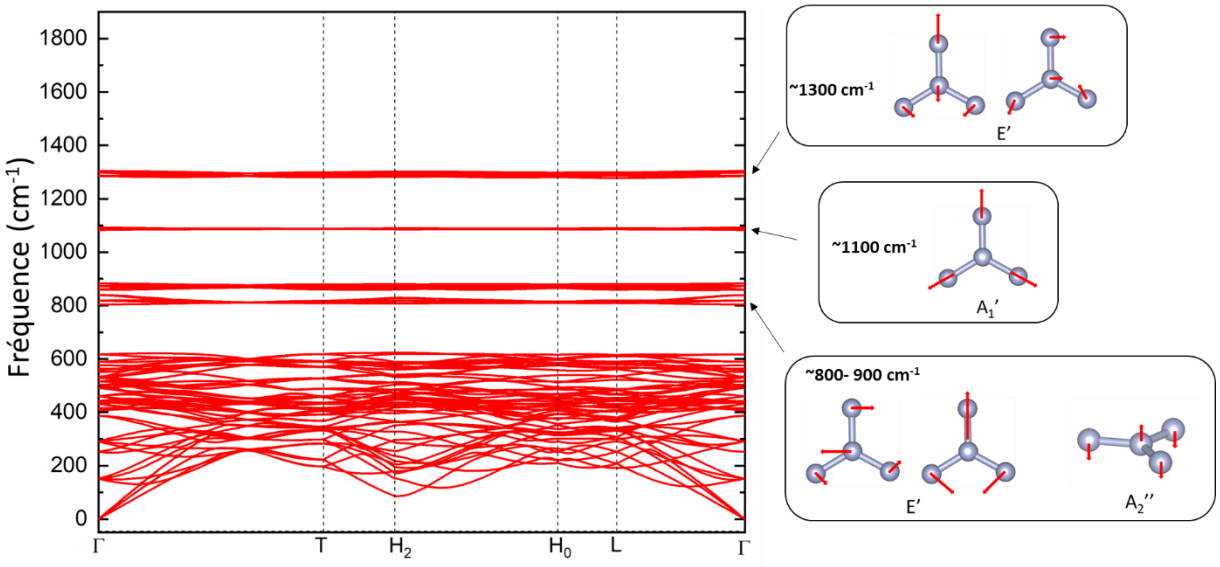


Figure 6.26 Courbes de dispersion des phonons de la phases *R3-c* à 0 GPa. Les modes normaux de vibration de la molécule $N(N)_3$ D_{3h} sont représentés.

5.3.2 SiN_6

Comme pour la stœchiométrie 1:4, la composition SiN_6 est thermodynamiquement métastable sur tout le domaine de pression étudié. À une pression supérieure à 49 GPa, la phase SiN_6 *C*2/*c* se situe dans la fenêtre de « viabilité » fixée (+ 190 meV/atome, voir Figure 6.27). En considérant la réaction

$$SiN_6 \rightarrow SiN_2 + 2\ \varepsilon\text{-}N_2$$

où la référence pour l'azote est la phase métastable haute pression ε-N_2, l'enthalpie de réaction devient négative au-delà de 78 GPa (voir Figure 6.27). Cette enthalpie de réaction varie de 0,617 à -0,762 eV/atome entre 0 et 200 GPa.

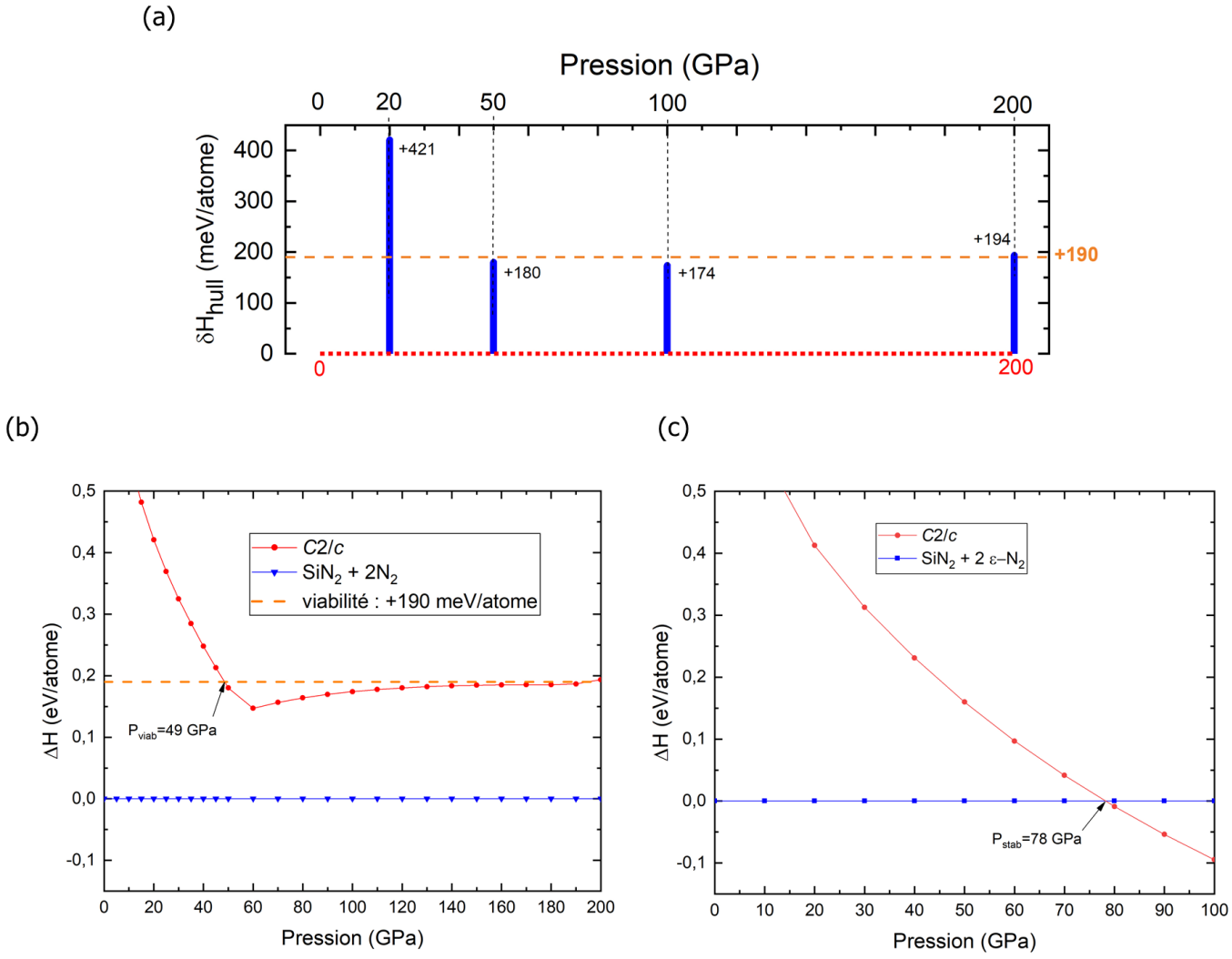


Figure 6.27 (a) Évolution de la position en énergie de la phase SiN_6 *C*2/*c* par rapport à l'enveloppe convexe. Courbes H(P) de la phase *C*2/*c* SiN_6 relative à (b) SiN_2+2 N_2 et (c) SiN_2+ 2 ε-N_2.

La structure de plus basse énergie *C*2/*c* possède un réseau cristallin monoclinique (GE 15, Z = 4). Elle est représentée à la Figure 6.28. Nous discuterons des paramètres structuraux pour sa phase à 100 GPa. Nous notons trois caractéristiques structurales :

- La première caractéristique est l'alternance de plans d'atomes de silicium et de feuillets d'azote selon l'axe cristallographique b.
- La seconde est la présence de chaînes infinies polyazotées situées en moyenne à 2,5Å l'une de l'autre. Les distances N-N sont entre 1,28 et 1,38 Å, présentant un caractère de liaison simple–liaison double. Chaque atome d'azote est connecté à un seul atome d'azote et les valeurs des angles de valence NNN varient de 107,0° à 115,0°. Chaque chaîne poly(N_4) peut être construite sur la base du motif *cis*-N_4. Ce dernier n'est pas plan : l'angle de torsion est de ~+22°. Entre deux motifs *cis*-N_4, l'angle de torsion est de ~-26°. Ainsi, cette chaîne infinie est légèrement ondulée.
- La troisième caractéristique est l'existence d'octaèdres SiN_6 déformés (d_{Si-N} = 1,68-1,83 Å). Chaque octaèdre est lié à 4 chaînes poly-N_4 : deux chaînes coiffent deux arêtes du pseudo-octaèdre SiN_6 et les deux autres chaînes les deux sommets (voir Figure 6.28).

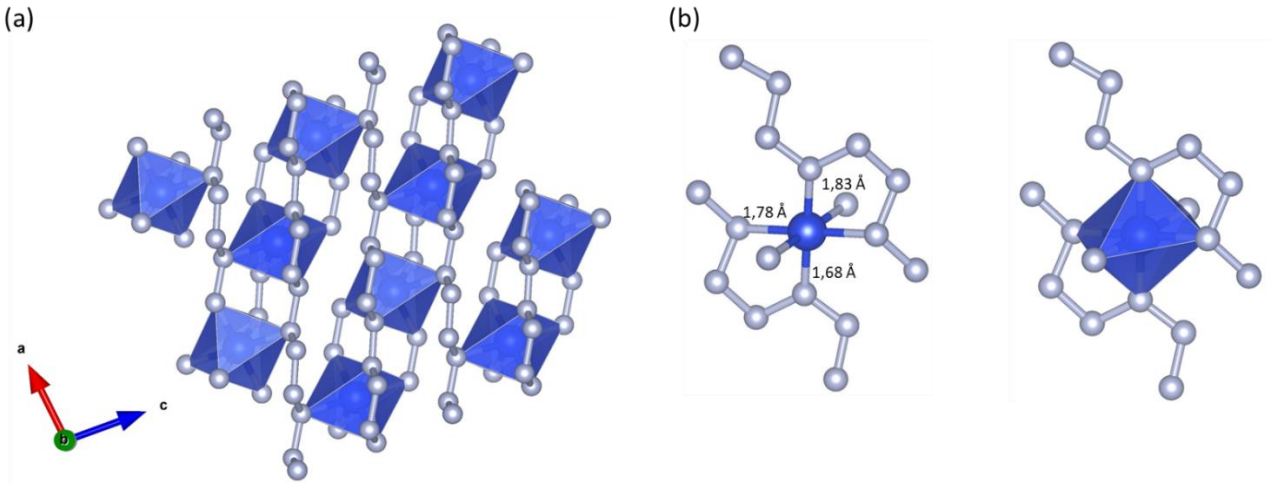


Figure 6.28 (a) Structure cristalline de la phase SiN_6 *C*2/*c* à 100 GPa. (b) Environnement atomique des polyèdres SiN_6.

Les courbes de dispersion des phonons calculées à 0 GPa montrent que la phase SiN_6 *C*2/c est dynamiquement stable (Figure 6.29), cependant son enthalpie de formation est largement positive (+835 meV/atome, voir Figure 6.4), bien au-delà de la zone de viabilité.

Néanmoins, les simulations AIMD confirment la stabilité thermique de la phase jusqu'à 1 000 K (Figure 6.29).

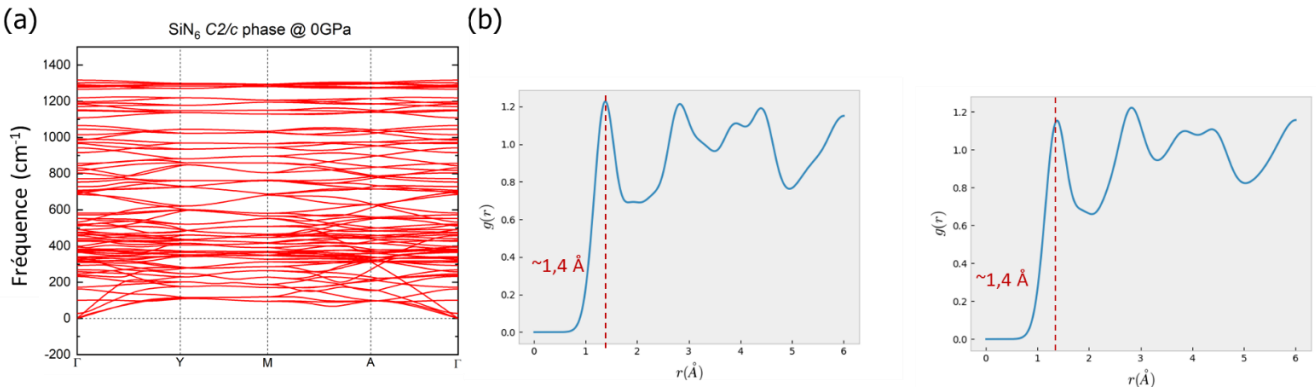


Figure 6.29 La phase SiN_6 *C*2/c à 0 GPa (a) Courbes de dispersion des phonons. (b) Courbes RDF avant (à gauche) et après (à droite) simulation AIMD à 1 000 K pendant 10 ps.

5.3.3 SiN

À pression atmosphérique, la recherche CSP aboutit à une structure de plus basse énergie cristallisant dans le système cristallin orthorhombique et de groupe d'espace *Pnnm* (GE 58, Z = 4). Cette structure se situe à 141 meV/atome de l'enveloppe convexe $Si+Si_3N_4$.

Lorsque la pression augmente, cette phase *Pnmm* est déstabilisée énergétiquement comme le montre l'évolution de sa courbe H(P) à la Figure 6.30 tandis que deux autres phases deviennent les structures les plus basses en énergie à une gamme de pressions donnée : l'orthorhombique *Pnma* (GE 62, Z = 4) de 15 à 83 GPa, puis le quadratique *I*4/*mmm* (GE 139, Z = 4) à une pression supérieure à 83 GPa. Ces deux dernières phases ne sont plus situées dans la fenêtre de stabilité. Nous décrirons brièvement leurs structures à haute pression.

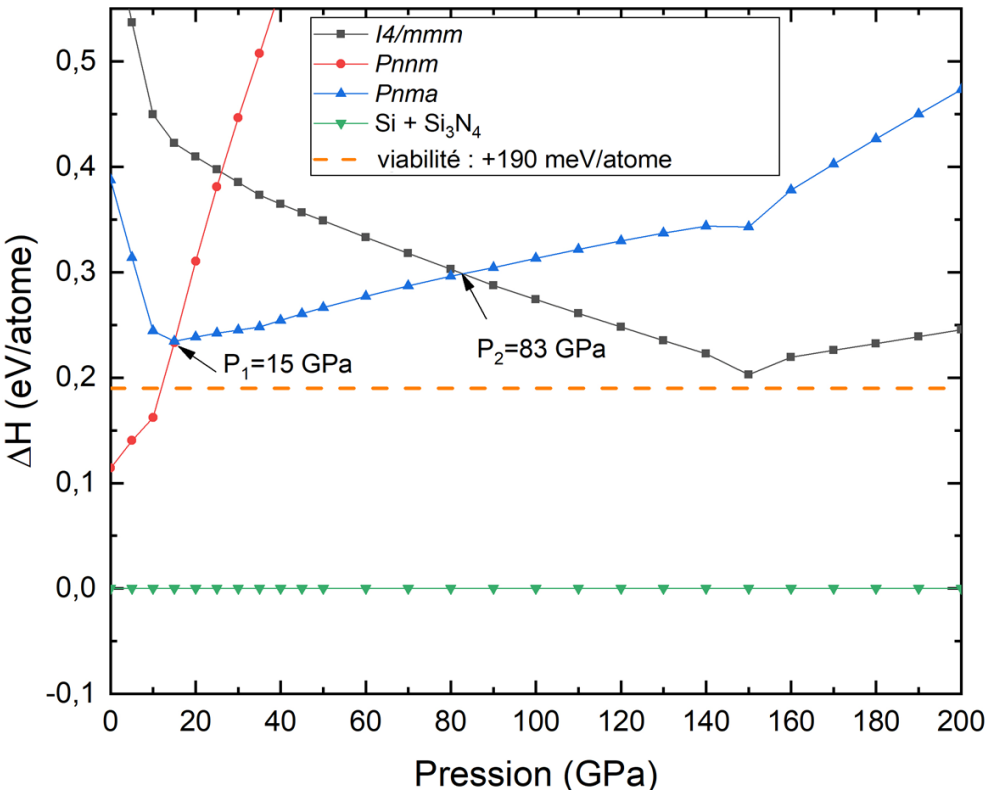


Figure 6.30 Courbes H(P) des différentes phases SiN relatives à Si +Si_3N_4.

- **SiN *Pnnm***

Nous avons vu que cette phase *Pnnm* est métastable. Son enthalpie de formation est évaluée à -0,842 eV/atome à P = 0 GPa. Une représentation de la structure *Pnnm* SiN est reportée à la Figure 6.31. Chaque atome de silicium est pseudo-tétraédrique - Si sp^3 - alors que chaque atome d'azote est trigonal plan – N sp^2. Ces modes de coordination sont ceux observés dans le composé Si_3N_4 à pression ambiante avec une différence notable : la structure SiN présente des liaisons Si-Si. En effet, la distance interatomique Si-Si est de 2,37 Å, caractéristique d'une liaison simple. La distance Si-N est de 1,75 Å, analogue à celle observée dans Si_3N_4. L'arrangement des tétraèdres $Si(Si)N_3$ conduit à une charpente covalente présentant des canaux le long de l'axe c de diamètre de l'ordre de 4,3 Å (voir Figure 6.31). On peut également observer que la structure covalente de SiN est constituée d'unités N_3Si-SiN_3 de type éthane en conformation décalée où chaque atome d'azote est commun avec trois autres unités. Des illustrations de ce motif sont données à la Figure 6.32.

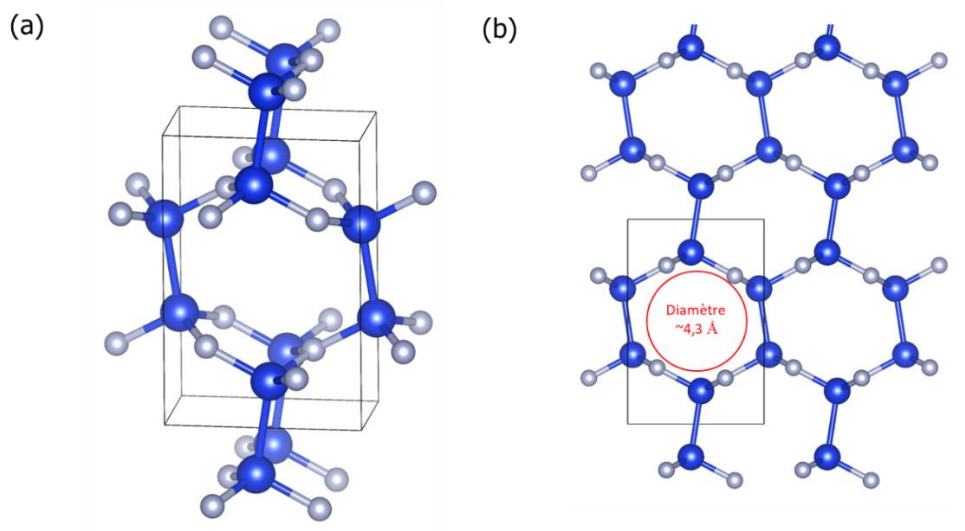


Figure 6.31 Structure cristalline de la phase SiN *Pnmm* à 0 GPa. (b) Selon l'axe c, de canaux de ~4,3 Å de diamètre sont à noter.

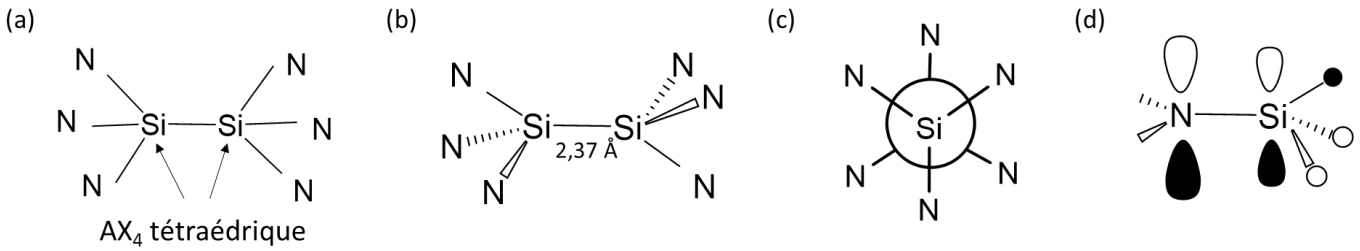


Figure 6.32 (a) (b) Motif $Si_2(N_3)_2$ type éthane. (c) Projection de Newman de l'unité $N_3Si\text{-}SiN_3$ de type éthane. (d) Interaction en phase $\pi_N\text{-}\sigma_\pi^*$ (SiN_3).

La règle de l'octet est respectée pour tous les atomes de cette phase, aussi on s'attend à un composé isolant, voire semi-conducteur électrique. Sa densité d'états présente en effet un écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction, calculé à 1,8 eV au niveau PBE et 2,8 eV au niveau HSE06 (Figure 6.33). Les projections des DOS montrent une contribution majoritaire des orbitales p de l'azote en haut de la bande de valence (Figure 6.33). Le bas de la bande de conduction est à caractère 3p(Si) majoritairement.

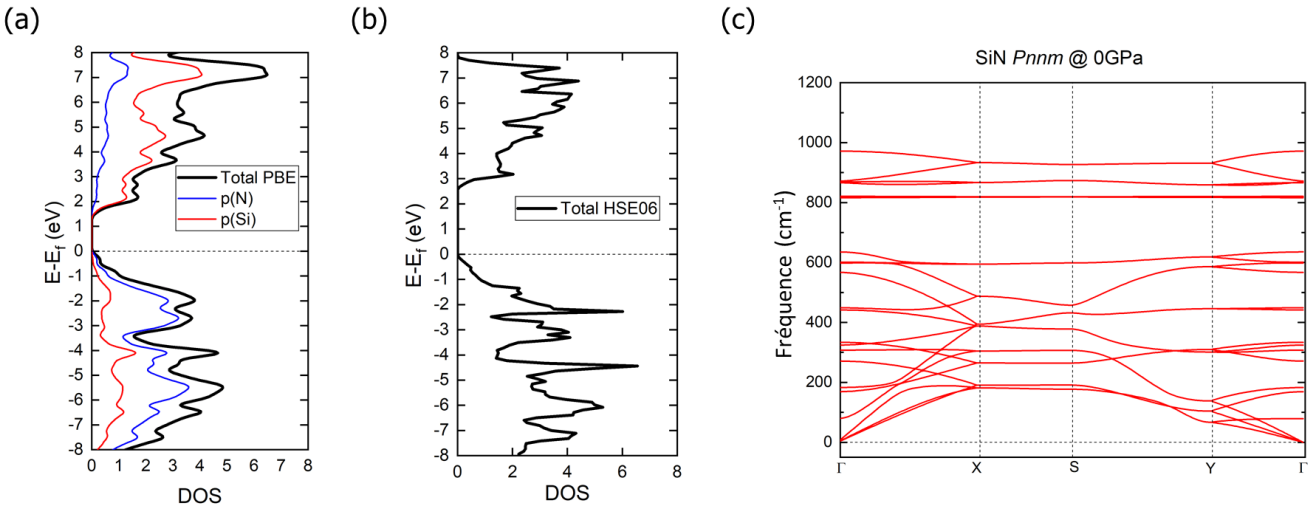


Figure 6.33 Projection des DOS calculées aux niveaux (a) PBE et (b) HSE06. (c) Courbes de dispersion des phonons de la phase SiN *Pnnm* à 0 GPa.

Il est intéressant de noter qu'une forme polymorphique du composé isovalent mononitrure de carbone CN présente aussi la structure *Pnnm*, et cette phase est métastable à pression ambiante et d'enthalpie de formation positive. En 2015, A. R. Oganov et coll.[234] dans leur étude EA-DFT du diagramme de phase C-N, montre que cette phase *Pnnm* est stable thermodynamiquement entre 22 et 97 GPa, contrairement à notre phase *Pnnm* SiN, métastable sur toute la gamme de pression étudiée. Cependant, la présence de liaisons covalentes Si-Si et Si-N laisse supposer que la barrière d'activation sera haute en énergie et que cette phase *Pnnm* SiN pourrait être piégé dans son puits de potentiel. Les calculs AIMD confirment une stabilité thermique jusqu'à 1 000 K, les courbes RDF correspondantes sont présentées à la Figure A6.2, en annexes.

Nos calculs d'enthalpie en fonction de la pression montrent que la phase SiN *Pnnm* est fortement déstabilisée en énergie quand la pression augmente. Aussi, la méthode de synthèse haute pression ne semble pas adaptée pour la préparation de cette phase SiN. Zhao et coll. ont étudié des nouveaux mécanismes de croissance et de synthèse pour les composés Si_3N_4,[235], portes ouvertes à l'imagination pour la synthèse de SiN *Pnnm*…

- **SiN *Pnma***

Au-dessus de 15 GPa, la phase la plus stable de SiN est la *Pnma*, sa structure cristalline est illustrée dans la Figure 6.34. Les atomes de silicium se trouvent dans les sites octaédriques et forment des chaînes Si-Si en zigzag avec des distances Si-Si de 2,51 Å à 50 GPa.

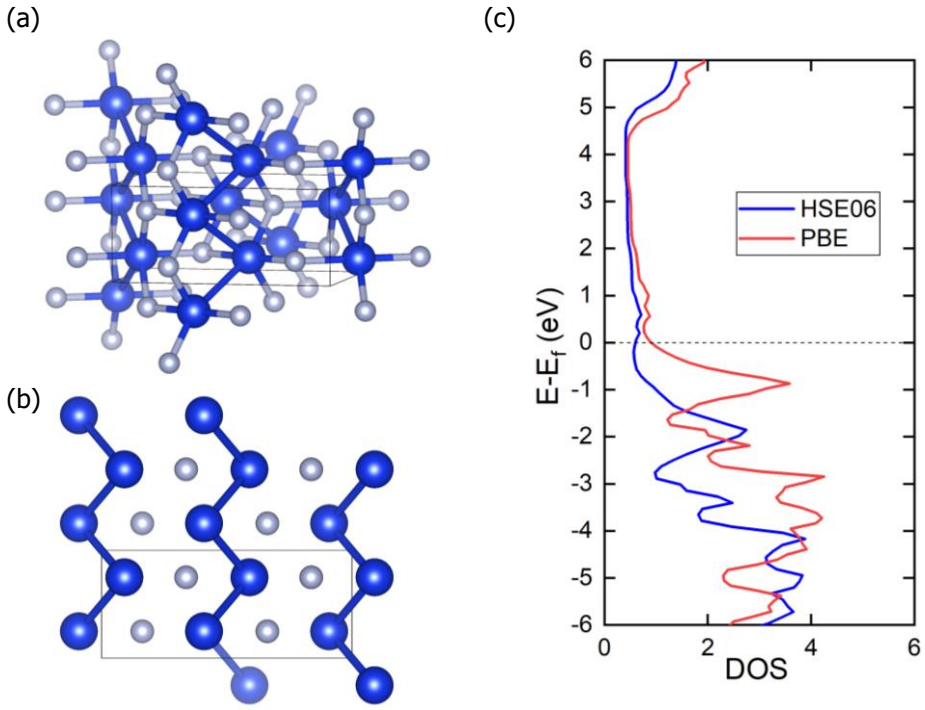


Figure 6.34 (a) Structure cristalline de la phase SiN *Pnma.* (b) Chaînes Si-Si. (c) DOS de la phase *Pnma* à 50 GPa calculées en PBE et HSE06.

À pression atmosphérique, l'absence de branches négatives dans les courbes de dispersion des phonons affirme que la phase *Pnma* est *quenchable* (voir annexes A.6.3). De plus, le calcul AIMD montre une stabilité thermique jusqu'à 1 000 K. En analysant les courbes RDF (Figure A6.3 en annexes), le graphe final confirme que la structure et l'environnement atomique sont maintenus jusqu'à 1 000 K.

- **SiN *I*4/*mmm* (GE 139)**

À une pression supérieure à 83 GPa, SiN peut être décrit dans une maille quadratique du groupe d'espace *I*4/*mmm* (GE 139) (Figure 6.35). Sa structure consiste à mettre les atomes de silicium dans des sites octaédriques avec des distances Si-N allant de 1,74 Å à 1,78 Å et une distance Si-Si 2,06 Å à 200 GPa, formant ainsi des polyèdres Si[N_5Si]. Les atomes d'azote sont pentaconnectés dans un environnement pyramidal à base carrée (Figure 6.35). Au niveau HSE06, cette phase est semi-conductrice à 200 GPa (E_g ~1,2 eV, cf. DOS à la Figure 6.35).

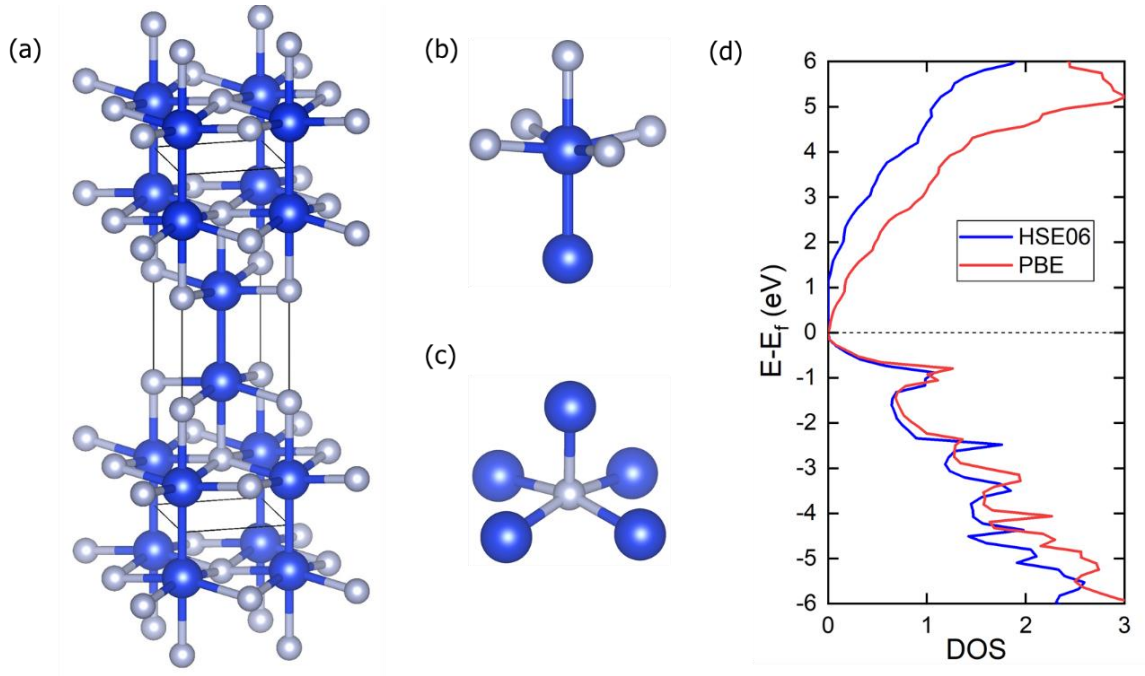


Figure 6.35 (a) Structure cristalline de la phase SiN *I*4/*mmm.* Environnement atomique du (b) silicium et de (c) l'azote. (d) DOS calculées en PBE et HSE06 de la phase *I*4/*mmm* à 200 GPa.

À pression atmosphérique, la phase SiN *I*4/*mmm* est dynamiquement stable (voir A.6.3 en annexes pour les phonons). De même, sa structure est maintenue jusqu'à 1 000 K comme le montrent les courbes RDF après simulations AIMD (cf. Figure A6.4 en annexes).

6 Propriétés de détonation

Nous avons posé deux critères pour la sélection des candidats potentiels pour les matériaux à haute densité d'énergie (HEDM), à savoir :

- composés dynamiquement stables à pression atmosphérique (T = 0 K) ;
- composés thermiquement stables (simulations AIMD).

Ici, trois composés répondent à ces critères : SiN_2 *Pa*-3, SiN_4 *R*-3*c* et SiN_6 *C*2/*c*.

Les calculs s'appuient sur les équations empiriques de Kamlet-Jacobs, présentées au chapitre 3.

L'hypothèse suivante est posée : le composé riche en azote SiN_y se décomposerait en Si_3N_4(s) et N_2(g). Les résultats sont donnés au Tableau 6.9.

Tableau 6.9 Propriétés explosives des composés potentiels HEDM de SiN_y[a].

Phase	Groupe d'espace	Densité d'énergie (kJ/g)	VoD[b] (km/s)	PoD[c] (GPa)
SiN_2	*Pa*-3	1,80	7,5	36,4
SiN_4	*R*-3*c*	4,30	13,7	115,9
SiN_6	*C*2/c	5,90	15,1	134,0

[a]Au niveau BPE. [b]Vitesse de détonation. [c]Pression de détonation

Ces nitrures de silicium ont des propriétés explosives supérieures à celles des nitrures d'étain. À composition équivalente, le facteur principal qui explique cette obervation provient de la différence de masse entre les deux élements.

7 Conclusion

Cette étude a permis de valider notre méthodologie de CSP. En effet, nos recherches EA-DFT ont abouti aux phases expérimentales du système Si-N, à savoir : Si_3N_4 *P*6_3/*m* (phase β), Si_3N_4 *Fd*-3*m* (phase γ) et SiN_2 *Pa*-3 (phase pyrite).

Nos recherches AE-DFT ont localisé une nouvelle structure Si_3N_4 post-spinelle *P*2_1/*c*. Ce composé, stable à une pression supérieure à 145 GPa, cristallise dans un réseau monoclinique où le silicium est hexaconnecté et l'azote est tétra- ou pentaconnecté. Cette phase conserve ses propriétés isolantes de conduction électrique jusqu'à 200 GPa.

Nous avons montré que la phase pyrite est la plus stable pour la composition SiN_2 jusqu'à 200 GPa. Des pernitrures N_2^{4-} sont stabilisés dans un champ de cation Si^{4+}.

Au-delà de ces compositions expérimentales, l'exploration de l'hypersurface PES du système Si-N a permis d'identifier trois autres stœchiométries : SiN_4, SiN_6 et SiN. Ces compositions sont métastables thermodynamiquement mais dynamiquement et thermiquement stables. SiN_4 comprend des entités $N(N_3)^{4-}$ étoilées isovalentes à l'anion carbonate, alors que SiN_6 contient des chaînes infinies poly-(*cis*-N_4). Finalement, SiN a trois phases entre 0 et 200 GPa.

Nous proposons trois phases *quenchables*, SiN_2 *Pa*-3, SiN_4 *R*-3*c* et SiN_6 *C*2/*c*, candidates potentielles pour les matériaux à haute densité d'énergie (HEDM).

CHAPITRE 7

LE SYSTÈME BISMUTH-AZOTE

1 Introduction

Ce chapitre traite de l'émergence de nouvelles compositions et structures cristallines dans le diagramme binaire bismuth-azote sous pression. Cette thématique est le fruit d'une collaboration avec le groupe de recherche du Professeur Ken Niwa du département de Physique des Matériaux de l'université de Nagoya.

1.1 Contextualisation

L'équipe « *High Pressure Materials Science* » dirigée par le Pr Hasegawa est spécialisée dans la synthèse de matériaux aux hautes pressions et hautes températures HP-HT. Leurs équipements et expertises autorisent l'étude HP-HT à des pressions de plusieurs dizaines de milliers d'atmosphère (>1 GPa à ~100 GPa) et à des températures supérieures à 2 000 K. A cette fin, ils sont équipés entre autres de cellules à enclumes de diamant[6] couplées à un laser à infra-rouge (LASER-DAC, voir Figure 7.1). Rappelons que l'échantillon est déposé dans cette enclume de quelques micromètres… Une grande expertise est exigée pour mixer les précurseurs dans ce volume restreint, et il faut faire preuve de beaucoup d'ingéniosité selon la nature physique des précurseurs – surtout à l'état gazeux.

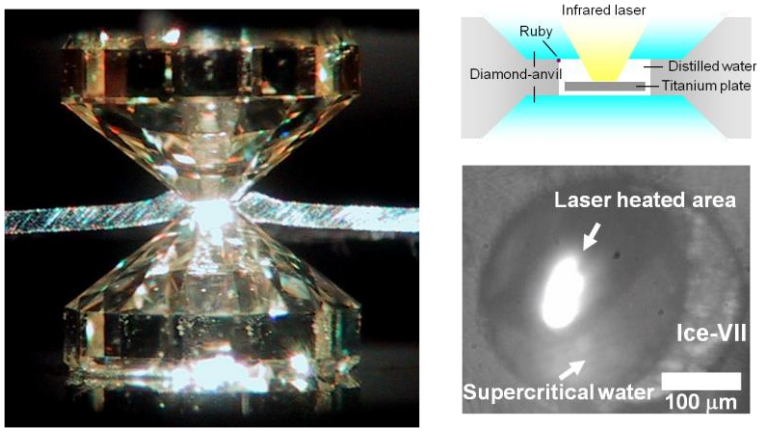


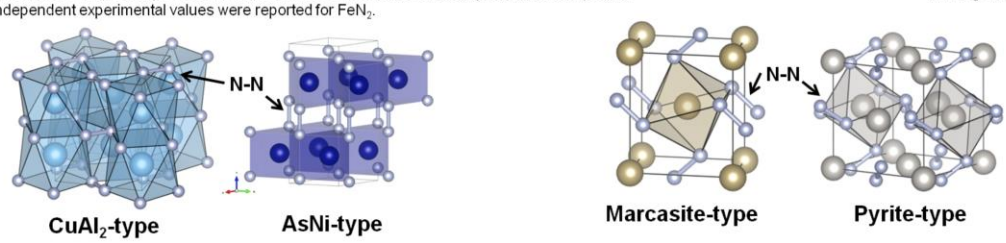
Figure 7.1 Présentation du montage LASER-DAC (extrait du site web Hasegawa group)[236].

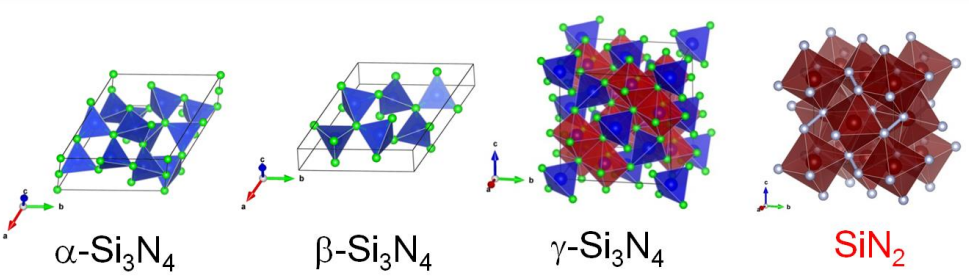
New transition metal nitrides (N/*TM*>1.5) synthesized by using LHDAC (last update 1 July 2020)

3d	Ti	V	Cr	Mn	Fe*		Co	Ni	Cu
Nitrides	TiN_2	-	CrN_2	-	FeN_2	FeN_4	CoN_2	NiN_2	CuN_2
Model structure	$CuAl_2$		AsNi		m-FeS_2	Triclinic	m-FeS_2	m-FeS_2	Hex.
Synth. Press. /GPa	73		70		72 / 55	104	32	42	45
Bulk modulus / GPa	385		285		344 / 250	603*	223	174	130
4d	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru		Rh	Pd	Ag
Nitrides	Zr_3N_4	Nb_2N_3	-	-	RuN_2		RhN_2	PdN_2	-
Model structure	Th_3P_4	U_2S_3			m-FeS_2		m-FeS_2 FeAsS	p-FeS_2	
Synth. Press. /GPa	18	30			32		43	58	
Bulk modulus / GPa	250	319			330		235	170	

5d	Hf		Ta	W	Re		Os		Ir	Pt	Au
Nitrides	Hf_3N_4	Hf_2N_{11}	$Hf_4N_{20}{\cdot}N_2$	Ta_2N_3	$WN_8{\cdot}N_2$	ReN_2	$ReN_8{\cdot}N_2$	OsN_2	$Os_5N_{28}{\cdot}3N_2$	IrN_2	PtN_2	-
Model structure	Th_3P_4	Hex.	Orth.	U_2S_3	Orth.	Mono.	Orth.	m-FeS_2	Orth.	FeAsS	FeS_2	
Synth. Press. /GPa	18	105	105	11	105	40	134	43	105	47	50	
Bulk modulus / GPa	260	-	-	319	-	428	286	358	-	428	372	

* :Bulk modulus of FeN_4 correspond to the value at 94.5 GPa because of its unquenchable compound.
* :Two independent experimental values were reported for FeN_2.
m-FeS_2: marcasite, p-FeS_2:pyrite





	α-Si_3N_4	β-Si_3N_4	γ-Si_3N_4	SiN_2
Crystal system	trigonal	hexagonal	cubic	**cubic**
Density	3.17 g/cm^3	3.19 g/cm^3	4.02 g/cm^3	**4.26 g/cm^3**
Bulk modulus	228 GPa	273 GPa	308 GPa	**354 GPa**

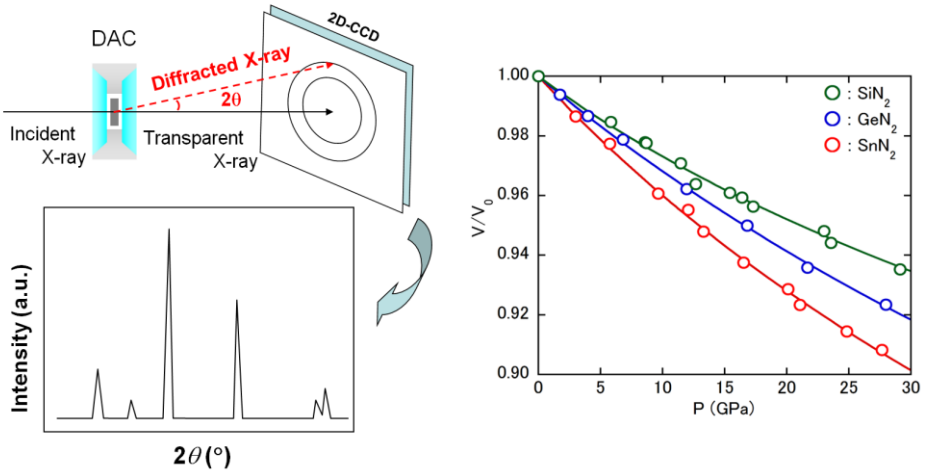


Figure 7.2 Présentation de résultats obtenus dans le groupe du Pr Hasegawa (extraits du site web Hasegawa group)[236].

Ces dernières années, ils ont exploré plusieurs systèmes binaires métal-azote à partir de différentes sources d'azote : $N_{2(g)}$ et sels d'ammonium. A la Figure 7.2, ils présentent quelques résultats majeurs dans la synthèse métal/azote.

En 2017, ils ont synthétisé et caractérisé les phases Sn_3N_4 et SnN_2 à haute pression, objets de notre étude théorique présentée au chapitre 5. Le composé cubique SiN_2 a été obtenu à 60 GPa. Sa structure et ses propriétés électroniques sont discutées au chapitre 6.

Dans notre domaine de recherche CSP, il est intéressant de proposer de nouvelles phases cristallines, de nouvelles compositions chimiques, cependant une confirmation de ces propositions par une validation expérimentale est primordiale : elle permet d'assoir la méthodologie utilisée et d'ouvrir de nouvelles perspectives. Aussi, nous avons contacté cette équipe fin 2018. Il s'ensuit des échanges scientifiques nourris entre Ken Niwa et Gilles Frapper.

Hasard des invitations au colloque « 10th International Symposion on Nitrides - ISTN2019 » de Barcelone, les Dr Ken Niwa et Gilles Frapper étaient au programme des conférenciers invités. Au cours de ce séjour catalan, ils ont esquissé un programme scientifique commun basé sur la confrontation théorie-expérience. La découverte de nouveaux composés polyazotés constitue leur Graal, mais aussi l'exploration de nouveaux systèmes binaires A – azote sous HP-HT (A = métal du bloc p tel que Bi, Sb ; gaz rares tels que Kr, etc.). Leur synthèse haute pression autorise la synthèse de nouveaux matériaux à haute densité d'énergie.

Le Partenariat Hubert Curien France-Japon (PHC Sakura 2020) a consolidé cette collaboration naissante. Il était programmé des échanges scientifiques entre les deux laboratoires, l'accent étant donné aux mobilités des doctorants. Malheureusement, la pandémie COVID a coupé court à toutes les missions scientifiques programmées auxquelles je devais participer par un séjour de recherche à l'université de Nagoya afin de me confronter aux problématiques relevant de la démarche expérimentale propre à la synthèse haute pression de matériaux.

La contextualisation de notre sujet exposée, venons-en aux données expérimentales collectées et aux questions soulevées par l'équipe japonaise, relatives au système bismuth-azote.

1.2 Problématique

Les compositions PbO et TlF existent sous plusieurs formes polymorphiques et cristallisent entre autres dans la structure de type β-PbO *Pbcm*[237], matériau nommé massicot. Ces deux composés sont isovalents, et constituent deux membres de la famille AB à 10 électrons dont la filiation structurale a fait l'objet de nombreuses études. Citons les travaux pionniers de J.K. Burdett et R. Hoffmann qui partent de la structure NaCl pour générer les structures AB à 10 électrons par rupture successives de liaisons A-B. La suite logique dans cette série, est le système BiN. Dès 2019, Ken Niwa et coll. entreprennent donc l'étude de ce système Bi-N à la recherche de nouvelles structures et compositions à haute pression.

La réaction Bi + N_2 au sein d'une cellule à enclumes de diamant (CED) dans une gamme de pression 0-60 GPa et à une température de ~2 000 K conduit effectivement à la synthèse de phases BiN_x. Ces résultats feront l'objet très prochaînement d'une publication alliant données expérimentales et théoriques. Dans l'attente, j'évoquerai succinctement les résultats expérimentaux majeurs, ceux-ci n'étant pas publiés.

L'analyse des nouvelles raies de diffraction détectées à différentes pressions a permis la résolution structurelle d'un nouveau solide Bi-N. Il possèderait une maille orthorhombique et aurait le groupe d'espace *Pbcn* (GE 60) (mesures collectées à P = 44,3 GPa). Pour cette phase, les positions atomiques des atomes de bismuth ont été déterminées. Ils présentent un réseau cubique à faces centrées distordu. Par contre, du fait de leurs conditions expérimentales et appareils de caractérisation, les positions atomiques de l'azote ne sont pas connues. Aussi, le ratio Bi:N n'a pas été déterminé expérimentalement. Cependant, ils s'attendent à la stœchiométrie 1:1, le sel BiN (Bi^{3+}, N^{3-}). Leur première hypothèse structurale est énoncée : les atomes d'azote occuperaient les sites interstitiels du réseau bismuth de façon à avoir une structure type NaCl, certes distordue. Et leur questionnement est immédiat :

- La recherche CSP EA-DFT conduira-elle à la localisation de la phase *Pbcn* haute pression du composé BiN ?
- La stœchiométrie 1:1 est-elle validée ou, autrement exprimé, est-ce qu'une phase type NaCl déficitaire en azote serait-elle plus stable ?
- Et plus largement, peut-on s'attendre à d'autres compositions stables ?

Aussi, la présente étude se propose d'explorer la surface d'énergie potentielle du solide BiN dans une gamme de pression 0 à 150 GPa. Nos objectifs sont présentement l'identification des phases cristallines stables, voire métastables thermodynamiquement, puis l'étude de leurs propriétés structurales et électroniques. Cette étude est l'objet de la section 3.

De plus, l'équipe du Pr Ken Niwa évoque la présence d'une autre phase/d'une autre composition entre 53 GPa et 64 GPa. Comme il n'est pas aisé pour les expérimentateurs d'établir la composition chimique d'une phase au sein d'un échantillon sous pression, nous avons entrepris l'étude EA-DFT à composition variable afin d'identifier les compositions Bi:N stables thermodynamiquement, et ainsi établir les domaines de stabilités des composés Bi_xN_y sous pression. Nos résultats sont analysés et discutés à la section 4.

2 Détails de calcul

Nous avons commencé cette étude par des recherches EA-DFT à composition fixe pour la stœchiométrie BiN à plusieurs pressions (0, 20, 40, 60, 80, et 120 GPa), en prenant au maximum 40 atomes par maille primitive. La version du code USPEX est la 10.4 pour cette étude. Elle intègre le descripteur topologique[69] qui conduit à une accélération dans la convergence vers la phase la plus basse en énergie.

En parallèle, le modèle cristallin type NaCl suggéré par l'équipe de Ken Niwa a été étudié. En considérant les données expérimentales – paramètres de maille et positions des atomes de bismuth – et en mettant les atomes d'azote en site octaédrique, un premier modèle cristallin a été construit et sa structure cristalline a été optimisée – forme, volume et positions atomiques. Cette structure contient 32 atomes par maille conventionnelle.

Puis, nous avons étendu notre exploration CSP à d'autres compositions par une exploration EA-DFT à composition variable (EA-VC). Ces recherches EA-VC sont effectuées à différentes pressions : 0, 20, 40, 60, 80 GPa. Ensuite, des recherches à compositions fixes sont réalisées pour toutes les compositions (x, y) localisées sur l'enveloppe convexe à au moins une pression. Le but de cette deuxième exploration de la PES par une technique différente est de

vérifier que les phases obtenues à EA-VC sont bel et bien les minima à une pression donnée. En effet, il arrive parfois qu'une autre phase plus stable soit localisée sur la PES.

Pour l'optimisation énergétique *via* la relaxation structurale (forme, volume, positions atomiques), la théorie de la fonctionnelle de la densité est employée dans le cadre de la méthode d'ondes planes augmentées (PAW-DFT) implémentée dans le code VASP (version 5.4.4). La fonctionnelle Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[112,113] de l'approximation du gradient généralisée (GGA) est choisi. Aussi, nous avons testé la fonctionnelle SCAN[118], plus précise que PBE, en traçant les courbes H(P) de quelques phases prédites de la composition 1:2. L'objectif est de vérifier si on retrouve le même ordre de stabilité. Les résultats sont présentés dans la Figure A7.1 en annexes : des légers décalages sont à noter concernant les pressions de transition. Ces différences restent minimes et n'influent que peu notre discussion sur la stabilité thermodynamique des phases prédites. Comme l'utilisation de la fonctionnelle SCAN est très coûteuse en temps de calcul, nous avons choisi d'utiliser la fonctionnelle PBE pour le reste de cette étude. Les pseudopotentiels utilisés contiennent cinq électrons de valence pour l'atome de bismuth ($6s^26p^3$) et l'atome d'azote ($2s^22p^3$). D'autres calculs ont été effectués en prenant en compte les orbitales $5d^{10}$ de l'atome de bismuth (PAW PP Bi_d). Aucun changement dans la stabilité des phases étudiées n'a été relevé, par conséquent nous avons choisi de garder seulement les $6s^26p^3$ pour optimiser le temps de calcul. Une énergie de coupure de 600 eV est utilisée dans une grille uniforme centrée en point Γ avec un espacement de $2\pi\times0.03$ $Å^{-1}$ pour l'échantillonnage de l'espace réciproque.

Toutes les structures sont optimisées à des pressions allant de 0 à 80 GPa jusqu'à ce que les forces sur les atomes soient inférieures à 1 meV $Å^{-1}$. Il en résulte des enthalpies qui convergent à 1 meV/atome (inférieure à une précision chimique de 1 kcal/mol, soit 0,04 eV/atome). Les énergies, les structures de bandes et la densité d'états électroniques des phases Bi_xN_y étudiées sont calculées au niveau PBE. La stabilité dynamique d'une structure est vérifiée par l'absence de fréquences imaginaires dans les courbes de dispersion des phonons calculées et ceci à plusieurs pressions (0, 20, 40, 60 et 80 GPa). Le calcul des phonons met en œuvre la méthode de déplacement fini implémentée dans le code Phonopy. La stabilité thermique des structures est évaluée par des simulations numériques en dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD VASP, voir Chapitre 3) sur la base de calculs DFT PBE.

3 Composition BiN : à la recherche des structures expérimentales

3.1 Le bismuth sous pression

Afin de pouvoir déterminer l'enthalpie de formation d'un composé Bi_xN_y sous pression, nous avons calculé l'enthalpie de l'élément bismuth en fonction de la pression et ceci au niveau GGA PBE. Une étude analogue pour l'azote a été présentée au chapitre 4.

Une recherche bibliographique sur les allotropes éventuels du bismuth sous pression conduit au constat suivant : quatre structures cristallines $Bi_{(s)}$ ont été expérimentalement identifiées entre 0 et 150 GPa. Elles sont reportées dans la revue de Olga Degtyareva[238] intitulée « *Crystal structure of simple metals at high pressures* ».

A pression ambiante, Bi cristallise dans la structure rhomboédrique de type As (*R*-3*m*, GE 166, Z = 2) nommée hR2 dans la notation de Pearson. L'arrangement est celui d'une structure cubique simple déformé. Aussi, chaque atome de bismuth est lié à trois voisins par une liaison courte (3,1 Å PBE ; 3,07 Å exp.), comme attendu selon la règle des 8-N (N = cinq électrons de valence), et à trois autres atomes de bismuth *via* une longue liaison (3,56 Å PBE *vs* 3,53 Å exp). Chaque atome de bismuth est de type AX_3E_1 (sp^3) et présente un environnement trigonal pyramidal. Le réseau covalent bismuth est bidimensionnel et ces feuillets ondulés s'empilent selon la direction [111]. Entre 2,5 et 2,7 GPa, une structure monoclinique (Z = 4) notée mC4 est expérimentalement identifiée et peut être considérée comme une structure cubique légèrement déformée. Entre 2,7 et 7,7 GPa, une structure incommensurable apparaît, de type *host-guess* avec le réseau tétragonal où Z est un nombre non entier de ~ 10,62 et variant avec la pression.

Puis au-delà de 7,7 GPa, Bi cristallise dans un système cubique centré *Im*-3*m*. Ces structures sont présentées à la Figure 7.3.

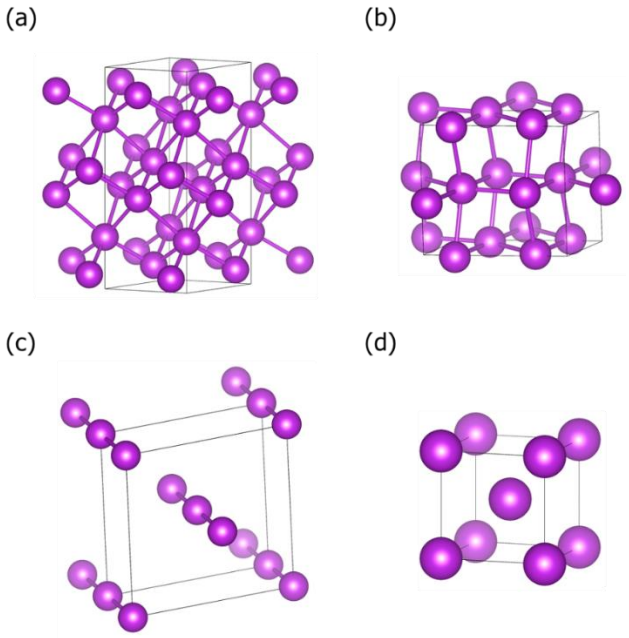


Figure 7.3 Structures cristallines de (a) Bi-I *hR*2, (b) Bi-II *mC*4, (c) Bi-III *hg* et (d) Bi-V *Im*-3*m*.

Ces phases ont été étudiées pour les éléments As, Sb et Bi, entre autres par Ulrich Haüssermann et coll.[239] Les résultats publiés au JACS en 2002 montrent clairement que la phase incommensurable Bi-III est plus stable que la phase cubique centrée, cependant la pression de transition de phase Bi-III → *Im*-3*m* est de 15,5 GPa, alors qu'expérimentalement elle est à 7,7 GPa (Figure 7.4). Par contre, la pression de transition de phase *R*-3*m* → *Im*-3*m* est de 5 GPa au niveau PBE, en bon accord à celle évaluée par Häussermann et coll. (5-6 GPa).

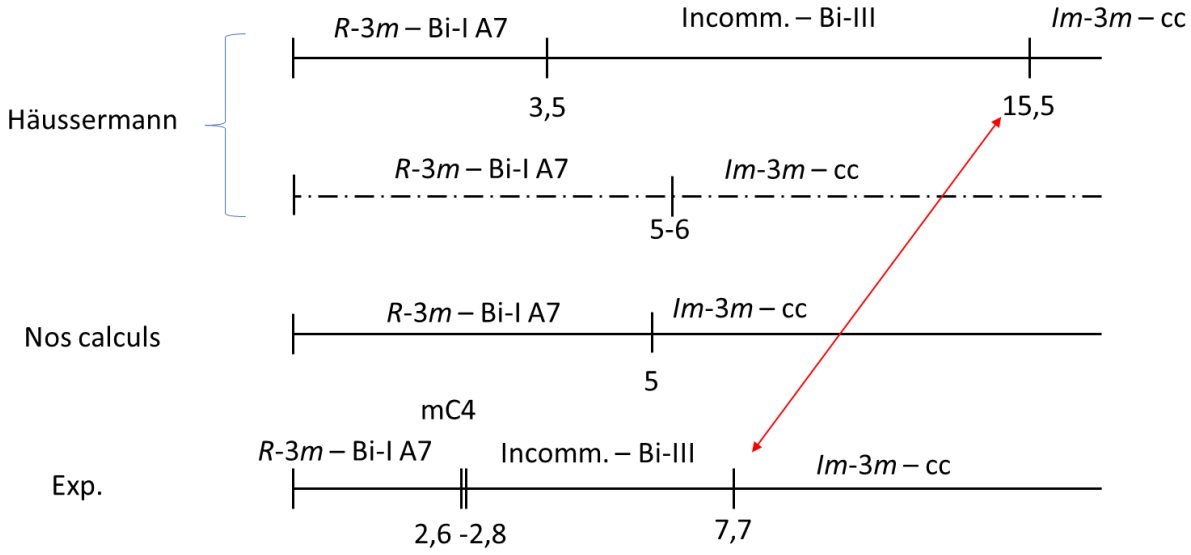


Figure 7.4 Transitions de phase pour le composé de bismuth. Häussermann[239], niveau PBE.

Nous voyons une apparente inadéquation entre la théorie et l'expérience pour la pression de transition vers la phase cubique centrée *Im*-3*m* dès lors que la phase incommensurable Bi-III est prise en compte.

Quelles peuvent êtres les raisons ? Nous évoquerons quelques pistes :

- Une méthodologie DFT inadéquate, ici PBE.
- N'oublions pas que nos calculs DFT et ceux de Häussermann sont réalisés à T = 0 K. Une température élevée peut modifier l'allure énergétique.
- De plus, autant expérimentalement que théoriquement, il n'a été montré que la phase *Im*-3*m* était liée à la phase incommensurable Bi-III (même chemin réactionnel lié par un état de transition).
- Il pourrait avoir une autre phase que Bi-III, métastable entre 3 et 7 GPa - domaine de stabilité thermodynamique de Bi-III, qui se transforme en structure *Im*-3*m* selon le mode opératoire.

Vu que cette problématique nécessiterait des investigations conséquentes et que notre objectif est l'étude des composés Bi-N, nous n'avons pas développé une étude plus poussée. De plus, nous le verrons par la suite, les compositions Bi-N sous pression ne sont stables thermodynamiquement qu'à partir de 17 GPa (GGA PBE), aussi prendre ou ne pas prendre en compte la phase incommensurable ne modifie en rien nos résultats et analyses à venir. En résumé, seuls deux polymorphes de Bi, *R*-3*m* et *Im*-3*m*, seront étudiés entre 0 et 150 GPa.

Nos recherches CSP aboutissent à la localisation de la phase *R*-3*m* à P = 0 GPa et *Im*-3*m* à 20 GPa et au-delà. Dès la 6ième génération du calcul USPEX, la maille cubique *Im*-3*m* est localisée comme étant la structure la plus basse en énergie sur la PES du bismuth (5ième génération pour la maille *R*-3*m* à P = 0 GPa). Ce résultat valide notre méthodologie EA-DFT, du moins sur le plan « localisation du minimum global de la PES ».

À pression atmosphérique, la distance Bi-Bi la plus courte est calculé à 3,1 Å. Elle est associée à une liaison simple Bi-Bi. Le niveau de Fermi est localisé dans une région d'énergie située entre la bande de valence à caractère σ_p liant et la bande de conduction σ_p^* antiliante où la densité des états est très faible (voir DOS Bi *R*-3*m* au niveau PBE et HSE06 à la Figure 7.5).

Ceci est en accord avec la propriété de conduction électrique du bismuth : Bi(s) est un semi-métal.

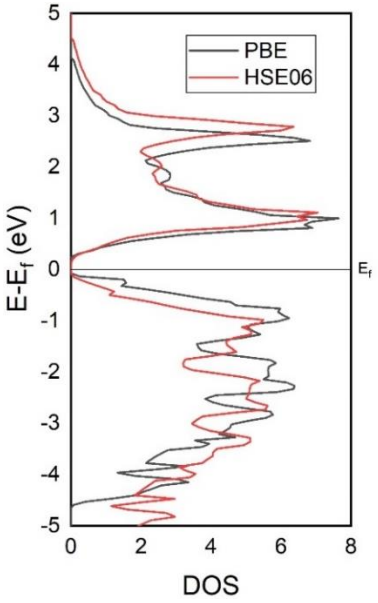


Figure 7.5 DOS calculée au niveau PBE et HSE06 de la phase *R*-3*m* à 0 GPa.

À 20 GPa, la distance internucléaire Bi-Bi la plus courte est de 3,2 Å (2,9 Å à 80 GPa). Les électrons de valence du bismuth sont délocalisés sur plusieurs centres, signature de liaisons métalliques. À haute pression, le bismuth solide *Im*-3*m* est un métal (DOS à la Figure 7.6).

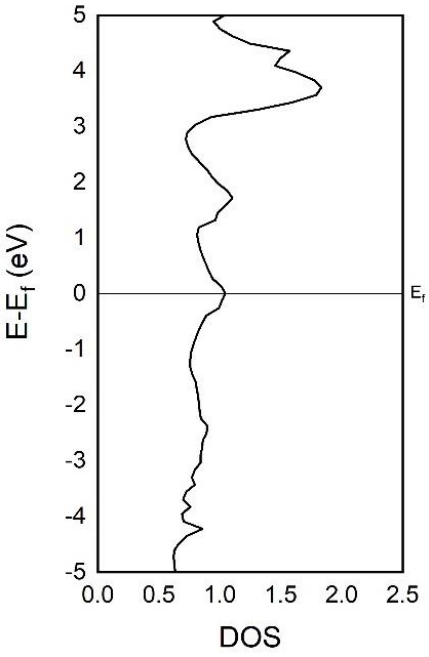


Figure 7.6 DOS calculée au niveau PBE de la phase *Im*-3*m* à 80 GPa.

3.2 À la recherche des phases BiN mononitrures de bismuth sous pression

Nous débutons notre investigation de la structure de BiN sous pression par la construction d'un modèle cristallin élaboré à partir de l'interprétation des données expérimentales obtenues à 44,3 GPa.

Les expérimentateurs proposent pour cette phase haute pression une structure orthorhombique de groupe d'espace *Pbcn*. Nous avons construit notre modèle cristallin BiN à partir des paramètres expérimentaux : seules les positions atomiques du bismuth sont déterminées, ainsi que les paramètres de maille. Puis, nous émettons l'hypothèse que les atomes d'azote occupent tous les sites interstitiels « pseudo-octaédriques » du réseau pseudo-cfc du bismuth. Cette maille cristalline BiN comprend donc 16 atomes de bismuth et 16 atomes d'azote (Z = 16). Une optimisation totale de sa structure – forme, volume et positions atomiques – conduit à la caractérisation d'un réseau cristallin orthorhombique pour une pression externe de 40 GPa. Son groupe d'espace est conservé lors du processus d'optimisation totale, le groupe *Pbcn* (GE 60, Z = 16).

Cette structure est un minimum sur la surface d'énergie potentielle à la pression considérée et T = 0 K. En effet, les courbes de dispersion des phonons présentées en annexes (A.7.4) ne présentent aucune fréquence imaginaire. Les paramètres structuraux de la phase BiN *Pbcn* sont listés au Tableau 7.1. Ils sont en excellent accord avec les données expérimentales.

Tableau 7.1 Données structurales de la phase orthorhombique BiN *Pbcn* (distances en Å, angles en °).

Phase		**Nos calculs[a] à 40 GPa**	**Expérience à 44,3 GPa**
Pbcn	Paramètres de maille	a=4,973 b=9,443 c=9,331	a=4,872 b=9,377 c=9,199
	Positions atomiques	Bi 16a (-0,232 ; -0,008 ; -0,377) N (-0,281 ; 0,255 ; -0,132)	Bi1 8d (0,2306 ; 0,0069 ; 0,1281) Bi2 8d (0,2414 ; 0,2428 ; 0,3694)

[a]Au niveau PBE.

Cette étude de la phase BiN haute pression appuie l'hypothèse d'une composition 1:1 pour la phase orthorhombique *Pbcn*. Les positions cristallographiques des atomes d'azote ont été élucidées.

En plus de la phase *Pbcn*, nous avons proposé une autre phase orthorhombique thermodynamiquement métastable. Cette phase (*Pnma* GE 61, Z = 4) a été localisée comme la plus basse en énergie des phases métastables. Elle cristallise dans le même système orthorhombique que la phase expérimentale, aussi il nous a semblé opportun de la présenter. Nous discuterons de cette phase après les phases BiN stables.

3.3 Exploration de la surface d'énergie potentielle de BiN sous pression

Afin d'assoir cette première conclusion, des recherches EA-DFT à composition fixe ont été effectuées, avec 40 atomes dans la maille et à plusieurs pressions. Notre but est de vérifier si notre modèle cristallin *Pbcn* est la phase BiN la plus stable énergétiquement dans la gamme de pression expérimentale (5-60 GPa selon les expérimentateurs).

Pour cette étude sur BiN, nous avons mené une exploration exhaustive pour huit pressions différentes : 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120 et 150 GPa. En effet, nous avons remarqué que les différences d'énergie entre deux phases polymorphiques BiN étaient ténues, parfois inférieures à 4 meV/atome (~0,4 kJ/mol). Aussi, des transitions de phase « intempestives », sur des plages de pression restreintes, sont potentiellement envisageables.

Plus de 2 000 structures sont générées par USPEX et optimisées par VASP à chaque valeur de pression. L'analyse de l'ensemble des résultats conduit à l'identification de deux uniques phases stables thermodynamiquement pour la composition BiN. L'une cristallise dans le système orthorhombique (*Pbcn*, GE 60, Z = 16), tandis que l'autre possède une maille cristalline tétragonale (*P*4/*nmm*, GE 129, Z = 2). La pression de transition entre les deux phases est calculée à 98 GPa.

3.3.1 Stabilité thermodynamique des phases BiN

Le calcul de l'enthalpie en fonction de la pression et à T = 0 K a été réalisé pour ces deux phases, ainsi que pour l'azote et le bismuth. Les courbes H(P) sont présentées à la Figure 7.7. Nous voyons que la courbe H(P) associée à Bi + 1/2 N_2 croise celle de BiN *Pbcn* pour une valeur de pression supérieure à 22 GPa. Au-delà de 22 GPa, la réaction de formation de BiN devient donc exothermique, avec une enthalpie de formation de -0,253 eV/atome à 40 GPa. Expérimentalement, l'équipe du Pr Ken Niwa a identifié une phase BiN à une pression de 39 GPa.

Finalement, rappelons que selon la température et autres conditions expérimentales, le franchissement de la barrière d'activation de la réaction de formation Bi + 1/2 N_2 → BiN peut nécessiter une pression supérieure à 22 GPa. Le facteur cinétique d'une réaction chimique, difficilement quantifiable tant expérimentalement que théoriquement, est à considérer pour qui souhaite comparer une pression théorique à une pression expérimentale de synthèse. Les expérimentateurs utilisent généralement comme source d'azote N_2 gazeux. Or l'espèce moléculaire N_2 possède une triple liaison très énergétique (956 kJ/mol) qui doit être formellement rompue pour donner l'atome d'azote activé. Certes, la température est très élevée (T> 2 000 K) ; de même, une catalyse assistée par les ions Bi^{3+} et/ou atome Bi doit réduire la/les barrières d'activation, etc.

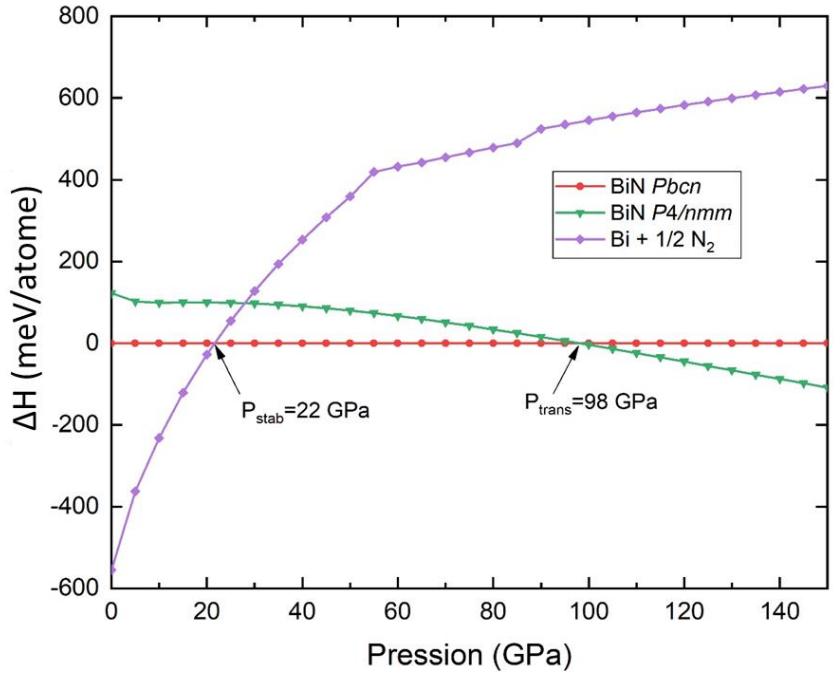


Figure 7.7 Courbes H(P) comparant les deux phases BiN à Bi+1/2N_2.

3.3.2 Une autre preuve pour valider nos propositions : comparaison des diagrammes de diffraction expérimentaux et théoriques

La simulation du diffractogramme théorique de chaque phase BiN a été réalisée à l'aide du logiciel VESTA[138]. La longueur d'onde considérée est celle du cuivre (2θ = 0,7495 Å). Ces diffractogrammes sont produits à la Figure 7.8. L'indexation des raies est en très bon accord avec les données expérimentales (Tableau 7.2).

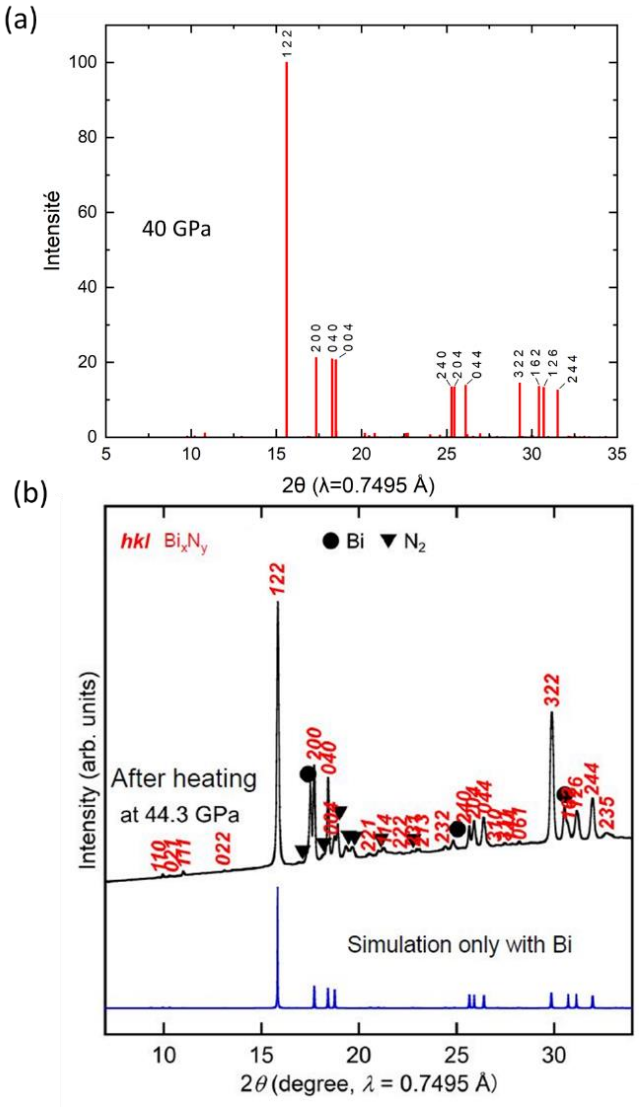


Figure 7.8 Comparaison entre le diffractogramme (a) théorique et (b) expérimental de la phase BiN *Pbcn*.

Tableau 7.2 Indexation des rais relatives aux plans (h k l) de la phase BiN *Pbcn*.

Plans h k l	Expérimentale à 44,3 GPa		Théorique à 40 GPa	% erreur	
	d_{obs}	d_{cal}	$d_{théo}$	$d_{théo}/d_{obs}$	$d_{théo}/d_{cal}$
1 1 0	4,316	4,319	4,400	2%	2%
0 2 1	4,170	4,173	4,213	1%	1%
1 1 1	3,913	3,909	3,980	2%	2%
1 2 2	2,721	2,721	2,760	1%	1%
2 0 0	2,436	2,435	2,487	2%	2%
0 4 0	2,342	2,343	2,361	1%	1%
2 4 0	1,689	1,689	1,712	1%	1%
2 0 4	1,672	1,672	1,701	2%	2%
0 4 4	1,641	1,641	1,659	1%	1%

3.4 Structures cristalline et électronique des phases BiN

3.4.1 La structure *Pbcn* de BiN

Au-dessus de 22 GPa, l'enthalpie de formation de BiN à l'état fondamental devient négative. Aussi nous discuterons de la structure *Pbcn* (GE 60, Z = 8) à P = 40 GPa.

Pbcn est une structure orthorhombique de type NaCl déformée où les atomes d'azote occupent tous les sites interstitiels octaédriques du réseau cubique à faces centrées du bismuth. Sa structure est présentée à la Figure 7.9.

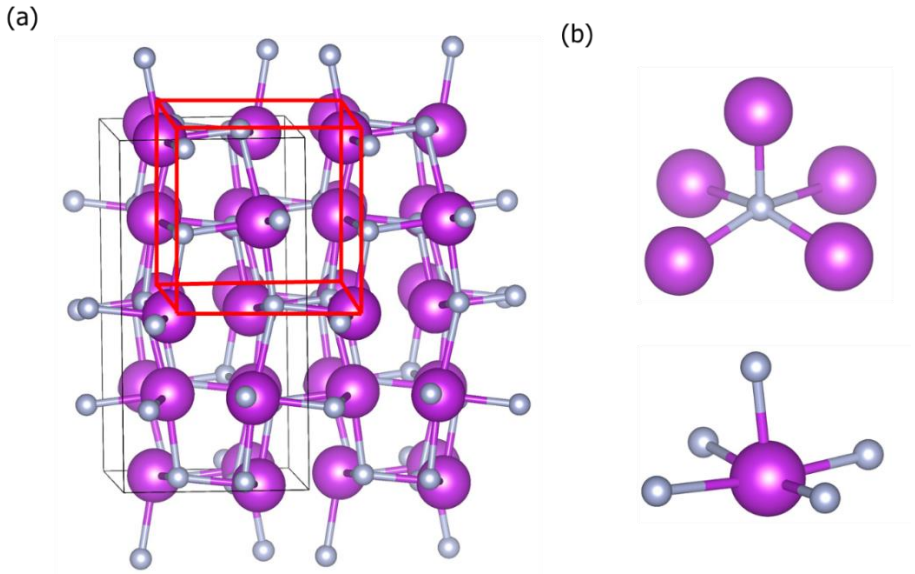


Figure 7.9 (a) Structure cristalline de la phase orthorhombique *Pbcn* BiN à 40 GPa. La maille cubique du réseau cfc de Bi est représentée en rouge. (b) Les polyèdres de coordination sont représentées.

À 40 GPa, les longueurs de liaisons Bi-N varient de 2,17 Å à 2,55 Å. Bi est environné par cinq atomes d'azote dans une configuration pyramidale à basse carrée : trois liaisons sont courtes et les deux autres longues. Quant à la paire libre localisée formellement sur l'atome de bismuth, elle occupe la 6ième position du pseudo-octaèdre BiN_5•E.

La stabilité thermique de cette structure a été vérifiée à base de simulation numérique de dynamique moléculaire *ab initio* à 1 000 K. Les courbes RDF sont présentées dans Figure 7.10. Le pic autour de 2,3 Å (liaison Bi-N) à la fin de la simulation confirme le maintien de la structure BiN jusqu'à au moins 1 000 K.

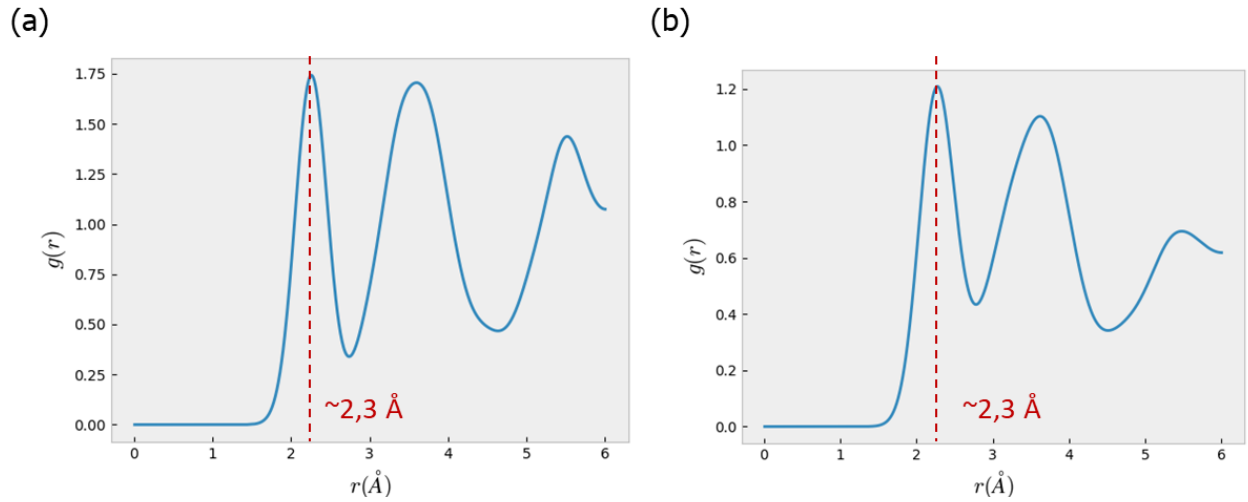


Figure 7.10 Courbes RDF de la phase *Pbcn* BiN avant (a) et après (b) simulation AIMD à 1 000 K pendant 10 ps.

3.4.2 La phase BiN *P4/nmm* haute pression

À haute pression (P>98 GPa), BiN cristallise dans une maille tétragonale de groupe d'espace *P4/nmm* (GE 129, Z = 2). Nous discuterons ses paramètres structuraux à P = 100 GPa. La structure cristalline est présentée à la Figure 7.11. Elle comprend des feuillets BiN_2 empilés AB selon la direction [001]. Chaque feuillet est constitué de deux monocouches d'atomes de bismuth en réseau carré simple (empilement AB ; distance Bi-Bi intra-couche : 3,12 Å à 100 GPa). Les distances Bi-Bi inter-feuillets sont de 3,44 Å (dans le bismuth solide, Bi-Bi = 2,87 Å à 100 GPa).

Une longue distance Bi-N est observée (Figure 7.11). Cette structure peut être aussi vue comme la condensation d'octaèdre NBi_6 ayant les arêtes communes. L'octaèdre NBi_6 est allongé et présente une distance apicale N-Bi de 2,78 Å (selon c) alors que la seconde distance apicale est de 2,10 Å ; les quatre distances équatoriales sont de 2,25 Å. L'atome d'azote est donc pentaconnecté dans la phase BiN *P*4/*nmm* avec la paire libre pointant dans la direction apicale de la plus courte distance.

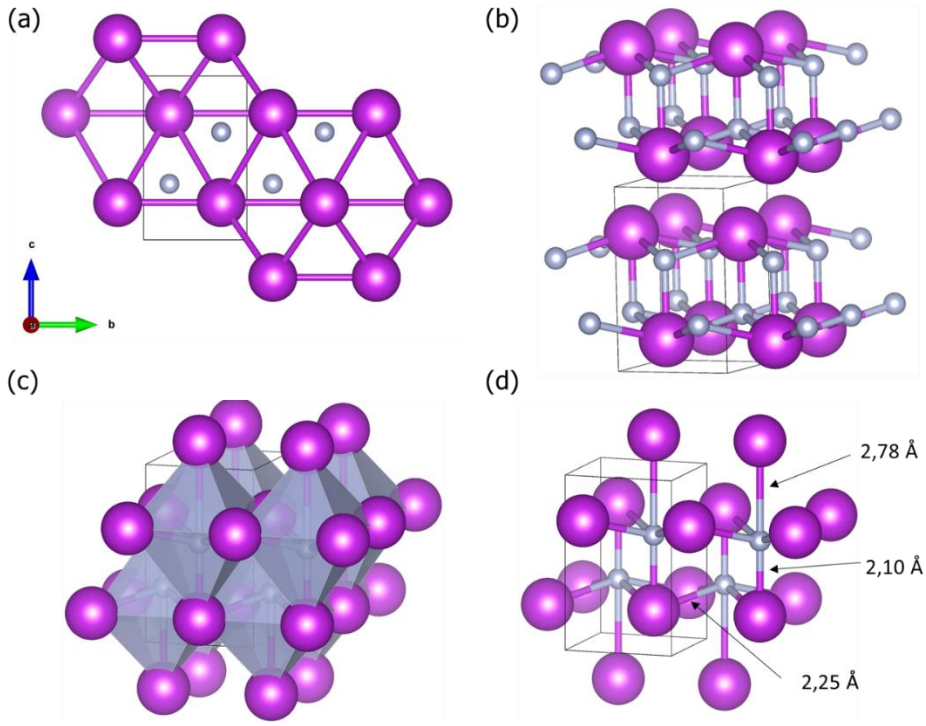


Figure 7.11 Vues de la structure cristallographique de BiN *P*4/*nmm* (100 GPa). (a) (b) Projection dans le plan bc, contacts Bi-Bi<3,5 Å et Bi-N<2,5 Å, respectivement. (c) (d) Représentations des polyèdres Bi_6 avec N encapsulés, contacts N-Bi<3 Å.

3.4.3 La phase métastable orthorhombique *Pnma* de BiN

Nous avons décidé d'étendre notre étude aux phases métastable à basse pression. Gardons à l'esprit que la structure synthétisée possède un réseau orthorhombique. Ainsi ce sera notre critère principal lors de la recherche de phase métastable.

En analysant les phases métastables lors des recherche CSP, une phase orthorhombique a été identifiée pas très loin en énergie de la phase *Pbcn*. Cette phase métastable est la plus

basse en énergie – deuxième classée par ordre d'énergie croissant – et elle est une phase orthorhombique, de groupe d'espace *Pnma* (GE 62, Z = 4).

Entre 5 et 60 GPa, la différence d'énergie avec la phase *Pbcn* est inférieure à 5 meV/atome aux niveaux GGA PBE (12 meV/atome au niveau meta-GGA SCAN). Leurs courbes H(P) sont données à la Figure 7.12. On peut sereinement émettre l'hypothèse que la stabilité relative de ces deux phases pourrait s'inverser selon la température.

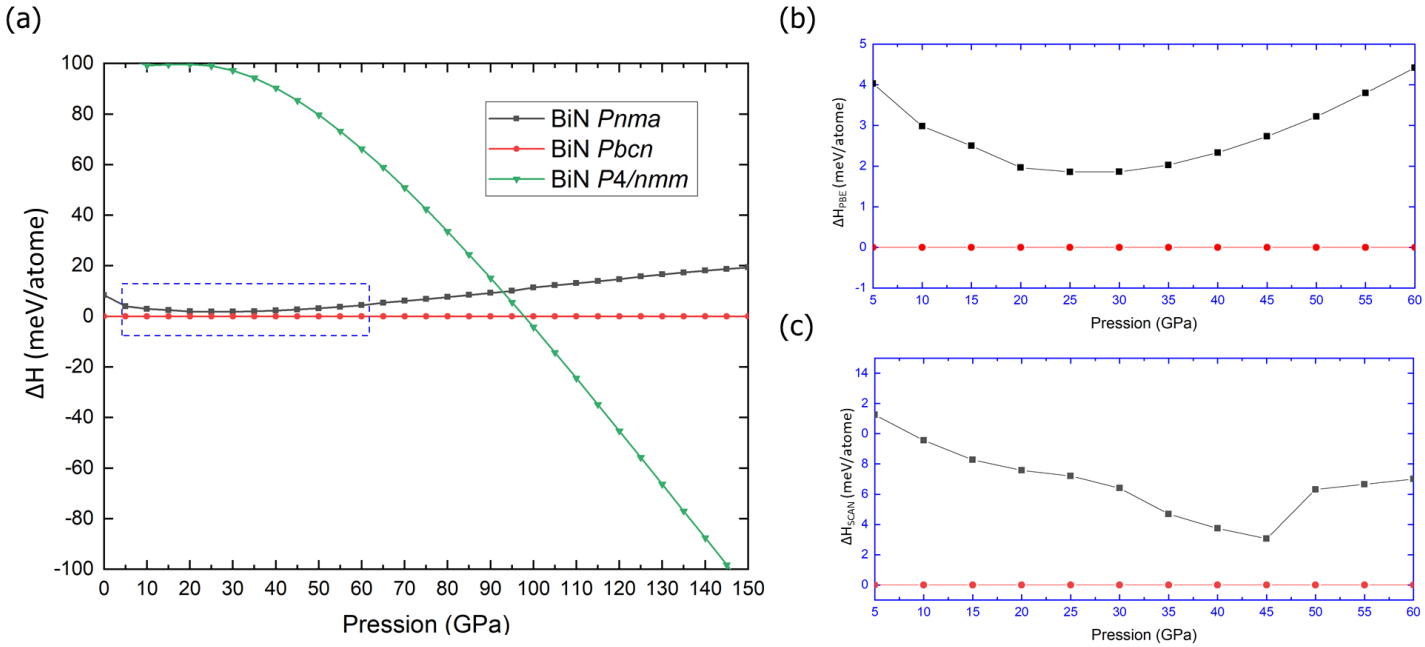


Figure 7.12 (a) Courbes H(P) des différentes phases BiN. (b) (c) Comparaison des phases *Pnma* et *Pbcn* entre 5 et 60 GPa au niveau PBE et SCAN, respectivement.

Cette phase cristallise dans une structure orthorhombique *Pnma*. Elle est isostructurale à de nombreux composés AB à 10 électrons tels que GeS[240] et SnS[241], des analogues binaires de la structure du phosphore noir.

Des représentations de sa structure sont proposées à la Figure 7.13. Notez que cette phase a été calculée dynamiquement stable à 0, 20, 40, 60 et 80 GPa (courbes de dispersion des phonons en annexes). Nous allons tout d'abord décrire sa structure à P = 0 GPa, puis nous discuterons des relaxations structurales observées lorsque la pression augmente.

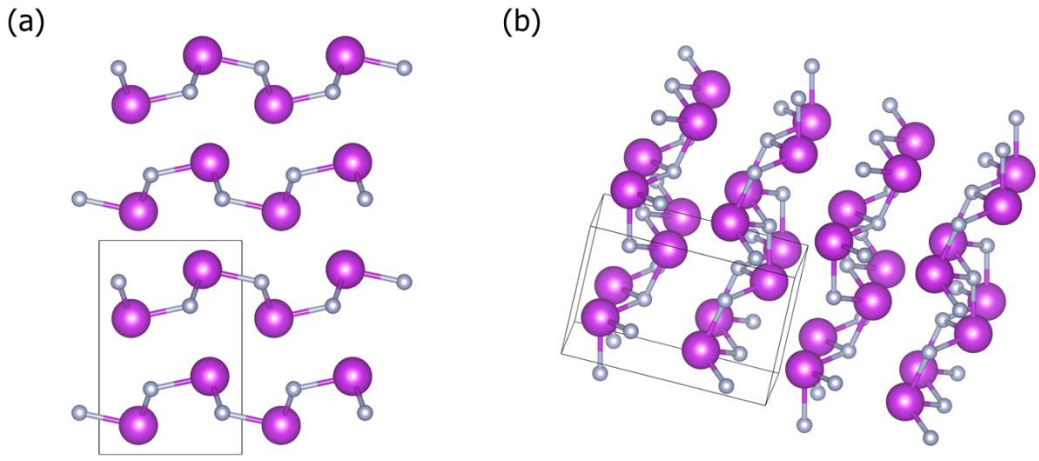


Figure 7.13 Différentes vues de la phase BiN *Pnma* à 0 GPa.

La maille primitive de BiN *Pnma* comprend huit atomes par maille et deux feuillets de nitrure de bismuth. Les structures bidimensionnelles Bi_2N_2 s'empilent selon une alternance AB. La plus courte séparation Bi-N inter-feuillets est de 3,27 Å, caractéristique de la présence d'une région de van der Waals.

Les distances Bi-N intra-feuillet varient de 2,24 à 2,29 Å, typique d'une liaison simple. Chaque atome de bismuth occupe donc un environnement pyramidal à base carrée – polyèdre de coordination déformé – où 3 liaisons courtes et 2 liaisons longues Bi-N sont observées. On peut prévoir une modification de ces distances lorsque la pression augmentera.

Chaque feuillet Bi_2N_2 comprend donc des atomes Bi et N triconnectés dans un environnement pyramidal trigonal. Cette structure locale est attendue pour un atome triconnecté de configuration de valence ns^2np^3 : les trois électrons de valence non appariés sont engagés dans les trois liaisons covalentes Bi-N et une paire libre est localisée sur le bismuth (et sur l'azote).

Selon les règles VSEPR, les atomes sont donc de type AX_3E_1 donc à géométrie pyramidale trigonale. Nous rencontrons ici le cas d'école de l'atome d'azote dans l'ammoniac NH_3 (Figure 7.14).

Sur Bi, la paire libre se développe dans la direction apicale d'un octaèdre déformé $BiN_5\bullet E$ (3 liaisons courtes, covalentes ; 2 liaisons longues, de type van der Waals ; une paire libre E). Cette paire libre contribue à la déformation de l'octaèdre $BiN_5\bullet E$ (Figure 7.14).

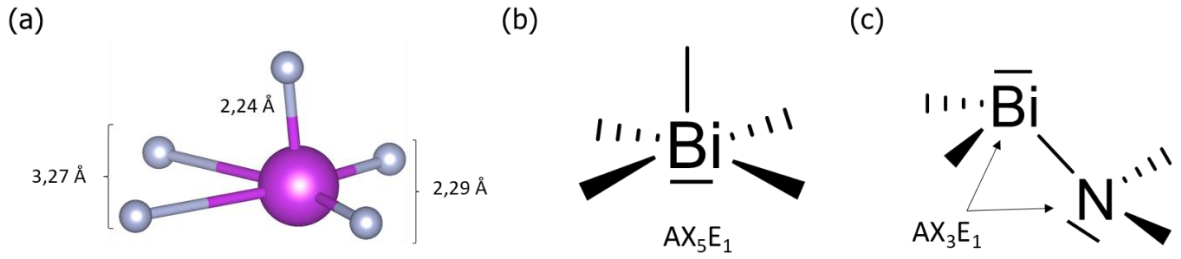


Figure 7.14 (a) Octaèdre déformé BiN_5•E et (b) sa structure de Lewis. (c) Structure de Lewis des environnement pyramidaux de Bi et N.

Que se passe-t-il au niveau structural lorsque la pression augmente ?

Les paramètres structuraux de BiN à 0, 20 et 40 GPa sont donnés au Tableau 7.3. Nous voyons que les distances Bi-N inter-feuillets diminuent drastiquement de 0 à 20 GPa (-19%), aussi la coordinance de l'atome de bismuth augmente, comme attendu. Cette situation est instable électroniquement ; une réorganisation structurale devrait conduire à une structure de plus basse énergie. En effet, nos calculs CSP ont identifié la phase *Pbcn* de plus basse en énergie et discutée à la section 3.4.1.

Tableau 7.3 Paramètres structuraux de la phase BiN *Pnma* aux pressions de 0, 20 et 40 GPa. Les distances sont en Å et le volume en $Å^3$.

	0	**20**	**40**
a	7,971	6,858	6,602
b	3,580	3,439	3,354
c	5,312	5,096	4,952
Bi-N (intra-feuillet) (x1) (x2)	2,24 2,29	2,21 2,32	2,18 2,29
Bi-N (inter-feuillet) x2	3,27	2,66 [-19%]	2,53 [-5%]
Bi—Bi (x2)	3,68	3,24 [-12%]	3,09 [-5%]
Volume	151,6	120,2	109,7

À pression atmosphérique, la réaction de formation de cette phase *Pnma* est très endothermique (ΔH_f > 600 meV/atome), ce qui entache la possibilité de la « rencontrer » aux conditions standards. Rappelons que cette phase est dynamiquement stable à P = 0 GPa (courbes de dispersion des phonons en annexe A.7.4). Nous avons étudié de même la stabilité thermique de cette phase en réalisation des simulations AIMD. Il est montré que cette phase conserve sa topologie jusqu'à 800 K. Le pic autour de 2,2 Å dans les courbes RDF indique la présence et le maintien des liaisons covalentes Bi-N (Figure 7.15).

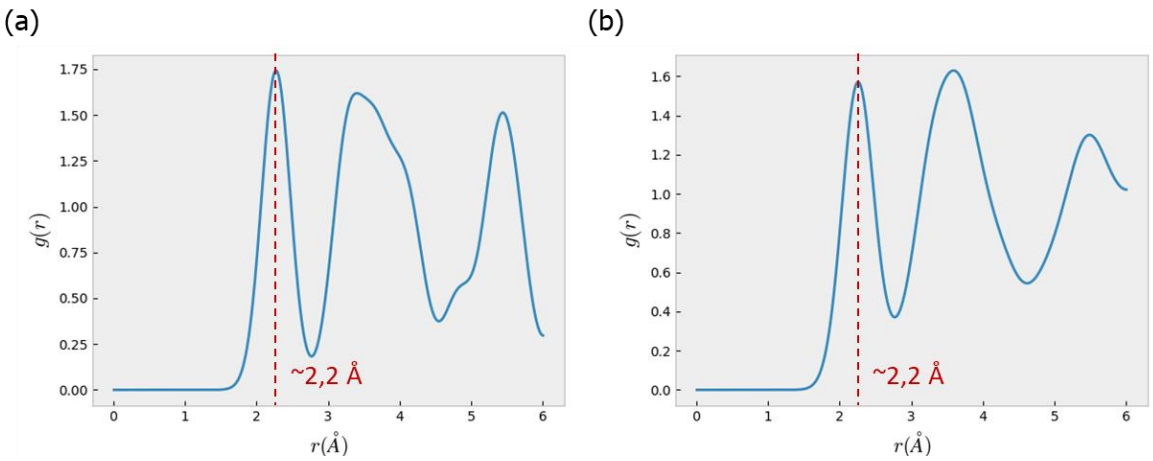


Figure 7.15 Courbes RDF de la phase *Pnma* BiN avant (a) et après (b) simulation AIMD à 800 K pendant 10 ps.

La phase *Pnma* de BiN, isostructurale à la phase de son analogue isovalent SnS[241], est donc stable dynamiquement, stable thermiquement mais métastable thermodynamiquement à pression atmosphérique. Bien qu'il existe des composés ayant des enthalpies de formation positives, celle de BiN *Pnma* est au-delà de la région de viabilité (+190 meV/atome[180]).

4 Exploration du système Bi-N sous pression

4.1 Diagramme de phase composition-pression

Intéressés par l'émergence de nouvelles compositions originales dans un système binaire sous pression, nous avons étendu nos recherches EA-CSP à d'autres compositions Bi_xN_y dans une fenêtre de pression explorée par nos collègues expérimentateurs ($P_{exp.}$< 70 GPa). De plus, nos collègues soupçonnent la présence d'une phase Bi_xN_y au-delà de 50 GPa, ce qui a motivé aussi la présente étude EA-DFT à composition variable.

Des calculs USPEX à composition variable EA-VC ont donc été effectués à 0, 20, 40, 60 et 80 GPa. La stabilité thermodynamique des composés Bi_xN_y est vérifiée en calculant les enthalpies de formation de 0 à 80 GPa. À 0 K ($\Delta G_f = \Delta H_f$), l'enthalpie de formation de l'état fondamental est définie comme suit :

$$\Delta H_f\,(BiN_y) = H(BiN_y) - xH(Bi) - yH(N)$$

avec $H = E_e + PV$ et H, E_e, P et V correspondant à l'enthalpie, l'énergie électroniques totale, la pression externe et le volume, respectivement. Pour le bismuth à l'état solide, nous avons considéré deux phases, *R*-3*m* et *Im*-3*m*. Les transitions de phases de l'azote ont été détaillées dans le Chapitre 4. Les enveloppes convexes ont été déterminées à 0, 20, 40, 60 et 80 GPa. Le diagramme de phase composition-pression a été établi. Les résultats sont récapitulés en Figure 7.16 et Figure 7.17. Cinq compositions présentent au moins une phase thermodynamiquement stable entre 0 et 80 GPa. Sept phases BiN_y (avec y=1, 2, 3, 6 et 8) ont été étudiées, dont deux métastables.

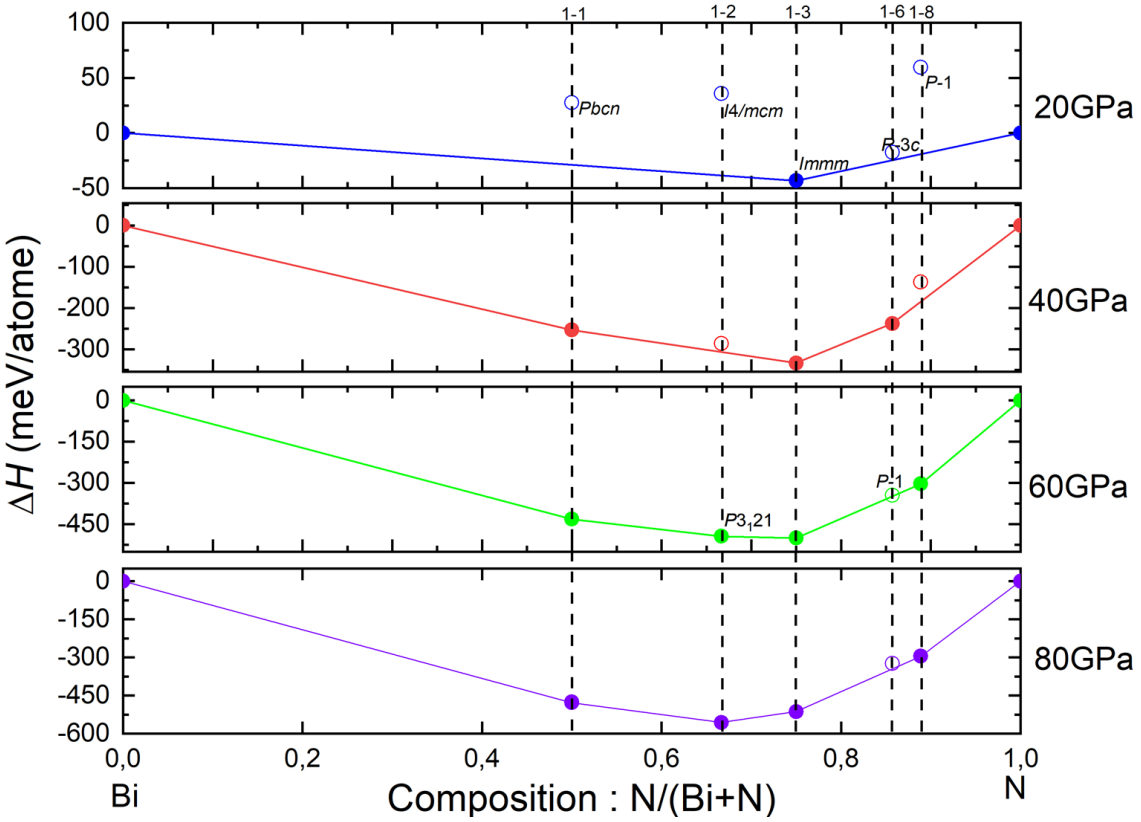


Figure 7.16 Diagrammes convexes du système Bi-N. Les symboles pleins indiquent des structures stables, les vides représentent les structures métastables. Le groupe d'espace est indiqué à chaque nouvelle phase.

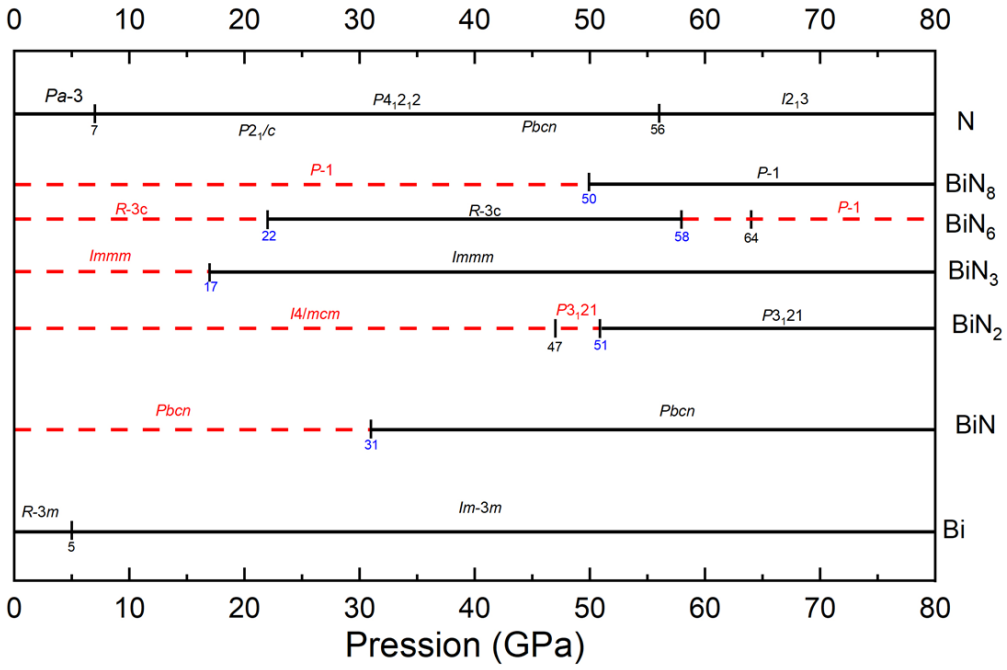


Figure 7.17 Diagramme de phase composition-pression du système Bi-N. La ligne pleine indique les phases thermodynamiquement stables. Les nombres en bleus correspondent aux limites des domaines de stabilité thermodynamique (P, GPa), tandis que les nombres en noirs indiquent les pressions de transition de phase (GPa).

L'établissement des courbes H(P) de chaque phase, de chaque réaction de décomposition en ses éléments ou autres composés a été réalisé. L'analyse de ces courbes nous permet de déterminer les zones de stabilité thermodynamique de chaque phase, ainsi que les pressions de transition de phase (Figure 7.17). Ainsi, nous montrons que l'apparition de la composition 1:3 conduit à un déplacement vers les hautes pressions de la zone de stabilité de la phase BiN 1:1. Elle passe de 22 GPa à 31 GPa. Entre 22 et 31 GPa, BiN se décompose en $BiN_{3(s)}$ et $Bi_{(s)}$ selon la réaction :

$$BiN \rightarrow 1/3\ BiN_3 + 2/3\ Bi$$

Du moins, si la barrière d'activation associée au profil réactionnel de cette réaction est franchissable aux conditions données. Donc, la composition expérimentale observée, BiN, est stable thermodynamiquement au-dessus de 31 GPa, à notre niveau de calcul.

Deux autres compositions sont stables à des pressions inférieures : BiN_3 dès 17 GPa et BiN_6 dès 22 GPa. Quant aux composés BiN_2 et BiN_8, ces phases deviennent stables vers 50 GPa.

De suite, une question se pose : pourquoi ces phases BiN_y (y = 2, 3, 6 et 8) ne sont-elles pas observées expérimentalement ?

Au préalable, il faut se rappeler qu'on évoque ici les lois de la thermodynamique pour établir la stabilité…thermodynamique, mais en aucun cas celles de la cinétique. Or, la synthèse chimique est gouvernée essentiellement par les cinétiques de réaction. Donc, selon la nature des réactifs (ex. précurseurs d'azote), selon les conditions expérimentales – montée en pression, en température, interactions/catalyse entre réactifs et intermédiaires réactionnels, le résultat issu des synthèses peut être différent.

De plus, dès lors que le composé binaire est riche en azote – nous l'avons vu aux précédentes parties et allons le re-découvrir dans la chimie Bi-N sous pression – des entités polyazotées apparaissent. En effet, dans un sel M_xN_y, quand les charges sont ajustées entre nitrure N^{3-} et cations Bi^{3+}, l'atome d'azote respecte la règle de l'octet. Sa concentration en électrons, cev, est égale à 8. Dès lors que le ratio y/(x+y) augmente – ex. 0,5 pour BiN à 0,89 pour BiN_8, la concentration en électrons par atome d'azote (CEV, voir Tableau 7.4) diminue.

Tableau 7.4 Concentration en électrons par atome d'azote en fonction de la composition BiN_y.

Composition	CEV[a]
BiN	8
BiN_2	6,5
BiN_3	6
BiN_6	5,5
BiN_8	5,4

[a]CEV = (5y+3x)/y

Formellement, l'atome d'azote à moins de 8 électrons de valence dans son environnement aussi l'atome d'azote « cherchera » à créer des liaisons covalentes avec ses voisins azote. Donc, quand le composé s'enrichit en azote, des liaisons N-N doivent se créer, et ces forces sont en compétition avec les interactions stabilisantes « anions N^{3-} / cations Bi^{3+} », mais surtout, si le réactif est N_2 ou N atomique excité, la probabilité pour que la matière s'organise dans l'arrangement prédit pour BiN_3 par exemple, est très faible. Et c'est ici que l'art de la synthèse intervient !

C'est surement pour ces raisons évoquées, certes simplistes, que peu de motifs N-N ont été caractérisés expérimentalement à ce jour, les méthodes de synthèse étant peu ou prou les

mêmes : motifs diatomiques N_2^{x-} et triatomiques N_3^- (l'azoture), cycle à 5 N_5^- (le pentazolate *via* le couplage $N_2 + N_3^-$ par exemple), chaînon coudé N_5^+ et la chaîne poly-N unidimensionnelle (voir Chapitre 1).

Nous allons par la suite décrire les propriétés structurales et électroniques de chaque phase, en débutant pour la composition 1:2 et terminant avec le composé très riche en azote, BiN_8.

Ces informations et analyses pourront être utiles aux collègues qui tenteront des synthèses originales.

4.2 BiN_2

La composition 1:2 est thermodynamiquement stable à partir de 51 GPa. À cette pression, la phase la plus stable cristallise dans un système trigonal dans le groupe d'espace $P3_121$ (GE 152, Z = 3). Pour pouvoir faire une comparaison avec les autres structures, l'analyse des propriétés structurales et électroniques se fera à 40 GPa. Notez que les courbes de dispersion des phonons ont été tracées à 20, 40, 60 et 80 GPa, et confirment la stabilité dynamique de la phase $P3_121$ dans cet intervalle de pression (A.7.4 en annexes).

La structure de la phase BiN_2 $P3_121$ contient des dimères N_2 (Figure 7.18) où la distance N-N est calculée à 1,30 Å. Les atomes de bismuth se trouvent en site octaédrique pour former des polyèdres $Bi(N_2)_6$.

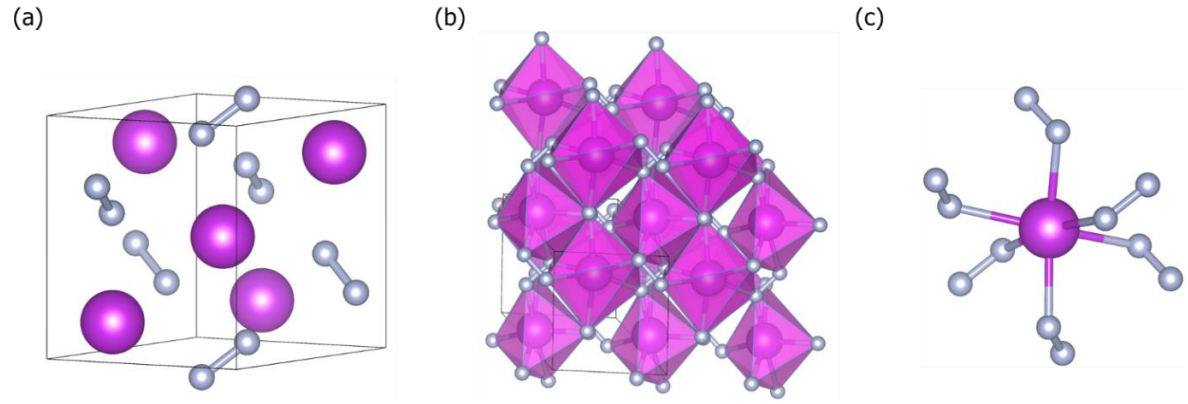


Figure 7.18 (a) et (b) Structure cristalline de la phase BiN_2 $P3_121$. (c) Environnement atomique de l'atome de bismuth.

La maille élémentaire contient trois unités formulaires (Z = 3). En admettant que les atomes de bismuth donnent leurs trois électrons, le système peut alors s'écrire comme [$3Bi^{3+}$, $3(N_2)^{3-}$]. L'unité N_2^{3-} possède alors 13 électrons de valence et sa configuration électronique peut s'écrire : $1\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 2\sigma_g^2 1\pi_g^{*3}$ (en se basant sur le diagramme OM de N_2 reporté au chapitre 5, Figure 5.24). Bien sûr, cette répartition des électrons correspond à une situation limite où seules des liaisons ioniques sont considérées entre les cations Bi^{3+} et les anions N_2^{3-}. Il peut y avoir une rétro-donation de la densité électronique de l'entité N_2^{3-} vers le bismuth. Néanmoins, la tendance est là : les niveaux dégénérés antiliants $1\pi_g^*$ doivent être occupées partiellement, aussi le niveau de Fermi doit couper une densité d'états non nulle à caractère azote prépondérant. L'analyse de la DOS totale et des DOS projetées confirme notre analyse orbitalaire.

De plus, l'analyse des courbes COHP confirme l'occupation partielle des niveaux antiliants $1\pi_g^*$ (Figure A7.2 en annexes). Finalement, l'indice de liaison N-N est calculé à 1,70, en bon accord avec la configuration électronique d'un anion N_2^{3-} pour laquelle un ordre de liaison de 1,5 est attendu : six électrons occupent des OM liantes, trois électrons des OM antiliantes, soit un ordre de liaison de 1,5 pour cette espèce radicalaire.

En dessous de 51 GPa, la composition BiN_2 devient thermodynamiquement métastable par rapport à une décomposition en 1/2 BiN + 1/2 BiN_3 ou encore 2/3 BiN_3 + 1/3 Bi, voire en Bi + N_2 à basse pression (Figure 7.19).

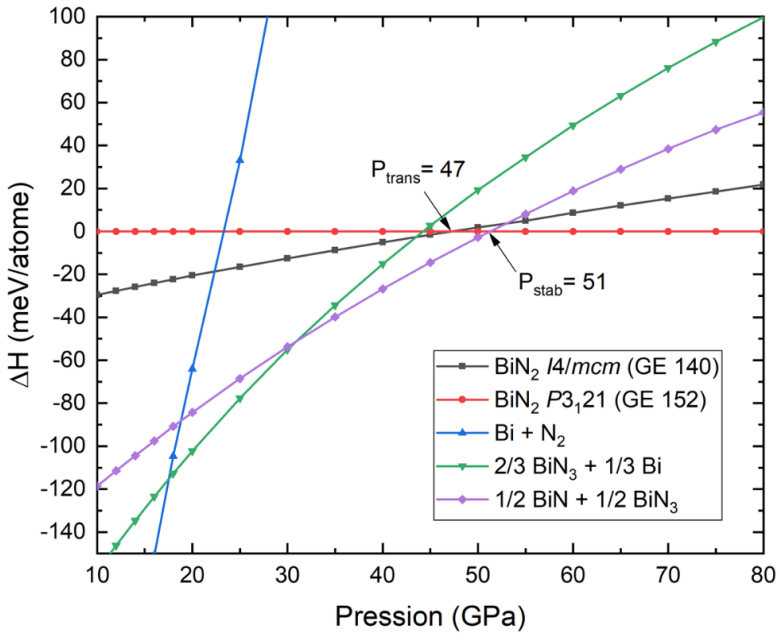


Figure 7.19 Courbes H(P) des deux phases de BiN_2 et réactions de décomposition associées.

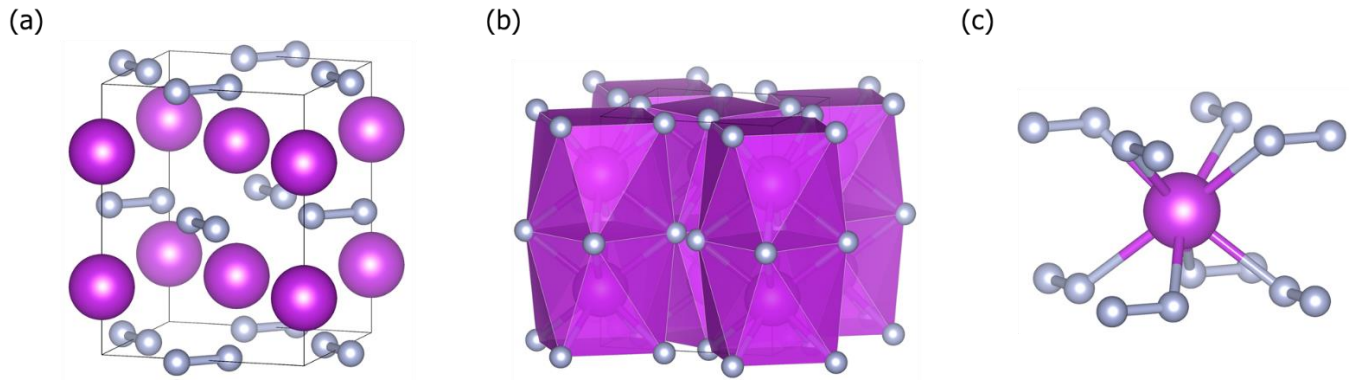


Figure 7.20 (a) et (b) Structure cristalline de la phase BiN_2 *I*4/*mcm* à 40 GPa. (c) Environnement atomique de l'atome de bismuth.

Une transition de phase *I*4/*mcm* → *P*3$_1$21 est calculée à 47 GPa. Entre 0 et 47 GPa, BiN_2 est métastable et cristallise dans un réseau tétragonal *I*4/*mcm* (GE 140, Z = 4). Comme pour la phase haute pression *P*3$_1$21, sa structure comprend des entités N_2 anioniques isolées dans un champ de cations Bi^{3+} (voir Figure 7.20). Il est à noter que son volume calculé à 141,0 Å^3 est supérieur à celui de la phase *P*3$_1$21 (98,7 Å^3) à 40 GPa. Ceci s'explique par le fait que chaque atome de bismuth est dans un environnement antiprismatique à base carrée dans la phase basse pression *I*4/*mcm* alors qu'il est en site octaédrique dans la phase haute pression *P*3$_1$21 (cf. Figure 7.20). Ce mode de coordination où huit unités N_2 sont liées à un atome central Bi est illustré à la Figure 7.20.

Les quatre entités N_2 sont équivalentes par symétrie et la distance N-N est de 1,29 Å à 40 GPa, comparable à la phase *P*3$_1$21 haute pression (1,30 Å). Les courbes COHP et DOS confirment l'occupation des niveaux antiliants, situation électronique attendue pour un système $[Bi^{3+}(N_2)^{3-}]$. BiN_2 *I*4/*mcm* est un métal (voir Figure A7.3 en annexes).

En résumé, la composition BiN_2 présente deux structures pernitrurées entre 0 et 80 GPa, l'une métastable *I*4/*mcm*, l'autre stable thermodynamiquement *P*3$_1$21.

4.3 BiN_3

La composition 1:3 est devient stable thermodynamiquement à partir de 17 GPa. En dessous de cette pression, la décomposition BiN_3 → Bi + 2/3 N_2 est plus favorable. BiN_3 présente une seule phase dans tout le domaine de pression étudié de structure orthorhombique

Immm (GE 71, Z = 4). Des unités dimériques N_2 sont également observées dans cette phase, visibles à la Figure 7.21. Il y a deux unités non équivalentes, désignées par N_{2a} et $N2_b$. Le ratio N_{2a}:N_{2b} est 2:1 dans la maille primitive. L'entité N_{2a} est localisée sur la face rectangulaire commune à deux prismes Bi_6 tandis que chaque entité N_{2b} est encapsulée dans un prisme Bi_6. On peut s'attendre à un transfert de charge moins important sur N_{2a} (4 Bi^{3+} voisins à 2,42 Å) que sur N_{2b} (6 Bi^{3+} voisins à 2,29 et 2,44 Å). La distance interatomique NN est de 1,18 Å et 1,24 Å, respectivement pour N_{2a} et N_{2b}, à 40 GPa.

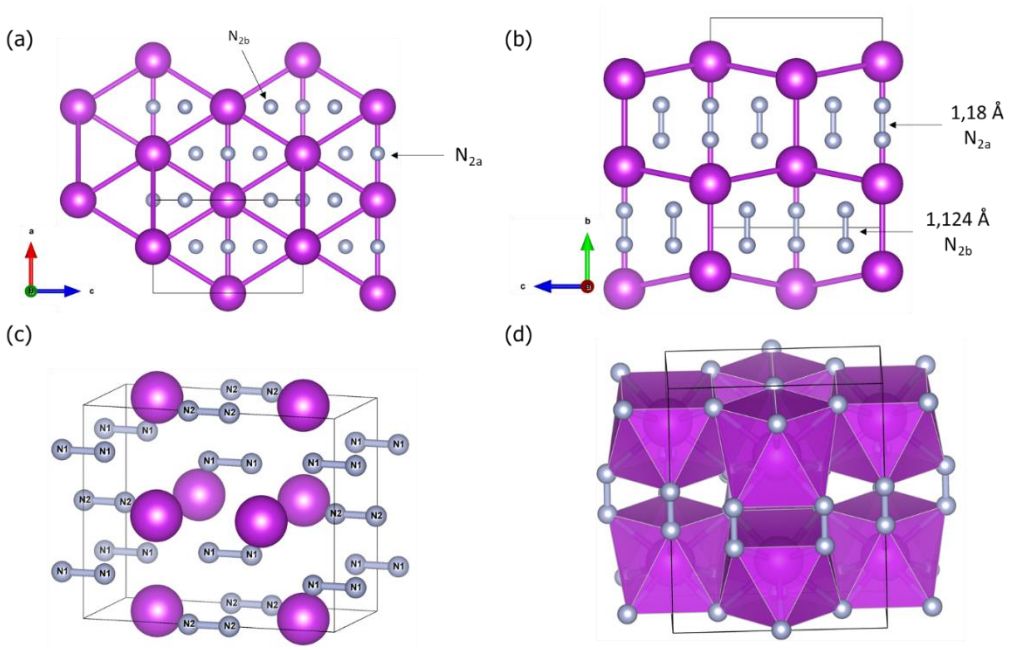


Figure 7.21 Différentes vues de la structure cristalline de la phase BiN_3 *Immm* à 40 GPa.

Les indices de liaison NN sont donnés au Tableau 7.5. Globalement, un caractère de double liaison est prédit, ce qui correspondrait à une charge de 2- par N_2 pour une occupation par deux électrons des niveaux antiliants dégénérées $1\pi_g^*$. La répartition de charges suivantes, [$2Bi^{3+}$, $3(N_2)^{2-}$] présente un modèle raisonnable. Évidemment, cette répartition « au couteau », basé sur un modèle ionique aux charges entières, ne reflète pas la densité électronique détaillée : contacts Bi-N, deux entités N_2 différenciées… Néanmoins, ce simple modèle permet de rationaliser les principales caractéristiques structurales rencontrées dans BiN_3 *Immm*. On peut suggérer d'autres attributions des électrons pour expliquer la différence de longueurs de liaisons observée, de type $N_2^{-(2+\delta)}$ avec une valeur de δ plus grande pour N_{2b} (six cations voisins). Ainsi, les niveaux antiliants de N_{2b} seraient occupés par 2+δ électrons, configuration électronique qui

conduit à une légère élongation de la liaison NN par rapport à une occupation par 2 électrons (et réciproquement pour N_{2a}).

Tableau 7.5 Indices de liaison et charges de Bader calculés dans BiN_3 *Immm* à 40 GPa.

Dimère	Distance (Å)	Indice de liaison	Charge de Bader
N_{2a}	1,18	2,09	-0,83
N_{2b}	1,24	1,88	-1,24

Les courbes DOS montrent une contribution majoritaire des orbitales π_g^* autour du niveau de Fermi (Figure 7.22), le composé BiN_3 est métallique à 40 GPa.

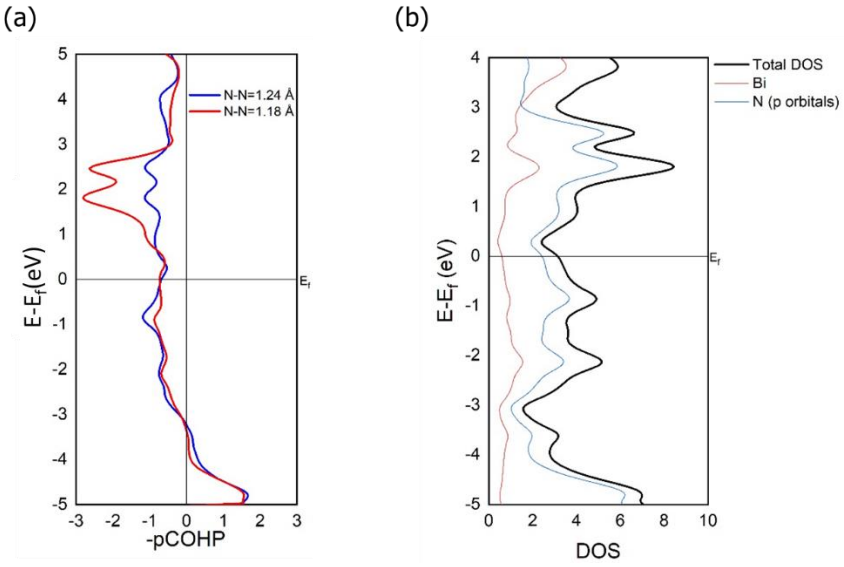


Figure 7.22 Projection des (d) COHP et (e) DOS de la phase BiN_3 *Immm* à 40 GPa.

4.4 BiN_6

La composition 1:6 apparait sur l'enveloppe convexe à 22 GPa et reste thermodynamiquement stable jusqu'à 58 GPa. En dehors de ce domaine de pression, plusieurs décompositions sont possibles (Figure 7.23).

Dans son domaine de stabilité thermodynamique – 22-58 GPa –, c'est la phase trigonale *R*-3*c* (GE 167, Z = 6) qui est la plus stable. Une transition de phase *R*-3*c* → *P*-1 (GE 2, Z = 2) est calculée à 64 GPa (Figure 7.23).

La structure *R*-3*c* est présentée à la Figure 7.24. Des dimères N_2 sont observés, tous équivalents : la distance N-N de 1,15 Å à 40 GPa est légèrement plus grande que celle rencontrée dans une molécule de N_2 à l'état gazeux (+ 3,5% ; d_{NN} = 1,10 Å au niveau PBE, liaison triple).

L'application du formalisme Zintl-Klemm conduit à l'écriture suivante : $[6Bi^{3+}, 18(N_2)^-]$. Un seul électron occupe les niveaux π_g^* anti-liants, ce qui explique l'élongation modérée observée. N_2^- possèderait donc 11 électrons avec un ordre de liaison formel de 2,5. L'indice de liaison (Manz)[174–176] est calculé à 2,22, résultat qui conforte notre modèle ionique.

De même, l'occupation partielle des bandes NN antiliantes est corroborée par l'analyse des courbes COHP et les DOS totale et projetées confirment une occupation des orbitales anti-liantes moins importante que dans les autres composés pernitrures BiN_2 et BiN_3.

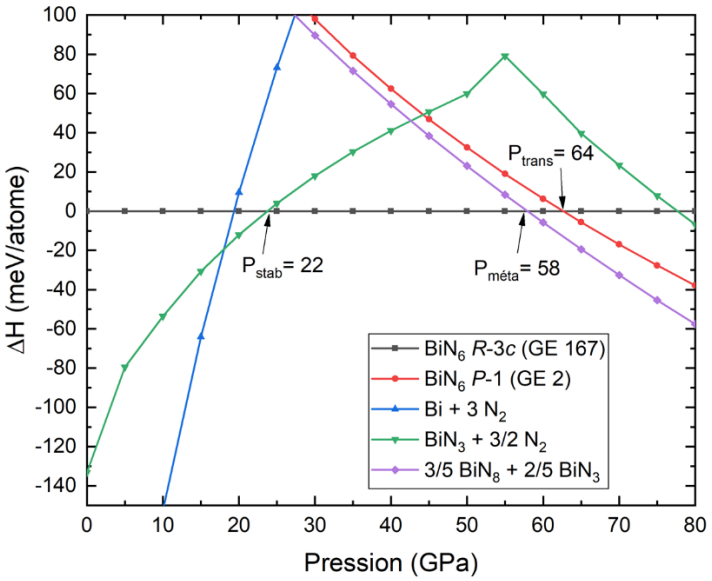


Figure 7.23 Courbes H(P) des deux phases de BiN_6 et réactions de décomposition associées.

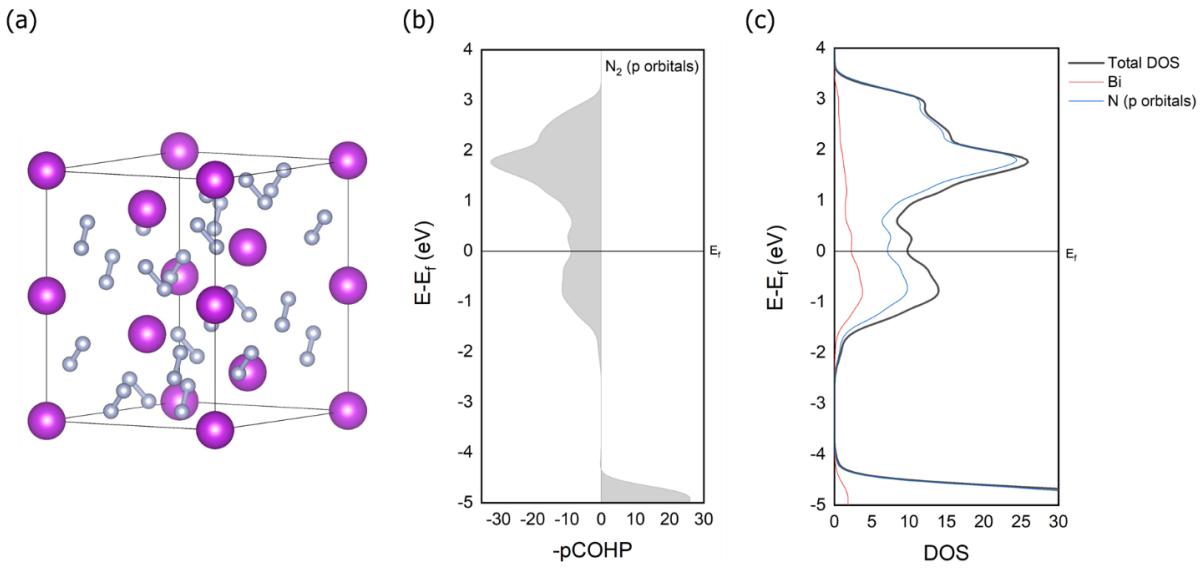


Figure 7.24 (a) Structure cristalline de la phase BiN_6 *R*-3*c*. Projections des (b) COHP et (c) DOS de la phase BiN_6 *R*-3*c* à 40 GPa.

Au-dessus de 64 GPa, la composition BiN_6 devient métastable (Figure 7.23) et change de phase pour cristalliser dans une structure triclinique *P*-1 (GE 2, Z = 2). Le nouvel arrangement contient deux unités polyazotés différentes : un chaînon N_4 et une chaîne poly-N_8 infinie (Figure 7.25). Dans la chaîne N_4, les deux distances N-N externes sont à 1,29 Å, tandis que la centrale est un peu plus courte, calculée à 1,28 Å à 80 GPa. Les indices de liaisons sont calculés à 1,50 et 1,35, respectivement. Dans la chaîne infinie, quatre distances N-N sont à relever : 1,27 Å, 1,30 Å (deux fois) et 1,34 Å (Figure 7.25). Les indices de liaisons sont : 1,39, 1,33, 1,32 et 1,27, respectivement.

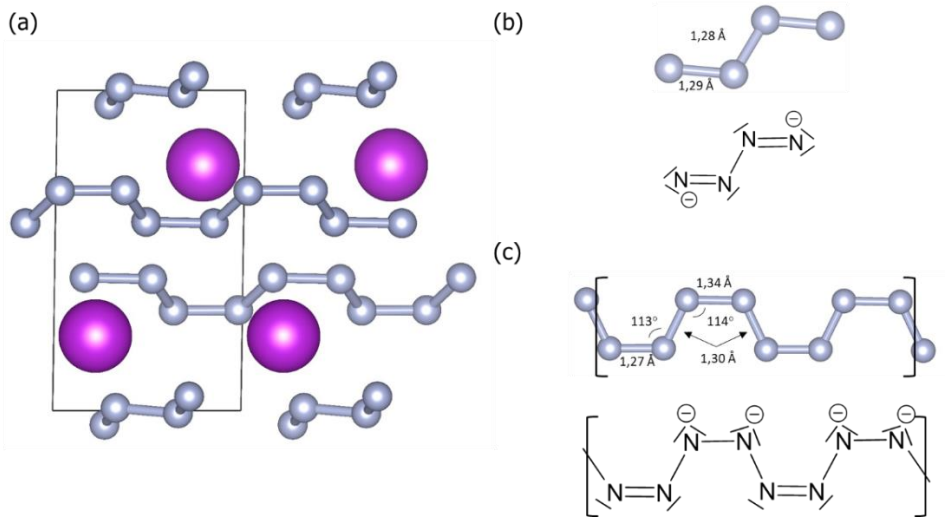


Figure 7.25 (a) Structure cristalline de la phase BiN_6 *P*-1 à 80 GPa. (b) Chaînon N_4 et une structure de Lewis. (c) Chaîne infinie poly-N_8 et une structure de Lewis.

Dans un modèle purement ionique (règles de Zintl-Klemm), les atomes de bismuth donnent leurs trois électrons, ainsi on obtient un système [2 Bi^{3+}, N_4^{2-}, poly-N_8^{4-}]. La Figure 7.25 illustre la structure de Lewis des motifs présents dans la phase BiN_6 *P*-1.

Pour la chaîne N_4^{2-}, deux doubles liaisons sont placées en externe, ce qui permet d'attribuer une charge formelle 1- aux deux atomes d'azote terminaux. Les deux atomes centraux sont coudés avec une structure VSEPR AX_2E_1.

La chaîne poly-N_8^{4-} peut être vue comme une double chaîne poly-N_4^{2-} en conformation *cis-trans*. La géométrie des atomes d'azote est coudée (structures VSEPR AX_2E_1 et AX_2E_2).

4.5 BiN_8

Nous terminons notre présentation et discussion des phases riches en azote par la stœchiométrie 1:8. Cette dernière est thermodynamiquement stable à partir de 50 GPa. De 0 à 80 GPa, elle présente une unique phase qui cristallise dans un réseau triclinique dans le groupe d'espace *P*-1 (GE 2, Z = 1). Sa structure consiste à une chaîne infinie poly-N_8 (Figure 7.26). Les distances N-N vont de 1,29 et 1,34 Å à 60 GPa, dénotant un caractère délocalisé de la densité électronique (alternance liaisons simples-liaisons doubles NN).

Dans un modèle purement ionique, hypothèse de travail, l'unité de répétition N_8 a 43 électrons de valence et est donc radicalaire. Une structure de Lewis est proposée à la Figure 7.26. Bien sûr, d'autres formes mésomériques auraient pu être représentées. Tous les atomes d'azote sont de type AX_2E_n (n = 1, 2), expliquant leur environnement coudé. De même, cette unité de répétition N_8 n'est pas plane du fait, entre autres, de l'occupation d'orbitales antiliantes. Un système poly(N_4) est *a priori* plan pour un compte d'électrons de cinq électrons par atome d'azote. Ici le compte est excédentaire de 3/8. La bande π* antiliante doit être partiellement occupée.

Le composé métallique, comme le montre le calcul DOS (Figure 7.26), avec une contribution majoritaire des atomes de l'azote autour du niveau de Fermi.

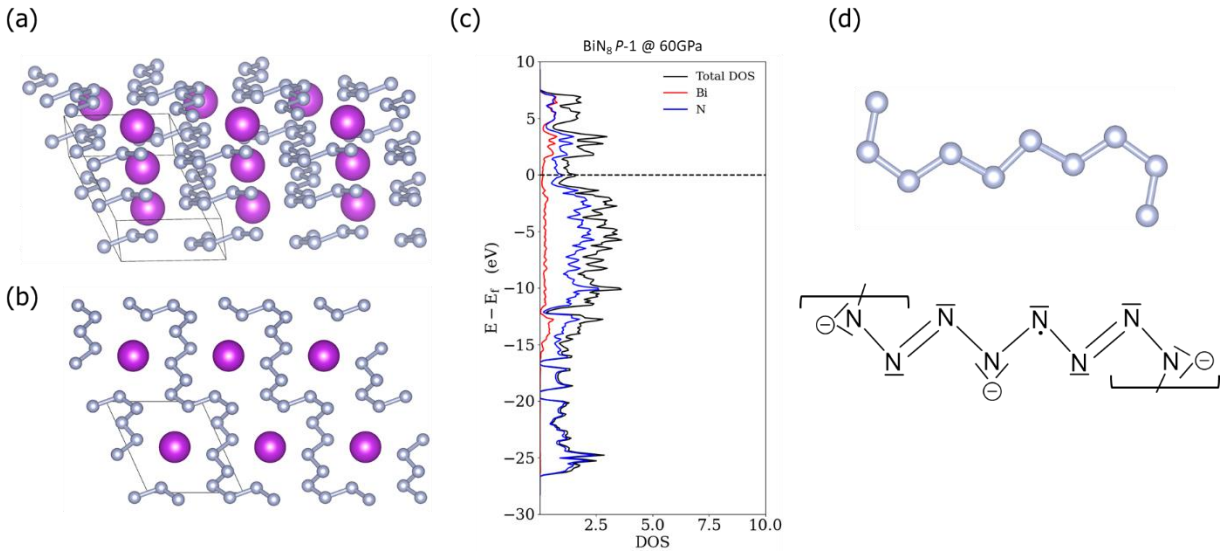


Figure 7.26 (a) (b) Structures cristallines de la phase BiN_8 *P*-1 à 60 GPa (c) Projection des DOS. (d) Chaîne infinie poly-N_8 et une structure de Lewis.

La phase BiN_8 *P*-1 est dynamiquement stable à pression atmosphérique (courbes de phonons présentées en annexes). Cependant, son enthalpie de formation est très haute, calculée à + 820 meV/atome. Etonnamment, les simulations AIMD montrent que la structure est thermiquement stable jusqu'à 1 000 K (Figure 7.27) avec des contacts N-N, à environ 1,3 Å, maintenus à haute température.

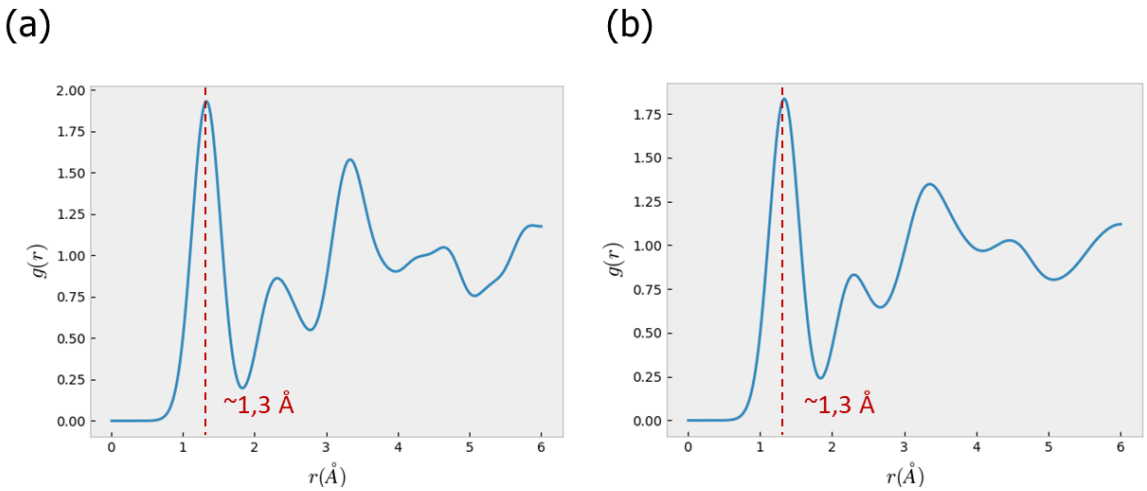


Figure 7.27 Courbes RDF de BiN_8 *P*-1 avant (a) et après (a) simulation AIMD à 1 000 K pendant 10 ps.

5 Propriétés de détonation

La phase riche en azote *P*-1 BiN_8 a été calculée dynamiquement stable à pression atmosphérique. Son réseau d'azote est maintenu jusqu'à 1 000 K d'après les calculs AIMD (voir Section 4.5). Bien que cette phase possède une enthalpie de formation très élevée et positive, nous l'avons considérée pour les calculs de propriétés HEDM.

Comme pour les autres systèmes, nous devons à présent émettre une hypothèse quant au produit de la réaction de décomposition de BiN_y avec le diazote. En général, ce choix est gouverné par l'expérience. Or, dans le système binaire Bi-N, aucun composé n'a été obtenu expérimentalement à pression ambiante (rappelons que BiN *Pbcn* est caractérisé à haute pression, voir la section 3.3).

Nous pouvons alors envisager plusieurs décompositions pour BiN_8. Suivant le diagramme de phase établi à la partie 4 (Figure 7.17), cinq réactions sont possibles :

1) $BiN_8 \rightarrow Bi + 4\ N_2$
2) $BiN_8 \rightarrow BiN + 7/2\ N_2$
3) $BiN_8 \rightarrow BiN_2 + 3\ N_2$
4) $BiN_8 \rightarrow BiN_3 + 5/2\ N_2$
5) $BiN_8 \rightarrow BiN_6 + N_2$

Tableau 7.6 Propriétés explosives[a] du composé BiN_8 *P*-1 selon les différentes réactions.

Réaction	**Produit (en plus de N_2)**	**Densité d'énergie (kJ/g)**	**VoD[b] (km/s)**	**PoD[c] (GPa)**
1	Bi (*R*-3*m*)	2,20	13,0	114,5
2	BiN (*Pbcn*)	1,83	11,6	91,3
3	BiN_2 (*I*4*mcm*)	1,57	10,4	72,6
4	BiN_3 (*Imm*3)	1,50	9,4	59,0
5	BiN_6 (*R*-3*c*)	1,23	5,6	21,5

[a]Au niveau BPE. [b]Vitesse de détonation. [c]Pression de détonation

Le Tableau 7.6 montre que les propriétés explosives dépendant clairement de la réaction de décomposition choisie et donc du composé BiN_x libéré. Ces propriétés de HEDM diminuent quand x augmente, autrement dit : plus le composé libéré est riche en azote, plus les vitesses et pressions de détonations sont faibles. Ce résultat est intuitif si on part de l'hypothèse que plus il y a d'azote dans le produit BiN_x, moins il y a de molécules N_2 libérées de la réaction 1) à 5).

6 Conclusion

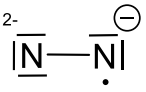
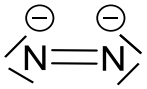
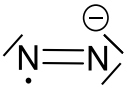
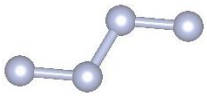
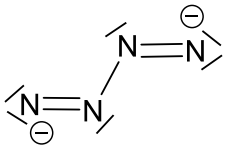
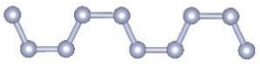
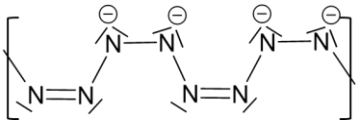
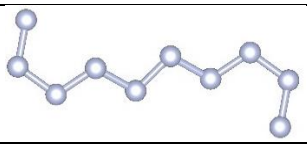
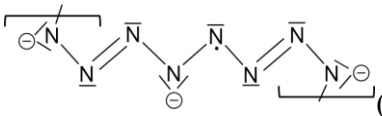
Lors de cette étude, les recherches USPEX ont permis d'identifier la phase HP-HT expérimentale du système Bi-N caractérisée par l'équipe du Pr Ken Niwa de l'université de Nagoya au Japon. Notre méthodologie a confirmé sa stabilité thermodynamique et dynamique.

Nos recherches à composition variable EA-VC ont permis de localiser quatre autres compositions thermodynamiquement stables : BiN_2, BiN_3, BiN_6 et BiN_8. Pour les trois premières, on identifie des dimères N_2^{q-}.

Le Tableau 7.7 récapitule tous les motifs polyazotés rencontrés dans les phases du système Bi-N sous pression. En plus des unités N_2, des chaînes diverses sont trouvées dans BiN_6 métastable et BiN_8 : des chaînons N_4 et des chaînes polymériques.

Nous avons montré que la phase la plus riche en azote, BiN_8 *P*-1, est *quenchable* et thermiquement stable jusqu'à 1 000 K. Ses propriétés de détonation sont discutées en prenant en compte les différentes décompositions possibles. Quel que soit le produit de décomposition, ce matériau présente des vitesses de détonation supérieure à celle du TNT.

Tableau 7.7 Caractéristiques chimiques des composés (méta)stable Bi_xN_y

Information structurale	**Réseau d'azote**	**Composés Bi_xN_y [CEV]**	**Structure de Lewis (nombre d'électron)**
Azote isolé		BiN *Pbcn*, [8]	
		BiN *P*4/*nmm* [8]	
		BiN *Pnma* [8] (*métastable*)	
N_2 haltères		BiN_2 $P3_121$ 6,5]	 (13 e^-)
		BiN_2 *I*4/*mcm* [6,5]	
		BiN_3 *Immm* [6]	 (12 e^-)
		BiN_6 *R*-3*c* [5,5]	 (11 e^-)
Chaînon N_4		BiN_6 *P*-1 [5,5] *métastable*	 (22 e^-)
Chaîne poly-N_8 infinie			 (44 e^-)
Chaîne zigzag poly-N_8		BiN_8 *P*-1 [5,4]	 (43 e^-)

CEV = (5y+5x)/y

CHAPITRE 8

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Cette thèse a porté sur l'étude *ab initio* de phases binaires A-N sous pression (A = Sn, Si et Bi). Une méthodologique alliant algorithme évolutionnaire et calculs de la fonctionnelle de la densité, EA-DFT, a été établie pour la prédiction de structures cristallines *in silico,* CSP. Nous avons validé notre approche théorique par la détermination *ab initio* – à partir de la seule connaissance de la composition chimique –, des structures des phases expérimentales à pression atmosphérique et hautes pressions, et ceci tant pour les éléments que pour les nitrures Sn_3N_4, Si_3N_4, et BiN et les pernitrures SnN_2 et SiN_2 synthétisés.

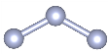
Nos explorations CSP EA-DFT ont permis de construire les diagrammes de phase de composition-pression des trois systèmes binaires étudiés dans la gamme de pression 0-200 GPa où de nouvelles compositions ont émergé. L'optimisation structurale des mailles cristallines et la détermination des propriétés dynamiques, thermodynamiques, voire thermiques ont permis d'asseoir la prédiction de plus de 40 phases (méta)stables.

Nous avons montré que la pression permettait de stabiliser de nouvelles compositions chimiques, souvent riches en azote, où des entités polyazotés anioniques sont encapsulées dans un champ de cations au sein de ces matériaux A_xN_y. Au Tableau 8.1 sont récapitulés les différents motifs structuraux identifiés lors de mes travaux de thèse. Leurs arrangements atomiques ont été très souvent rationalisés par l'application de concepts simples et classiques de la chimie que sont les règles Zintl-Klemm, de l'octet (formes de Lewis), et VSEPR, mais aussi par l'évocation de concepts issus de la théorie des orbitales moléculaires et cristallines.

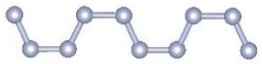
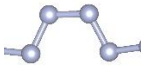
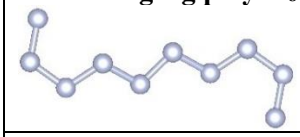
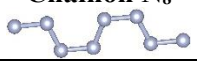
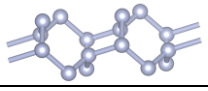
L'analyse des liaisons chimiques et des propriétés électroniques s'est aussi appuyée sur l'interprétation des calculs des structures de bandes, de densités d'états DOS et les projections des contributions orbitalaires, voire atomiques (DOS), des populations Hamiltonnienne de recouvrement (COHP), d'indices de liaison, de fonction de localisation des électrons (ELF).

Ce panel d'outils d'analyse de la densité électronique nous a permis de fonder nos modèles de liaisons chimiques. Dans un composé A_xN_y, le schéma général où l'élément le plus électropositif cède ses électrons de valence aux motifs polyazotés est ainsi évoqué, sans surprise. Nous avons montré que ce modèle ionique permet de comprendre l'arrangement structural de chaque entité anionique, et sa configuration électronique. Puis, des propriétés électroniques de l'entité moléculaire ont été déduites celles du matériau cristallin dont la propriété de conduction électrique.

Tableau 8.1 Phases prédites par algorithme évolutionnaire et calculs DFT dans les systèmes A_xN_y (A = Sn, Si et Bi) sous pression.

Motif azoté	Sn	Si	Bi
N isolé 	Sn_3N_4 *Fd*-3*m*, 0-31 ; $P2_1/c$, 31-69 ; *R*3*c*, 69-88 ; *I*-43*d*, >88	Si_3N4 $P6_3/m$, 0-11 ; *Fd*-3*m*, 11-145 ; $P2_1$/c, > 145	BiN *Pbcn*, 22-98 ; *P*4/*nmm*, > 98 ; *Métastable* *Pnma*
	SnN *Métastable* *R*-3*m*, 0-14 ; *I*4/*mmm*, 14-55 ; *Cmmm*, 55-181		
	Sn_3N_2 *C*2/*m*, 0-31 ; *P*-3*m*1, 31-150	SiN *Métastable* *Pnnm*, 0-15 ; *Pnma*, 15-83 ; *I*4/*mmm* ; > 83	
	Sn_2N $P2_1/m$, 0-20 ; *R*-3*m*, 20-168		
N_2 dimère 	SnN_2 *P*a-3, 13-47 ; $P3_1/21$, 47-70	SiN_2 *Pa-3*, > 17	BiN_2 $P3_121$, > 51 *Métastable* *I*4/*mcm*, 0-47
	SnN_4 *I*4/*mcm*, 11-55		BiN_3 *Immm*, > 17
	SnN_5 *P*-1, 46-96		
	SnN_6 *R*-3*c*, 13-50		BiN_6 *R*-3*c*, 0-58
	SnN_8 *Métastable* *Im*-3, 0-26		
N_3 coudé 	SnN_3 *Métastable* *Imm*2, 0-58	-	-
N_4 étoilé 	-	SiN_4 *Métastable* *R*-3*c*, > 0	-
Cycle N_5 	SnN_{20} *I*-4, 42-62 *Métastable* *P*-1, 0-4 ; *P*1, 82-116	-	-
Cycle N_6 	SnN_6 *Ibam*, >50	-	-

(suite)

Chaînon N_4 	-	-	BiN_6 *Métastable* *P*-1, > 58
Chaîne poly-N_8 infinie 	-	-	
Chaîne infinie poly-(N_4) 	SnN_8 *P*-1, 47-70	SiN_6 *Métastable* *C*2/*c*, > 0	-
Chaîne zigzag poly-N_8 	-	-	BiN_8 *P*-1, > 50
Chaîne zigzag N_8 centrosymétrique	SnN_4 *P*-1, >75	-	-
Chaînon N_8 	SnN_5 *P*-1, 46-96	-	-
Chaîne 1D trans 	SnN_3 *Métastable* *C*2/*m*, >58	-	-
Réseau 1D azoté 	SnN_8 *Métastable* *P*-1, >139	-	-

*Pression en GPa.

Dans le système étain-azote sous pression (0-200 GPa), la richesse tant en composition qu'en structures des entités azotées a été soulignée :

- Huit nouvelles compositions Sn_3N_2, Sn_2N, and SnN_x (x = 3, 4, 5, 6, 8, and 20) sont proposées où au moins une phase stable thermodynamiquement existe.
- De nombreux motifs moléculaires et unidimensionnels apparaissent : azoture N_3^-, chaînons linéaires et cycliques N_x^{q-} (x = 2, 3, 4, 5 et 6), chaînes infinies d'atomes d'azote diconnectés.

Un modèle orbitalaire de type pseudo Jahn-Teller a été proposé pour expliquer le phénomène nommé PIEGI – ouverture de l'écart énergétique bandes de valence-bandes de conduction (E_g) lorsque la pression augmente – observé dans le composé Sn_3N_4. Il a été montré

que la polarisation des liaisons étain-azote, la présence d'une alternance des liaisons Sn-N, et l'existence d'un gap direct au point Gamma sont les principaux facteurs responsables du PIEGI.

Sinon, quatre phases riches en azote, *Pa*-3 SnN_2, *Imm*2 SnN_3 et *P*-1 SnN_4 et *Pa*-3 SnN_{20} sont de potentiels candidats de matériaux énergétiques, thermiquement et dynamiquement stables à pression ambiante. La phase stable la plus riche en azote est le tétrapentazolate d'étain (IV), Sn(*cyclo*-N_5)$_4$ dont la synthèse présentera un défi certain.

La seconde étude de cette thèse concernait la recherche de nouvelles compositions silicium-azote susceptibles de présenter des phases dynamiquement stables sous pression. Nous avons montré que notre méthodologie CSP permettait la détermination de phases expérimentalement connues : Si_3N_4 *P*6$_3$/*m* (phase β), Si_3N_4 *Fd*-3*m* (phase γ) et SiN_2 *Pa*-3 (phase pyrite).

Une nouvelle phase post-spinelle de Si_3N_4 a été proposée, de groupe d'espace *P*2$_1$/*c*, où les atomes de silicium sont hexaconnectés. Elle est la forme structurale la plus basse en énergie au-dessus de 145 GPa. Cette structure est *quenchable*.

L'analyse de nos calculs EA-DFT conduit à l'identification d'uniquement deux compositions chimiques dans le diagramme de phase silicium-azote. Les phases de Si_3N_4 et SiN_2 présentent des phases thermodynamiquement stables dans la gamme 0-200 GPa. Trois autres compositions métastables sont décrites, SiN, SiN_4 et SiN_6. Les simulations en dynamique moléculaire *ab initio* montrent que la phase *quenchable* de SiN_6 est stable thermiquement jusqu'à 1 000 K. Cette structure est proposée comme matériau HEDM.

La troisième et dernière étude a eu pour objet principal l'élucidation structurale *ab initio* du mononitrure de bismuth BiN. L'exploration de la surface d'énergie potentielle de BiN de 0 à 150 GPa a permis d'identifier une phase haute pression orthorhombique *Pbcn*, thermodynamiquement stable de 22 à 98 GPa. Ses paramètres cristallins DFT sont en excellent

accordavec ceux proposés par nos collaborateurs de l'université de Nagoya suite à leurs expériences de synthèse haute pression – haute température.

Entre 0 et 80 GPa, quatre autres compositions Bi-N émergent dans le diagramme de composition-pression : BiN_2, BiN_3, BiN_6 et BiN_8. Le motif diatomique N_2 est présent dans plusieurs phases, à hautes pressions, de BiN_2, BiN_3 et BiN_6, alors que des chaînes infinies poly-N sont encapsulées dans une matrice d'ions Bi^{3+} dans la phase la plus riche en azote, BiN_8. Ces phases n'ont pas été caractérisées expérimentalement à ce jour, néanmoins nos travaux théoriques invitent nos partenaires scientifiques à de nouvelles expériences HP-HT.

Les limites de nos études sont à évoquer, chacune ouvrant des perspectives d'études :

- Bien que la fonctionnelle GGA-PBE soit dite robuste, selon le type de composés, il sera nécessaire d'étudier les propriétés structurales et électroniques de phases prédites avec d'autres approches DFT/*ab initio* plus pertinentes post-GGA (description des interactions de van der Waals, corrélation électronique, prise en compte du spin-orbite pour le bismuth, …). Nous avons pour quelques phases entrepris des calculs post-GGA, mais leur coût n'autorise pas à ce jour des explorations des PES à différentes pressions – si c'est nécessaire par ailleurs…

- Les ressources computationnelles sont à gérer « au mieux », et conduisent à élaborer des modèles cristallins avec des limites : nombre d'atomes maximal par maille primitive, balayage en composition restreint, etc. Pour améliorer « le champ des possibles », une piste semble prometteuse, ou du moins très en vogue ces dernières années : les approches de type *machine learning ML*. Ainsi, l'exploitation des données structurales et énergétiques d'une recherche EA-DFT pour construire des potentiels atomiques à l'aide d'approche de typ*e ML* a été très utilisée ces dernières années. Le code VASP présente dans sa version 6.2 une implémentation de cette approche qui permettra d'accélérer le processus d'exploration de la surface d'énergie potentielle, voire d'aborder des sujets plus complexes.

- Une autre limite concerne la température des simulations numériques CSP, à 0 K. Or, il nous semble pertinent de considérer l'effet de la température à qui veut prédire de nouveaux matériaux. Cet aspect vient de trouver une réponse formulée très récemment par l'équipe du Pr A.R. Oganov et collaborateurs (code T-USPEX).

Pour conclure, mes travaux de thèse ont abouti à la proposition de ~40 nouvelles phases cristallines dans la famille des nitrures A_xN_y où A sont trois éléments du groupe principal (étain, silicium et bismuth). La méthodologie mise en œuvre pourrait permettre l'étude théorique d'autres systèmes binaires, voire ternaires pour la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés structurales et électroniques originales, voire exotiques.

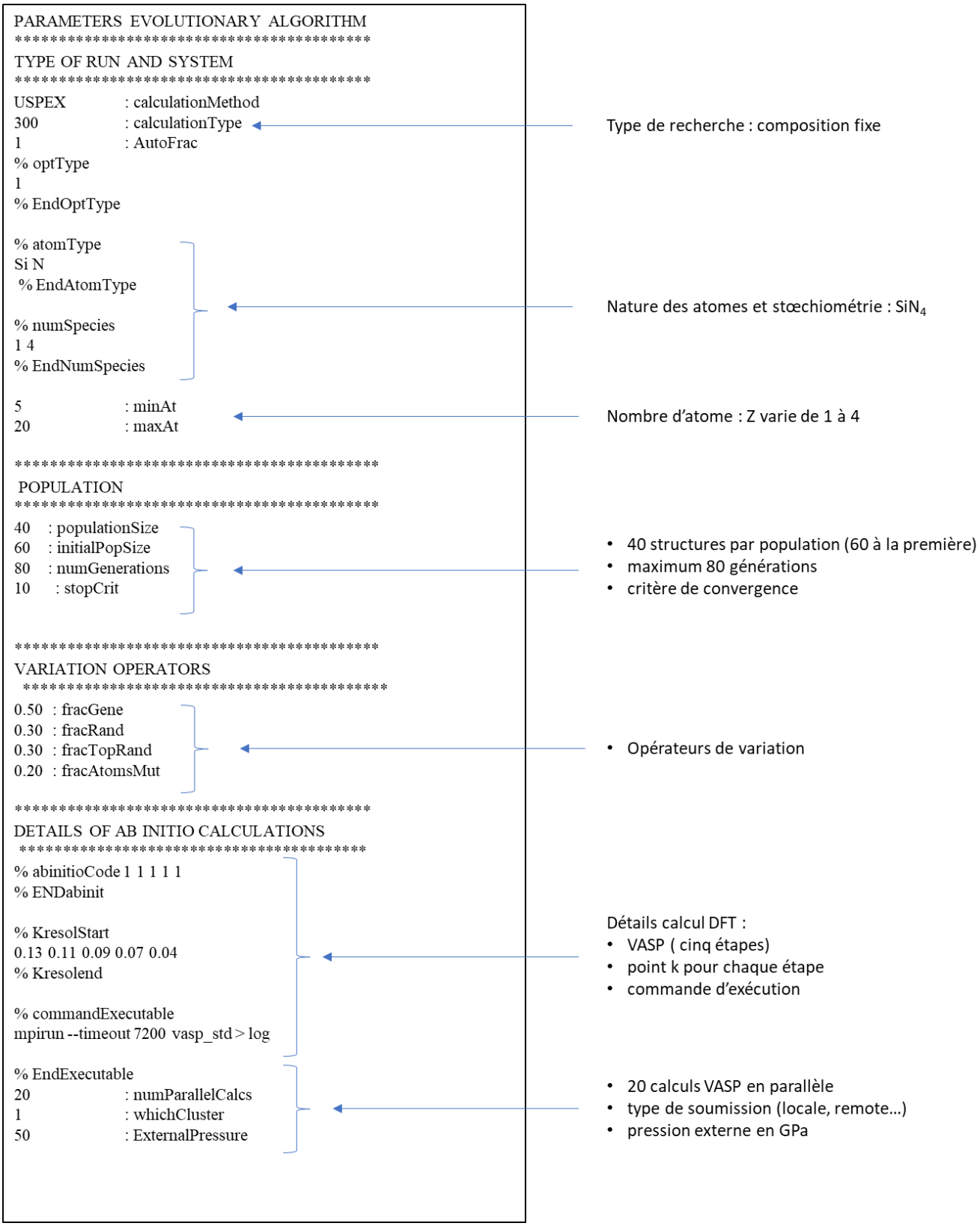
ANNEXES

Annexe A.1 Systèmes A_xN_y

Tableau A1.1 Quelques exemples de systèmes A_xN_y étudiés sous haute pression par des approches CSP. P indique le domaine de pression étudié (en GPa). En rouge, les compositions caractérisées expérimentalement suite aux prédictions CSP. En bleu, les phases thermodynamiquement métastables.

	A	P	Compositions étudiées
Bloc s	**Li**[22]	0-100	LiN_5, LiN_3, LiN_2, LiN, Li_3N_2, Li_3N, Li_5N, $Li_{13}N$
	Ba[23]	0-100	Ba_3N, Ba_2N, BaN_2, BaN_6, Ba_3N_2, BaN, Ba_2N_3, Ba_3N_8, Ba_2N_{11} et BaN_x (x=3, 4, 5, 6, et 10)
	Mg[24]	0-300	MgN_4, MgN_3, MgN_2, Mg_2N_3, Mg_5N_7, Mg_5N_4, Mg_4N_3, Mg_3N_2, Mg_5N_3
Bloc d	**Fe**[25]	0-100	FeN, FeN_2, Fe_3N_8, FeN_3, FeN_4, FeN_6, FeN_8
	Ti[26]	0-60	Ti_2N, TiN, TiN_2, Ti_3N_2, Ti_4N_3, Ti_6N_5
	Ru[27]	0-100	RuN, RuN_2, RuN_3, RuN_4
	Mo[28]	0-100	MoN_2
	Zr[29]	0 (T=0-2 000 K)	Mo_2N, Mo_3N_2, Mo_4N_3, Mo_6N_5, Mo_8N_7, MoN, $Mo_{15}N_{16}$, Mo_7N_8, Mo_4N_5, Mo_3N_4
Bloc p	**Al**[34]	0-150	Al_3N, Al_2N, AlN, AlN_2, AlN_3, AlN_4 AlN_5
	Ge[31]	0-100	Ge_3N_4, GeN_2, GeN_4
	P[32]	0-200	P_3N_5, PN, PN_3, PN_2, P_3N_4
	S[33]	0-100	SN_2, SN_4

Annexe A.2 Fichier INPUT de USPEX



Annexe A.3 Fichiers VASP

A.3.1 INCAR pour USPEX

Exemples de fichiers INCAR utilisés durant une recherche USPEX à composition fixe. L'optimisation géométrique est réalisée en cinq étapes successives :

```
SYSTEM = INCAR_1
PREC = LOW
EDIFF = 2e-3
IBRION = 2
ISIF = 4
NSW = 85
ISMEAR = 1 ; SIGMA = 0.10
POTIM = 0.020
EDIFFG = -2e-1
LCHARG = FALSE
LWAVE = FALSE
NPAR = 4
```

```
SYSTEM = INCAR_2
PREC = Normal
EDIFF = 1e-3
IBRION = 2
ISIF = 4
NSW = 85
ISMEAR = 1 ; SIGMA = 0.09
POTIM = 0.020
LCHARG = FALSE
LWAVE = FALSE
EDIFFG = -1e-2
NPAR = 4
```

```
SYSTEM = INCAR_3
PREC = NORMAL
EDIFF = 1e-3
IBRION = 2
ISIF = 3
NSW = 90
ISMEAR = 1 ; SIGMA = 0.080
POTIM = 0.020
LCHARG = FALSE
LWAVE = FALSE
EDIFFG = -1e-2
NPAR = 4
```

```
SYSTEM = INCAR_4
PREC = Normal
ENCUT = 600
EDIFF = 1e-4
IBRION = 2
ISIF = 3
NSW = 85
ISMEAR = 1 ; SIGMA = 0.070
POTIM = 0.020
LCHARG = FALSE
LWAVE = FALSE
EDIFFG = -1e-3
NPAR = 4
```

```
SYSTEM = INCAR_5
PREC = Accurate
EDIFF = 1e-5
ENCUT = 600
IBRION = 2
ISIF = 3
NSW = 0
ISMEAR = -5 ; SIGMA = 0.060
POTIM = 0.020
LCHARG = FALSE
LWAVE = FALSE
NPAR = 4
```

A.3.2 INCAR pour le calcul de phonons

Le calcul de phonons se réalise en trois étapes :

1. Optimisation de la géométrie avec une haute précision sur les critères de convergence (force et énergie électronique).
2. Génération d'une « supermaille ».
3. Calcul des forces.

Des modèles de fichiers INCAR sont donnés ci-dessous :

```
SYSTEM  = opt
PREC    = Accurate
ENCUT   = 600.00
EDIFF   = 1E-8
EDIFFG  = -1E-6
IBRION  = 1
ISIF    = 3
NSW     = 30
ISMEAR  = 0
SIGMA   = 0.10
IALGO   = 48
ISPIN   = 1
LREAL   = .FALSE.
ADDGRID = .TRUE.
NELMIN  = 5
ISTART  = 0
LCHARG  = .FALSE.
LWAVE   = .FALSE.
NCORE   = 4
PSTRESS = 400
POTIM   = 0.1
```

```
SYSTEM  = Phonon
PREC    = Accurate
ENCUT   = 600.00
IBRION  = -1
NELMIN  = 6
EDIFF   = 1E-8
IALGO   = 38
ISMEAR  = 0
SIGMA   = 0.1
ISPIN   = 1
LREAL   = .FALSE.
ADDGRID = .TRUE.
ISTART  = 0
LCHARG  = .FALSE.
LWAVE   = .FALSE.
NCORE   = 4
PSTRESS = 400
```

A.3.3 INCAR pour DOS

Calcul en deux étapes :

```
SYSTEM = DOS_1
PREC = Accurate
ENCUT = 600.00
EDIFF = 1e-5
IBRION = -1
NSW = 0
ISMEAR = -5
SIGMA = 0.05
ISTART = 1
LCHARG = TRUE
LWAVE = TRUE
PSTRESS = 400
NPAR = 4
KSPACING = 0.2
LORBIT = 11
ICHARG = 11
```

```
SYSTEM = DOS_2
PREC = Accurate
ENCUT = 600.00
EDIFF = 1e-5
IBRION = -1
NSW = 0
ISMEAR = -5
SIGMA = 0.05
ISTART = 1
LCHARG = TRUE
LWAVE = TRUE
PSTRESS = 400
NPAR = 4
KSPACING = 0.2
LORBIT = 11
ICHARG = 11
```

A.3.4 INCAR pour un calcul HSE06

A partir d'un calcul pré-convergé, on effectue un calcul HSE06.

```
SYSTEM = HSE06
PREC = Accurate
ENCUT = 600.00
EDIFF = 1e-5
IBRION = -1
NSW = 0
ISMEAR = -5
SIGMA = 0.05
ISTART = 1
LCHARG = TRUE
LWAVE = TRUE
PSTRESS = 2000
NPAR = 4
KSPACING = 0.2
LHFCALC = TRUE
HFSCREEN = 0.2
ALGO = Damped
IALGO = 53
TIME = 0.4
```

A.3.5 INCAR pour une simulation AIMD

```
SYSTEM = AIMD
PREC = Normal
ENCUT = 600.00
EDIFF = 1e-4
IALGO = 48
LREAL = Auto
IBRION = 0
ISIF = 2
NSW = 5000
ISMEAR = -1 ; SIGMA = 0.1
POTIM = 2
LCHARG = FALSE
LWAVE = FALSE
NPAR = 4
TEBEG = 1000 ; TEEND = 1000
SMASS = 2
NELMIN = 8
KSPACING = 1
```

Annexe A.4 Les formes de l'azote solide

- **La phase γ**

La forme tétragonale γ est stable à des basses températures inférieures à 44,5 K entre 0.3 GPa and 3 GPa environ[242]. Le point triple des phases α/β/γ est à 0,47 GPa et 44,5 K. Son groupe d'espace est $P4_2/mnm$ et sa maille a des paramètres de maille a = 3,957 Å et c = 5,109 Å à 20 K et 4000 bar. La forme constituée des seuls isotopes ^{15}N s'obtient à une pression de 400 atm plus basse que la forme de l'azote naturel, à 20 K[243].

- **La phase δ**

δ-N_2 a un point triple avec les formes β et γ à 2.3 GPa et 150 K. δ-N_2 possède une structure cubique avec le groupe d'espace $Pm3n$ et huit molécules par maille primitive (GE 223, Z = 8). Son paramètre de maile a est de 6.164 Å à 300 K et 4,9 GPa[18]. Cette structure est isostructale à celle du dioxygène (γ-O_2) à 50 K. A température ambiante et haute pression, la phase δ de l'azote est ordonnée[244].

Au-dessus d'une pression de 2 GPa, il y a une phase rhomboédrique à basse température, nommée ε-N_2, et au-dessus de 80 K la cubique δ-N_2. Le point triple des phases δ-N_2, β-N_2 et liquide est entre 8 et 10 GPa et 555 et 578 K[242].

- **La phase ε**

La phase ε-N_2 est rhomboédrique avec le groupe d'espace $R\text{-}3c$ (GE 167, Z = 24) et est la forme stable de l'azote au-dessus de 13 GPa[245]. Les paramètres de maille sont a = b = 8,02 Å, c = 11,104 Å, α = β = 90°, et γ = 120°, et le volume est de 618,5 $Å^3$. Il a été montré que les molécules de diazote ont une orientation désordonnée sans la phase ε-N[244].

Dans le diagramme de phase, ε-N_2 apparait à des pressions au-dessus de 2 GPa aux températures inférieures à 50 K. Aussi, en-dessous de 2 GPa, c'est la phase γ qui est stable. Lors d'une augmentation de la température, ε-N_2 se transforme en δ-N_2[246].

- **La phase ζ**

Au-dessus de 69 GPa, ε-N_2 se transforme en une phase orthorhombique nommée ζ-N_2 . Une réduction de 6% de son volume est observée. Le groupe d'espace de ζ-N_2 est $P222_1$ et il y a 8 atomes par maille soit 4 molécules de N_2 (GE 17, Z = 4). Les paramètres cristallins sont a = 4,159 Å, b = 2,765 Å, c = 5,039 Å et α = β = γ = 90°[247]. À 80 GPa, la distance intramoléculaire est de 0,982 Å, mais la séparation intermoléculaire de 1,93 Å.

- **La phase θ**

La compression de la phase ζ-N_2 à 95 GPa puis l'augmentation de la température à plus de 600K, produit une nouvelle phase d'azote nommée θ-N.

- **La phase ι**

ι-N_2 peut être obtenu par chauffage isobarique de la phase ε-N_2 à 750 K et à 65 GPa[145], ou par décompression isothermique de la phase θ-N_2 à 69 GPa et à 850 K. ι-N_2 cristallise dans le réseau primitif monoclinique (*P*21/*c*, GE 14, Z = 48) et les paramètres cristallins sont a = 9,899(2), b = 8,863(2), c = 8,726(2) Å, β = 91,64(3)° et V = 765.2(3) $Å^3$ à 56 GPa et température ambiante. Les 48 molécules de N_2 présentent une structure en feuillets.

- **La phase μ**

Quand la phase ζ-N_2 phase subit une compression à 150 GPa, une forme amorphe est produite. Elle porte le nom de phase μ. Cette phase est un semiconducteur. Elle a été stabilisée à pression atmosphérique en refroissant jusqu'à 100 K[248].

- **La phase η**

η-N est une forme amorphe de l'azote solide. Elle est formée à une pression entre 80 et 270 GPa, à des températures de 10 à 510 K. Elle a une coloration noire, mais elle transmet de la lumière rouge ou jaune. En infra-rouge, il y a une bande d'absorption aux alentours de 1 700 cm^{-1}. Aussi, cette phase ne contient pas des molécules de diazote. A une pression supérieure à 280 GPa, l'azote solide devient métallique[249].

Tableau A4.1 Paramètres structuraux des phases de l'azote (distances en Å, angles en °, pression en GPa) au niveau PBE.

Phase	P	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Coordonnés atomiques
N	0	*Pa*-3[a]	a=5,856, b=5,856, c=5,856 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	N (0,055, 0,055, 0,055)
N	20	$P4_12_12$[b]	a=3,099, b=3,099, c=8,760 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	N (0,317, 0,447, 0,272)
N	20	$P2_1/c$	a=3,106, b=3,092, c=5,865 α=90,0, β=48,2, γ=90,0	N (-0,064, 0,118, 0,456)
N	20	*Pbcn*	a=3,094, b=4,936, c=5,496 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	N (-0,382, -0,146, 0,326)
N	50	$P4_12_12$	a=2,836, b=2,836, c=8,048 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	N (0,296, 0,452, 0,274)
N	50	$P2_1/c$	a=2,854, b=2,819, c=5,487 α=90,0, β=47,2, γ=90,0	N (-0,070, 0,127, 0,453)
N	50	*Pbcn*	a=2,822, b=4,490, c=5,118 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	N (-0,372, -0,141, 0,332)
N	80	$I2_13$	a=3,554, b=3,554, c=3,554 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	N (0,174, 0,174, 0,174)
N	100	$I2_13$[c]	a=3,513, b=3,513, c=3,513 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	N (0,176, 0,176, 0,176)
N	200	*Pba*2	a=4,238, b=4,228, c=4,051 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	N (0,212, 0,278, -0,339), (-0,281, 0,279, 0,344), (0,482, 0,164, 0,183), (-0,337, 0,485, -0,180)

Tableau A4.2 Enthalpies calculées des phases de l'étain à différentes pressions au niveau PBE.

Phase	P (GPa)	Groupe d'espace	Enthalpie (eV/atom)	ZPE (eV/atom)
N	0	*Pa*-3	-8,320	0,080
N	20	$P4_12_12$	-6,632	0,108
N	20	$P2_1/c$		0,108
N	20	*Pbcn*		0,110
N	50	$P4_12_12$	-4,921	0,120
N	50	$P2_1/c$		0,120
N	50	*Pbcn*		0,124
N	80	$I2_13$	-3,757	0,170
N	100	$I2_13$	-3,067	0,174
N	200	*Pba*2	0,075	0,189

Annexe A.5 Systèmes Sn_xN_y

A.5.1 Paramètres structuraux

Tableau A5.1 Paramètres structuraux des composés Sn_xN_y prédits (distances en Å, angles en °, pression en GPa) au niveau PBE.

Phase	P	Z	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Coordonnées atomiques
Stable					
Sn_3N_4	20	8	*Fd*-3*m*	a=8,856, b=8,856, c=8,856 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Sn (0,000, 0,000, 0,000), (0,375, 0,375, 0,375); N (-0,242, -0,242, -0,242)
Sn_3N_4	50	2	$P2_1/c$	a=3,017, b=9,750, c=6,660 α=90,0, β=48,5, γ=90,0	Sn (0,220, 0,348, -0,468), (0,000, 0,000, 0,500); N (-0,313, -0,313, 0,189), (0,061, 0,052, -0,215)
Sn_3N_4	80	6	*R*3*c*	a=9,279, b=9,279, c=5,282 α=90,0, β=90,0, γ=120,0	Sn (-0,326, 0,148, 0,263); N (0,000, 0,000, 0,200), (-0,220, -0,325, 0,088)
Sn_3N_4	100	4	*I*-43*d*	a=6,291, b=6,291, c=6,291 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Sn (0,375, 0,000, 0,250); N (0,063, 0,063, 0,063)
SnN_2	20	4	*Pa*-3	a=4,999, b=4,999, c=4,999 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Sn (0,500, 0,500, 0,500); N (-0,084, -0,084, -0,084)
SnN_2	100	3	$P3_121$	a=4,094, b=4,094, c=4,987 α=90,0, β=90,0, γ=120,0	Sn (-0,353, 0,000, 0,333); N (0,365, 0,205, -0,425)
SnN_4	100	2	*P*-1	a=3,766, b=4,669, c=4,274 α=85,4, β=110,4, γ=84,3	Sn (0,094, 0,244, -0,212); N (-0,363, -0,347, -0,302), (-0,283, 0,191, 0,030), (-0,284, 0,353, 0,276), (-0,343, -0,083, -0,442)
SnN_5	50	2	*P*-1 (II)	a=4,333, b=3,753, c=6,261 α=96,9, β=80,2, γ=70,8	Sn (-0,252, 0,097, -0,210); N (-0,081, -0,327, 0,472), (-0,316, -0,356, 0,369), (0,293, -0,289, -0,304), (0,046, 0,332, -0,026), (0,494, -0,289, -0,165)
SnN_6	200	4	*Ibam*	a=4,177, b=4,307, c=8,742 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Sn (0,000, 0,000, 0,250); N (-0,393, 0,110, 0,125), (0,372, -0,269, 0,000)
SnN_8	50	1	*P*-1 (I)	a=5,047, b=4,246, c=3,638 α= 114,3, β=100,0, γ=71,2	Sn (0,000, 0,000, 0,000); N (-0,255, 0,440, 0,479), (0,264, -0,443, 0,161), (-0,282, -0,236, 0,128), (0,274, 0,241, -0,490)
SnN_{20}	50	2	*I*-4	a=6,713, b=6,713, c=7,135 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Sn (0,000, 0,000, 0,000); N 0,243, 0,002, 0,357), (0,126, 0,123, 0,262), (0,157, 0,306, 0,306), (0,291, 0,294, 0,432), (0,350, 0,111, 0,465)

Métastable					
Sn_2N	20	2	*P*2_1/*m*	a=4,407, b=3,235, c=7,103 α=90,0, β=97,4, γ=90,0	Sn (-0,248, 0,250, -0,102), (-0,286, 0,250, 0,386); N (-0,005, 0,250, -0,338)
Sn_2N	50	6	*R*-3*m*	a=3,022, b=3,022, c=31,384 α=90,0, β=90,0, γ=120,0	Sn (0,000, 0,000, 0,000), (0,000, 0,000, 0,500), (0,000, 0,000, 0,257); N (0,000, 0,000, -0,127)
Sn_3N_2	20	2	*C*2/*m*	a=5,502, b=3,133, c=9,472 α=90,0, β=107,7, γ=90,0	Sn (0,000, 0,000, 0,000), (0,300, 0,000, 0,350); N (-0,233, 0,000, -0,124)
Sn_3N_2	50	1	*P*-3*m*1	a= 2,997, b= 2,997, c= 8,229 α=90,0, β=90,0, γ=120,0	Sn (0,333, 0,667, -0,151), (0,000, 0,000, 0,500); N (0,333, 0,667, 0,351)
SnN	0	4	*R*-3*m*	a= 3,606, b= 3,606, c= 35,242 α=90,0, β=90,0, γ=120,0	Sn (0,000, 0,000, -0,371), (0,000, 0,000, 0,127); N (0,000, 0,000, -0,194), (0,000, 0,000, 0,067),
SnN	20	4	*I*4/*mmm*	a=3,149, b=3,149, c=10,424 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Sn (0,000, 0,000, -0,369); N (0,000, 0,000, -0,162)
SnN	100	6	*Cmmm*	a=3,000, b=14,715, c=3,037 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Sn (0,000, -0,170, 0,000), (0,500, 0,000, 0,500); N (0,000, 0,363, 0,500), (0,000, 0,000, 0,000)
SnN_3	20	2	*Imm*2	a=5,091, b=3,156, c=5,021 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Sn (0,000, 0,500, 0,021); N (-0,282, 0,000, -0,077), (0,000, 0,500, -0,431)
SnN_3	100	4	*C*2/*m*	a=4,137, b=4,285, c= 6,824 α=90,0, β= 98,2, γ=90,0	Sn (-0,294, 0,000, -0,177); N (-0,112, 0,241, -0,443), (-0,219, 0,000, 0,129)
SnN_4	20	4	*I*4/*mcm*	a=5,033, b=5,033, c=7,465 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Sn (0,000, 0,000, 0,250); N (-0,321, 0,179, 0,082)
SnN_6	20	6	*R*-3*c*	a=7,843, b=7,843, c=7,997 α=90,0, β=90,0, γ=120,0	Sn (0,000, 0,000, 0,000); N (0,195, 0,000, 0,250), (0,341, 0,000, 0,250)
SnN_8	200	1	*P*-1 (II)	a= 3,149, b= 3,902, c= 4,444 α= 72,3, β= 102,9, γ=76,4	Sn (0,500, 0,000, 0,500); N (0,167, -0,211, -0,197), (-0,369, 0,222, -0,110), (0,163, -0,407, 0,326), (0,206, 0,429, -0,144)
SnN_{20}	0	2	*P*-1	a=9,347, b=8,513, c=8,254 α=91,7, β=91,2, γ=63,3	Sn (0,500, 0,000, 0,000), (0,000, 0,500, 0,500); N (-0,421, 0,162, 0,136), (-0,342, 0,120, 0,278), (-0,319, 0,256, 0,320), (-0,384, 0,380, 0,204), (-0,447, 0,322, 0,090), (-0,201, 0,264, -0,205), (-0,099, 0,122, -0,294), (-0,028, 0,174, -0,399), (-0,087, 0,347, -0,375), (-0,194, 0,404, -0,254), (0,100, 0,296, 0,300), (0,015, 0,277, 0,173), (0,118, 0,173, 0,069), (0,265, 0,131, 0,132), (0,255, 0,206, 0,275), (0,242, 0,292, -0,221), (0,233, 0,361, -0,363), (0,380, 0,312, -0,424), (0,482, 0,210, -0,320), (0,396, 0,198, -0,195)
SnN_{20}[a]	0	2	*P*-1	a=8,772, b=8,009, c=7,873 α=91,0, β=90,6, γ=66,3	Sn (0,000, 0,000, 0,000),(0,500, 0,500, 0,500); N(0,083, 0,166, 0,149), (0,176, 0,122, 0,290), (0,193, 0,269, 0,336), (0,112, 0,402, 0,223), (0,044, 0,338, 0,108), (0,294, 0,239, -0,180), (0,393, 0,099, -0,280), (0,466, 0,160, -0,388), (0,413, 0,338, -0,356), (0,306, 0,388, -

					0,226), (-0,414, 0,297, 0,293), (0,497, 0,286, 0,155), (-0,396, 0,180, 0,048), (-0,245, 0,129, 0,121), (-0,256, 0,201, 0,272), (-0,248, 0,296, -0,224), (-0,257, 0,362, -0,376), (-0,106, 0,305, -0,447), (-0,002, 0,202, -0,339), (-0,090, 0,199, -0,201)
SnN_{20}	100	1	*P*1 II	a=5,892, b=5,852, c=4,646 α=112,6, β=102,1, γ=65,2	Sn(-0,049, 0,125, -0,007); N(-0,470, 0,359, 0,287), (-0,356, 0,101, 0,194), (0,482, -0,004, 0,066), (0,270, 0,195, 0,092), (0,294, 0,420, 0,223), (0,201, -0,138, -0,343), (0,422, -0,217, -0,429), (0,397, -0,207, 0,299), (0,159, -0,128, 0,221), (0,035, -0,075, 0,446), (-0,470, 0,118, -0,356), (0,299, 0,253, -0,382), (0,267, -0,494, -0,253), (0,477, -0,473, -0,154), (-0,368, 0,287, -0,208), (-0,128, -0,356, -0,095), (-0,093, 0,410, -0,285), (-0,114, 0,420, 0,431), (-0,152, -0,345, 0,445), (-0,156, -0,211, -0,260)

[a] Les paramètres cristallographiques du composé SnN_{20} ont été optimisés avec la fonctionnelle SCAN-rVV10.

Quenchable					
Sn_2N	0	2	$P2_1/m$	a=4,910, b=3,398, c=7,758 α=90,0, β=96,7, γ=90,0	Sn (0,223, 0,250, 0,122), (0,262, 0,250, -0,396); N (0,000, 0,250, 0,346)
SnN	0	4	*I*4/*mmm*	a=3,271, b=3,271, c=10,891 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Sn (0,000, 0,000, 0,366); N (0,000, 0,000, 0,165)
Sn_3N_4	0	8	*Fd*-3*m*	a=9,141, b=9,141, c=9,141 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Sn (0,000, 0,000, 0,000), (0,375, 0,375, 0,375); N (0,241, 0,241, 0,241)
SnN_2	0	4	*Pa*-3	a=5,145, b=5,145, c=5,145 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Sn (0,500, 0,500, 0,500); N (-0,083, -0,083, -0,083)
SnN_3	0	2	*Imm*2	a=3,387, b=5,212, c=5,352 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Sn (0,000, 0,500, -0,474); N (0,000, -0,285, -0,074), (0,000, 0,500, 0,058)
SnN_4	0	2	*P*-1	a=4,394, b=5,343, c=4,775 α=83,8, β=107,6, γ=89,2	Sn (0,153, 0,237, -0,182); N (-0,435, -0,307, -0,307), (-0,243, 0,191, 0,049), (-0,254, 0,324, 0,274), (-0,385, -0,086, -0,455)

Tableau A5.2 Paramètres structuraux des phases de l'étain (distances en Å, angles en °, pression en GPa) au niveau PBE.

Phase	**P**	**Groupe d'espace**	**Paramètres de maille**	**Coordonnés atomiques**
Sn	0	*Fd*-3*m*	a=6,655, b=6,655, c=6,655 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Sn (0,125, 0,125, 0,125)
Sn	5	$I4_1amd$	a=5,804, b=5,804, c=3,101 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Sn (0,000, 0,750, 0,125)
Sn	20	*I*4/*mmm*	a=3,417, b=3,417, c=3,745 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Sn (0,000, 0,000, 0,000)
Sn	50	*Im*-3*m*	a=3,335, b=3,335, c=3,335 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Sn (0,000, 0,000, 0,000)

A.5.2 Énergies

Tableau A5.3 Enthalpies calculées des phases Sn_xN_y à différentes pressions (niveau PBE).

Structure	Groupe d'espace	Pression (GPa)	Enthalpie (eV/atom)	ZPE (eV/atom)	Enthalpie de formation (eV/atom)
Stable					
Sn_3N_4	*Fd*-3*m*	20	-4,595	0,075	-0,481
Sn_3N_4	$P2_1/c$	50	-2,480	0,079	-0,934
Sn_3N_4	*R*3*c*	80	-0,613	0,085	-1,164
Sn_3N_4	*I*-43*d*	100	0,524	0,089	-1,288
SnN_2	*Pa*-3	20	-5,057	0,088	-0,384
SnN_2	$P3_121$	100	-0,394	0,106	-1,122
SnN_4	*P*-1	100	-1,570	0,130	-0,782
SnN_5	*P*-1 (II)	50	-4,081	0,119	-0,483
SnN_6	*Ibam*	200	1,756	0,159	-0,801
SnN_8	*P*-1 (I)	50	-4,370	0,135	-0,331
SnN_{20}	*I*-4	50	-4,710	0,143	-0,165
Métastable					
Sn_2N	$P2_1/m$	20	-2,863	0,050	-0,142
Sn_2N	*R*-3*m*	50	-0,120	0,046	-0,445
Sn_3N_2	*C*2/*m*	20	-3,349	0,054	-0,227
Sn_3N_2	*P*-3*m*1	50	-0,752	0,057	-0,559
SnN	*R*-3*m*	0	-5,851	0,055	0,229
SnN	*I*4/*mmm*	20	-4,005	0,052	-0,308
SnN	*Cmmm*	100	1,661	0,071	-0,971
SnN_3	*Imm*2	20	-5,298	0,100	-0,130
SnN_3	*C*2/*m*	100	-1,022	0,111	-0,805
SnN_4	*I*4/*mcm*	20	-5,539	0,082	-0,083
SnN_6	*R*-3*c*	20	-5,809	0,106	-0,016
SnN_8	*P*-1 (II)	200	1,453	0,161	-0,552
SnN_{20}	*P*-1	0	-7,524	0,121	0,592
Quenchable					
Sn_2N	$P2_1/m$	0	-5,171	0,038	0,160
SnN	*I*4/*mmm*	0	-5,708	0,040	0,372
Sn_3N_4	*Fd*-3*m*	0	-6,214	0,066	0,188
SnN_2	*Pa*-3	0	-6,414	0,080	0,417
SnN_3	*Imm*2	0	-6,644	0,081	0,562
SnN_4	*P*-1	0	-6,565	0,088	0,866

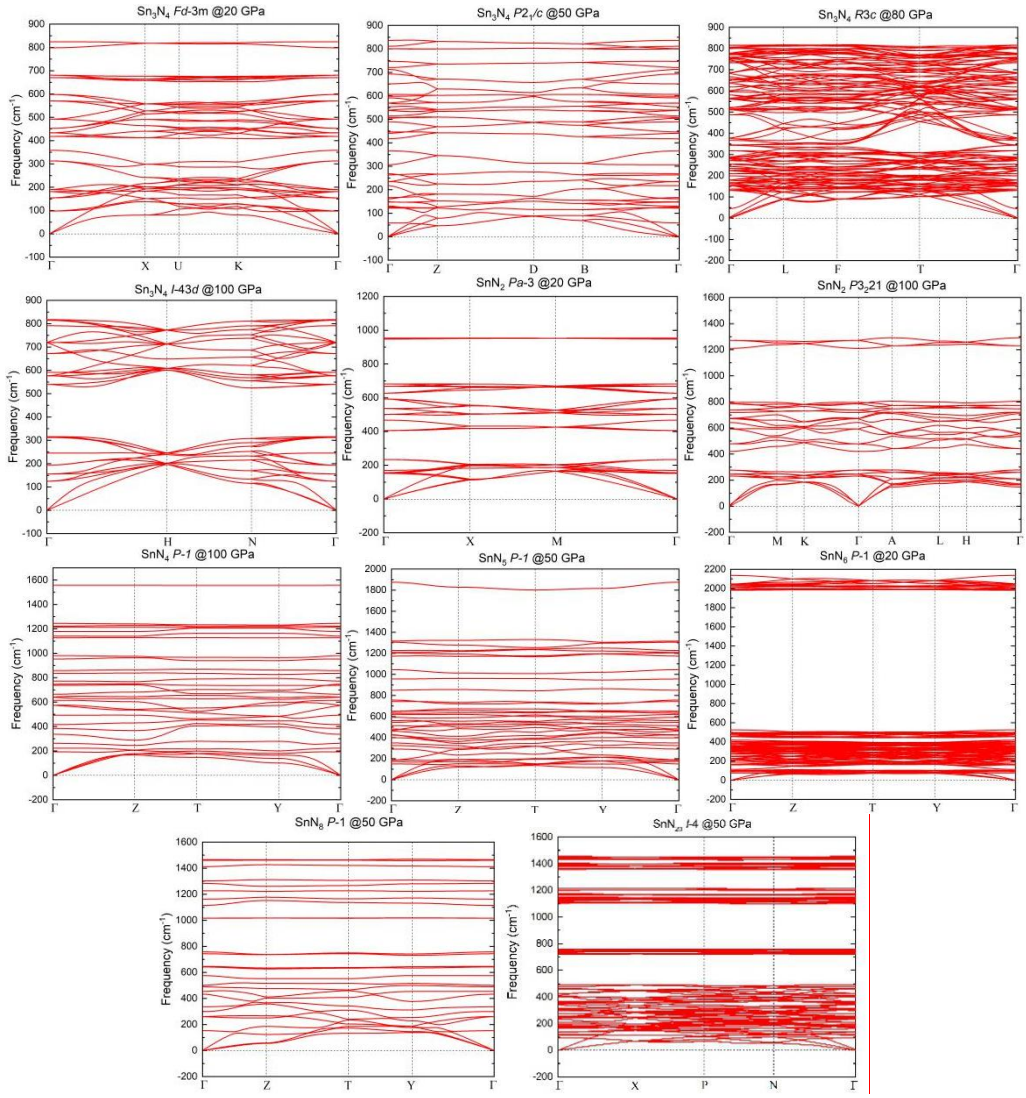
Tableau A5.4 Enthalpies calculées des phases de l'étain de à différentes pressions.

Phase	P (GPa)	Groupe d'espace	Enthalpie (eV/atome)	ZPE (eV/atome)
Sn	0	*Fd*-3*m*	-3,831	0,013
Sn	5	$I4_1amd$	-2,948	0,011
Sn	20	*I*4/*mmm*	-0,764	0,009
Sn	50	*Im*-3*m*	2,983	0,013

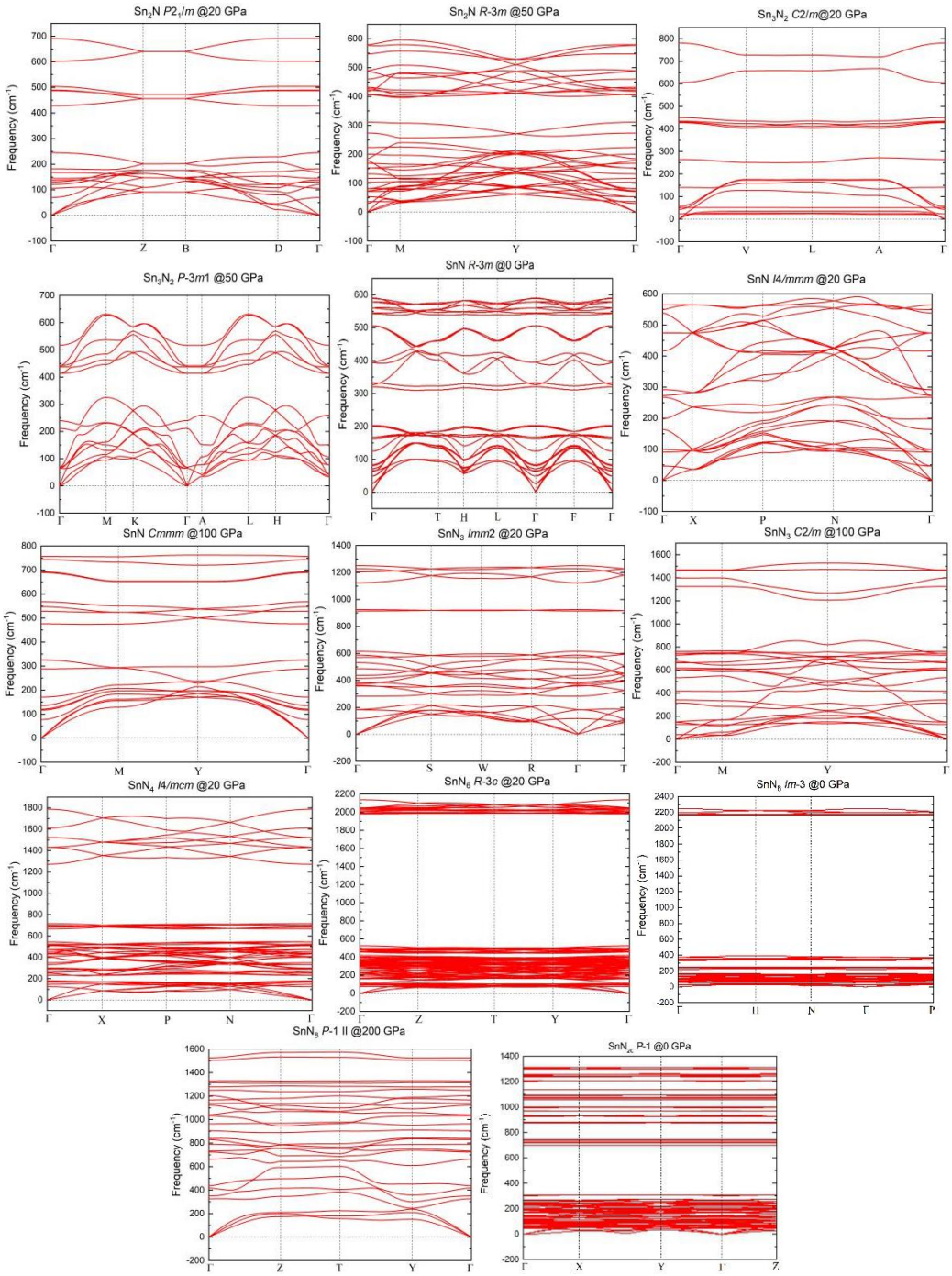
A.5.3 Courbes de dispersion des phonons

Figure A5.1 Courbes de dispersion des phonons des composés Sn_xN_y. L'absence des fréquences imaginaires dans la zone de Brillouin confirme la stabilité dynamique des phases.

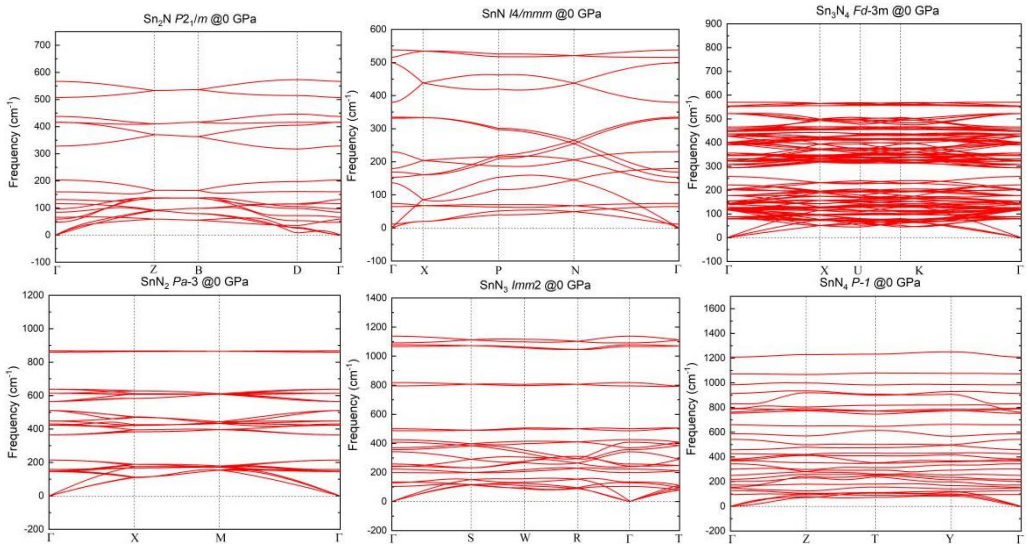
- **Phases stables**



- **Phases métastables**

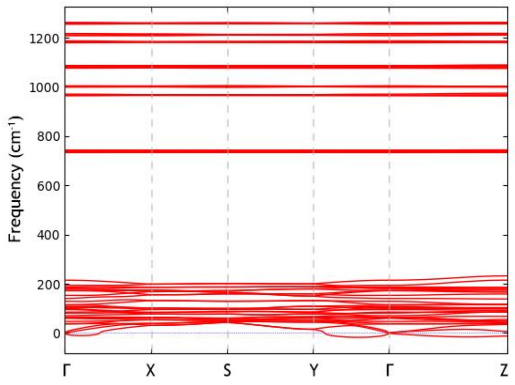
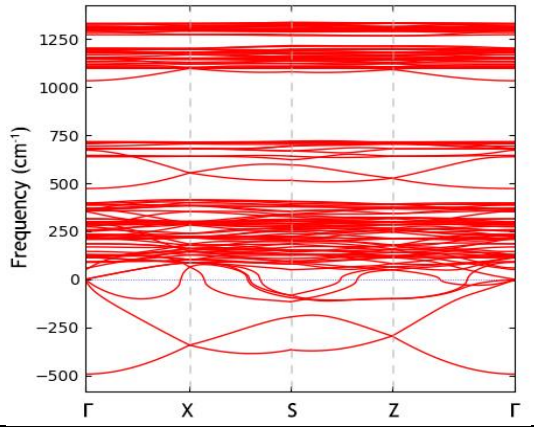


- **Phases « quenchable »**



- **Phases $Sn(N_5)_2$ instable**

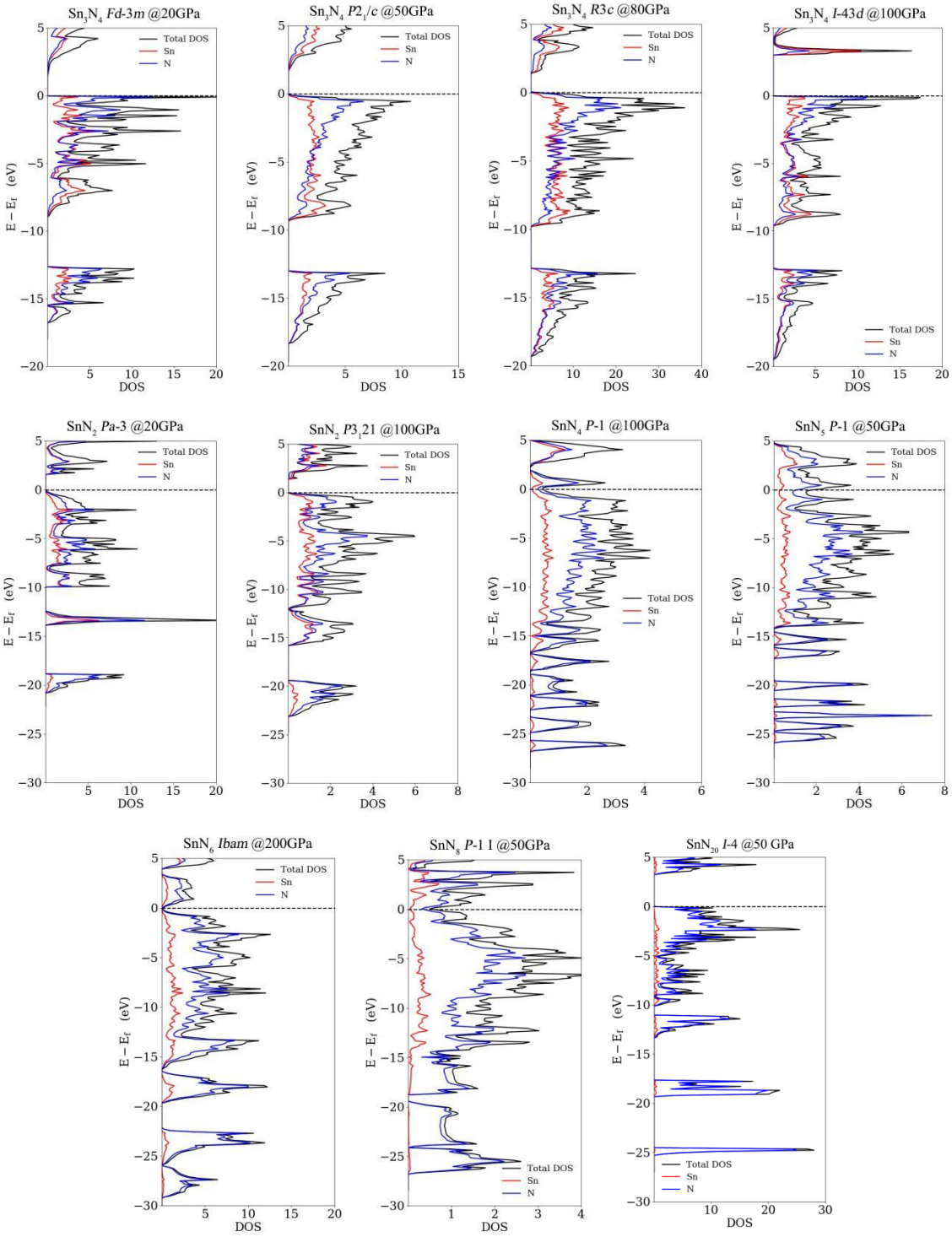
Tableau A5.5 Information structurales et courbes de dispersion des phonons des phases $Sn(N_5)_2$ (distances en Å, angles en °, pression en GPa).

Groupe d'espace, Z	**P**	**Information structurale**	**Courbe de dispersion des phonons**
***P*2$_1$2$_1$2, Z = 2**	0	a=7,978, b=9,038, c=5,802, α=90,0, β=90,0, γ=90,0; Sn (0,000, 0,500, 0,261); N (-0,210, -0,185, 0,330), (-0,187, -0,283, 0,160), (-0,269, -0,240, -0,025), (-0,343, -0,114, 0,032), (-0,306, -0,079, 0,250),	
***I*4/*m*, Z = 4**	50	a=6,694, b=6,694, c=7,875, α=90,0, β=90,0, γ=90,0; Sn (0,000, 0,000, -0,258); N (-0,205, 0,477, 0,000), (-0,171, -0,415, 0,134), (-0,113, -0,242, 0,082),	

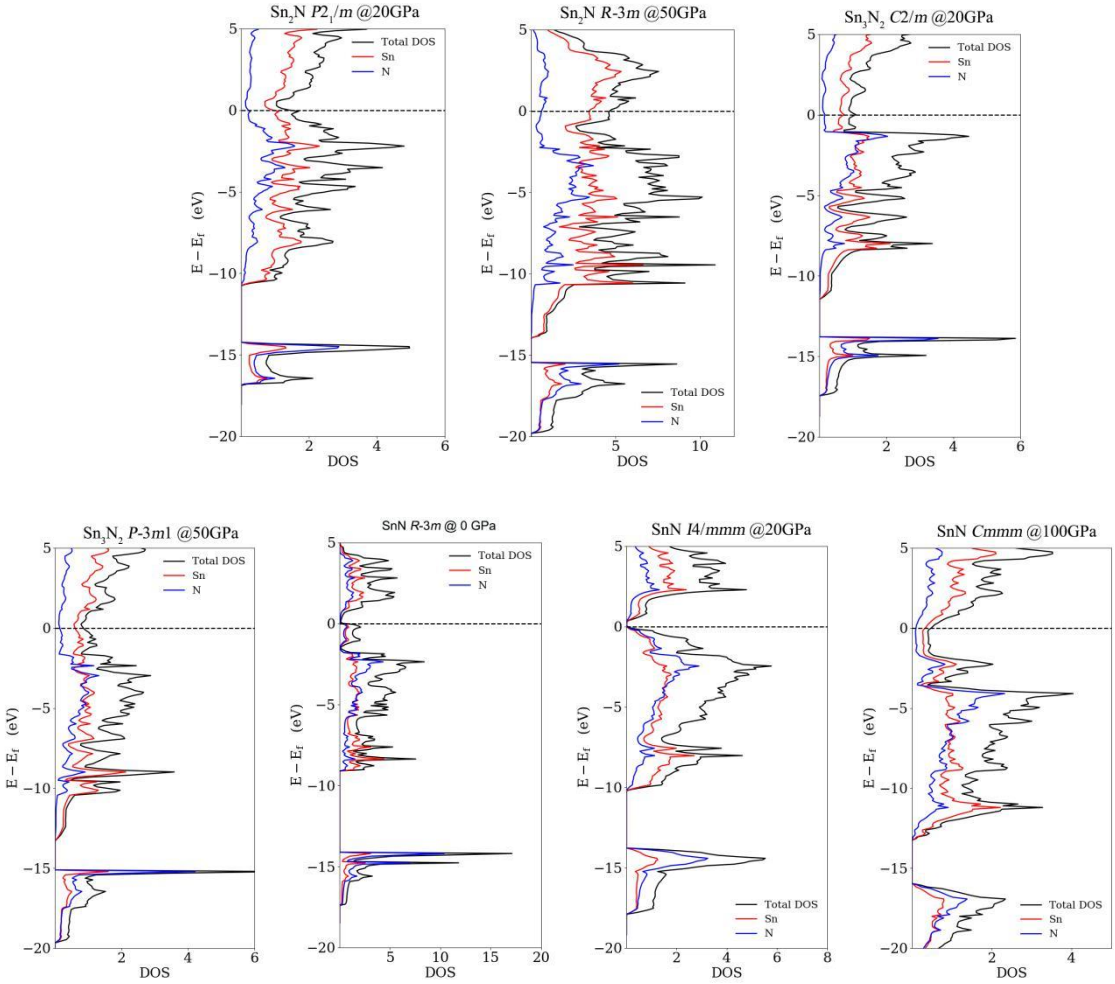
A.5.4 Propriétés électroniques

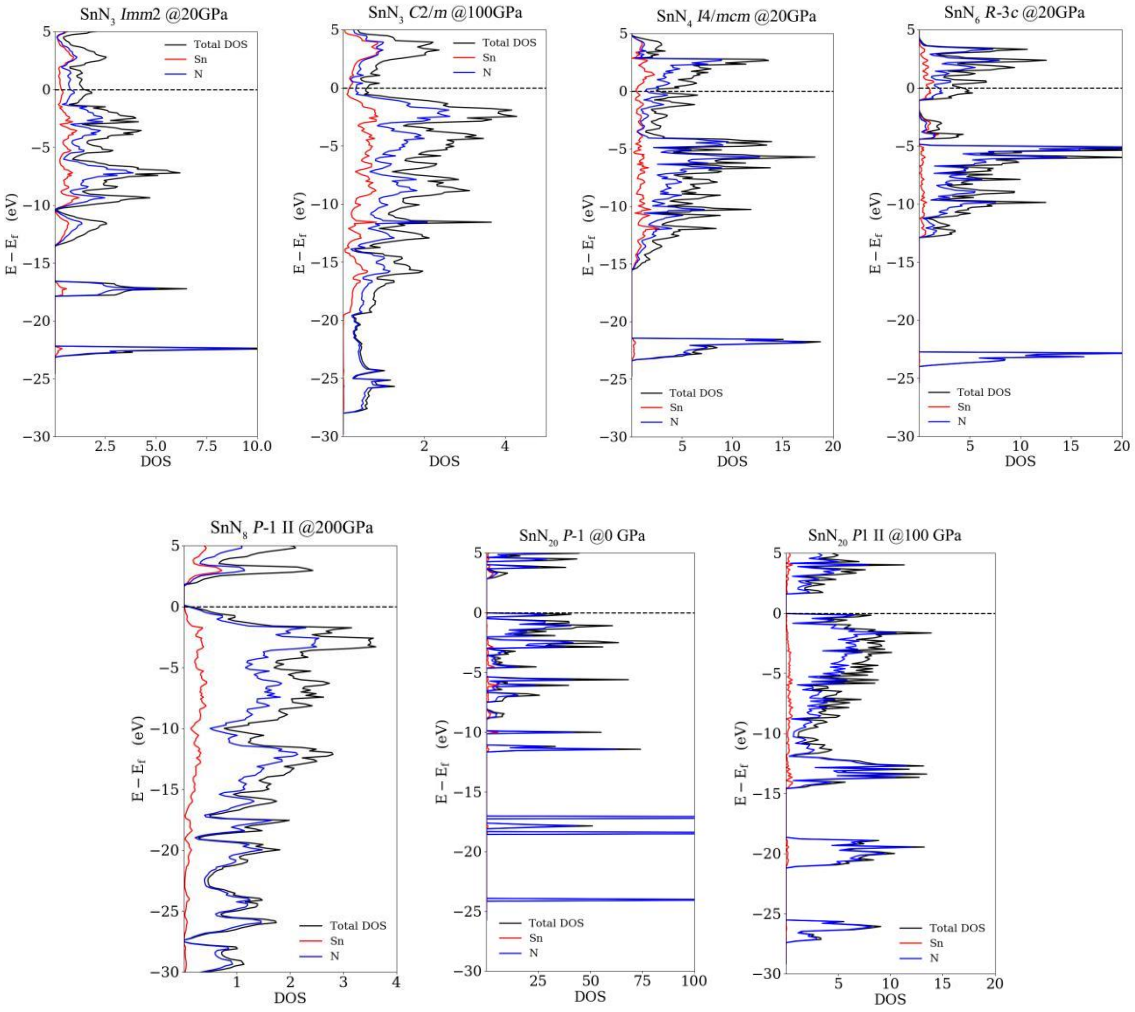
Figure A5.2 DOS calculées au niveau PAW-GGA-PBE.

- **Phases stables**



- **Phases métastables**




SnN3 Imm2 @20GPa
SnN3 C2/m @100GPa
SnN4 I4/mcm @20GPa
SnN6 R-3c @20GPa
SnN8 P-1 II @200GPa
SnN20 P-1 @0 GPa
SnN20 P1 II @100 GPa
Total DOS
Sn
N
E − Ef (eV)
DOS

- **Phases « quenchable »**

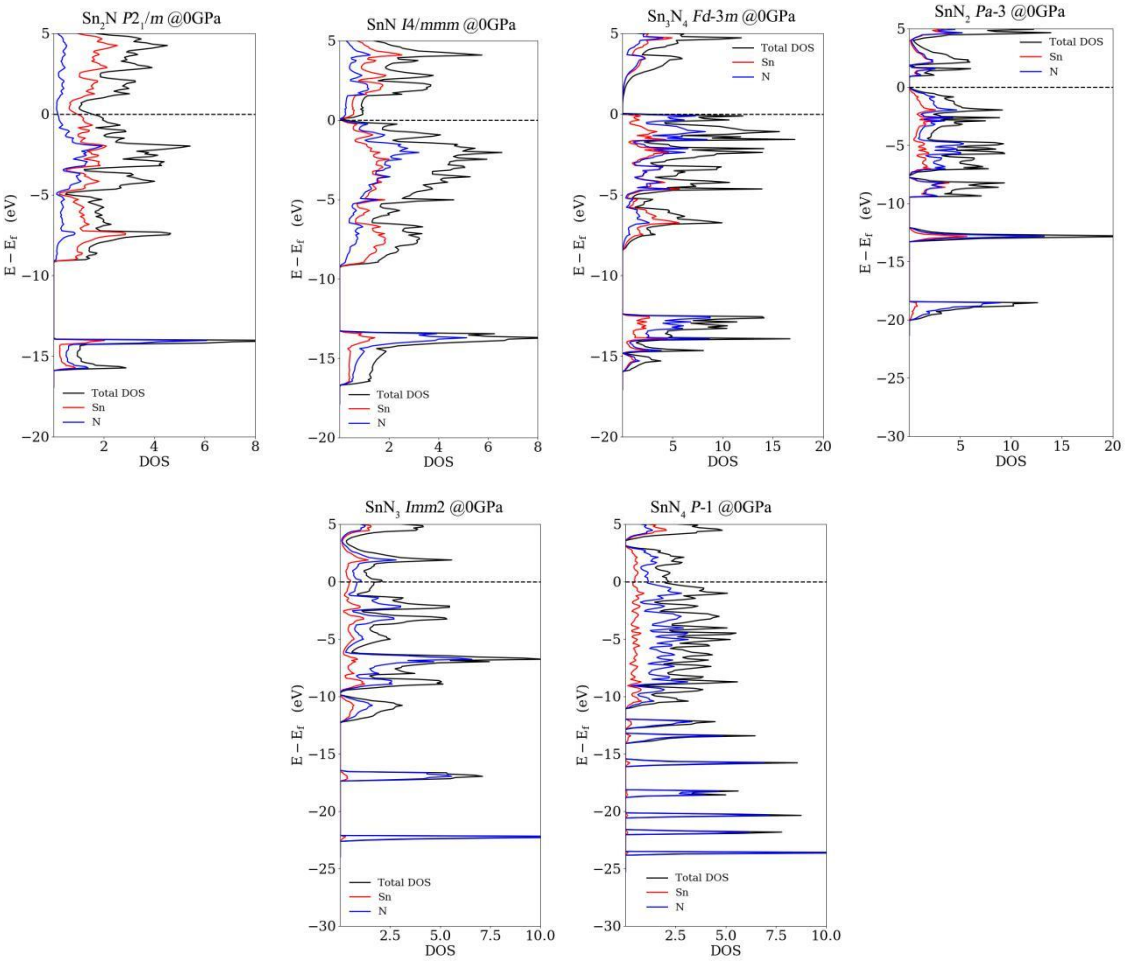
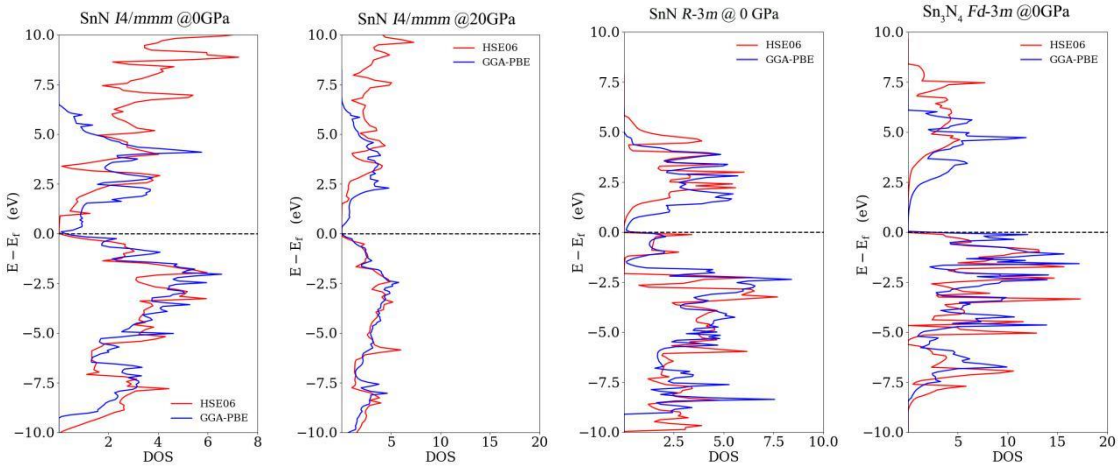
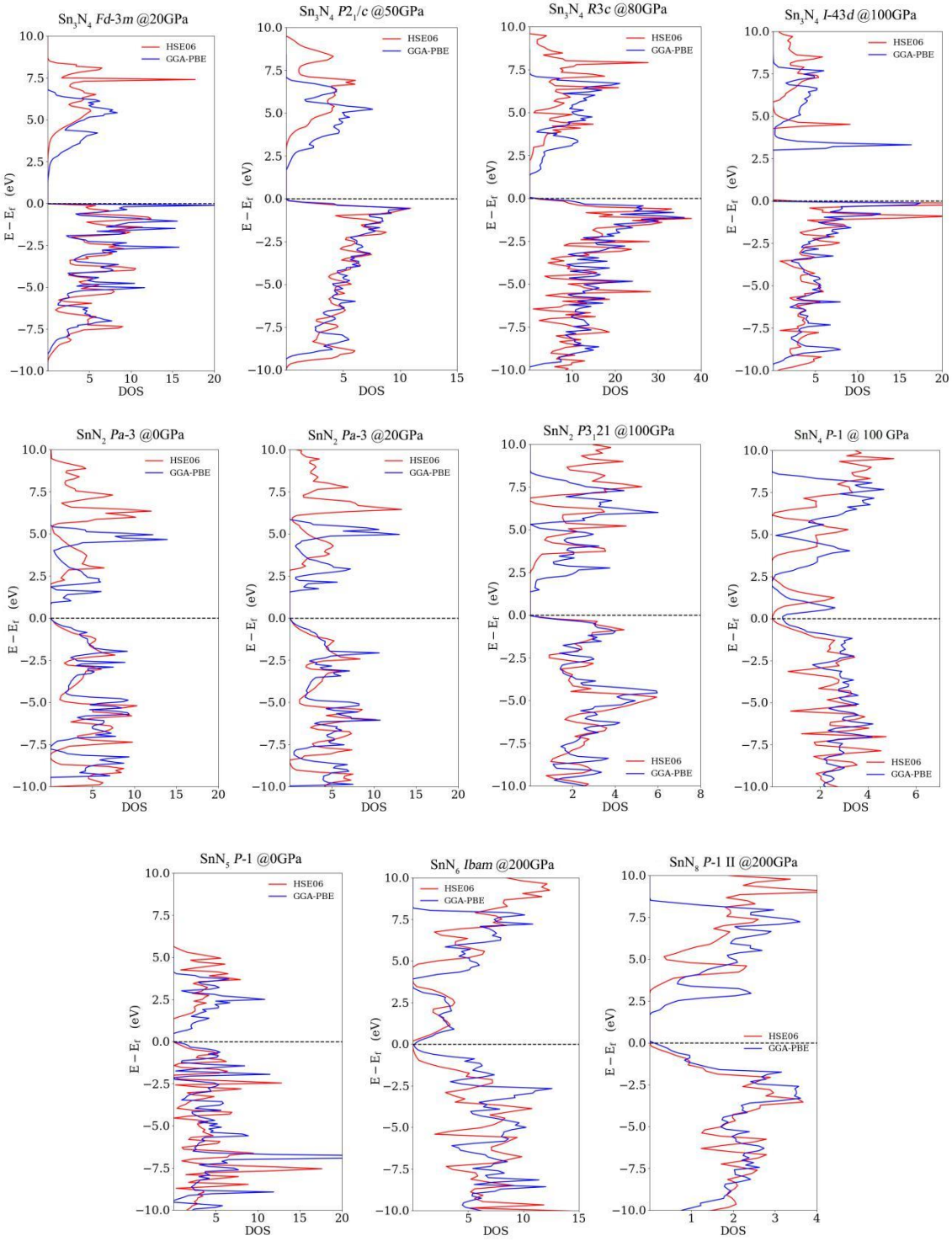


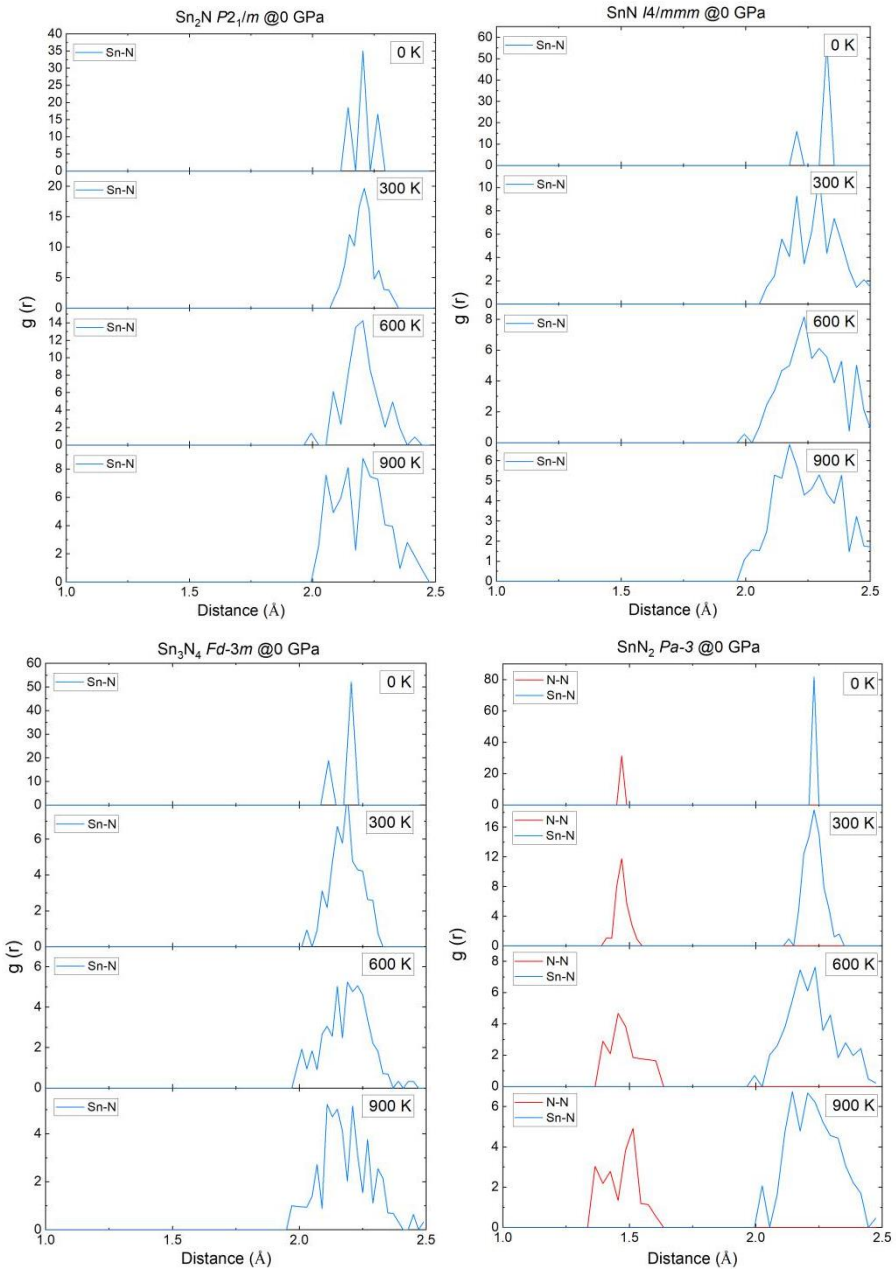
Figure A5.3 DOS calculées au niveau HSE06.




Sn3N4 Fd-3m @20GPa
Sn3N4 P21/c @50GPa
Sn3N4 R3c @80GPa
Sn3N4 I-43d @100GPa
SnN2 Pa-3 @0GPa
SnN2 Pa-3 @20GPa
SnN2 P3121 @100GPa
SnN4 P-1 @ 100 GPa
SnN5 P-1 @0GPa
SnN6 Ibam @200GPa
SnN8 P-1 II @200GPa
HSE06
GGA-PBE
E − Ef (eV)
DOS

A.5.5 Calculs AIMD

Nous avons effectué des simulations AIMD avec un ensemble canonique basées sur la méthode du thermostat de Nosé. L'évaluation de la stabilité thermique est faite jusqu'à 900 K durant 10 ps. Les Fonctions de Distribution Radiales (RDF pour *Radial distribution functions*) pour les phases étudiées sont présentées ci-après. Elles permettent de vérifier si les contacts entre les atomes sont préservés à haute température. L'intervalle de l'analyse RDF est de 0,02 Å.



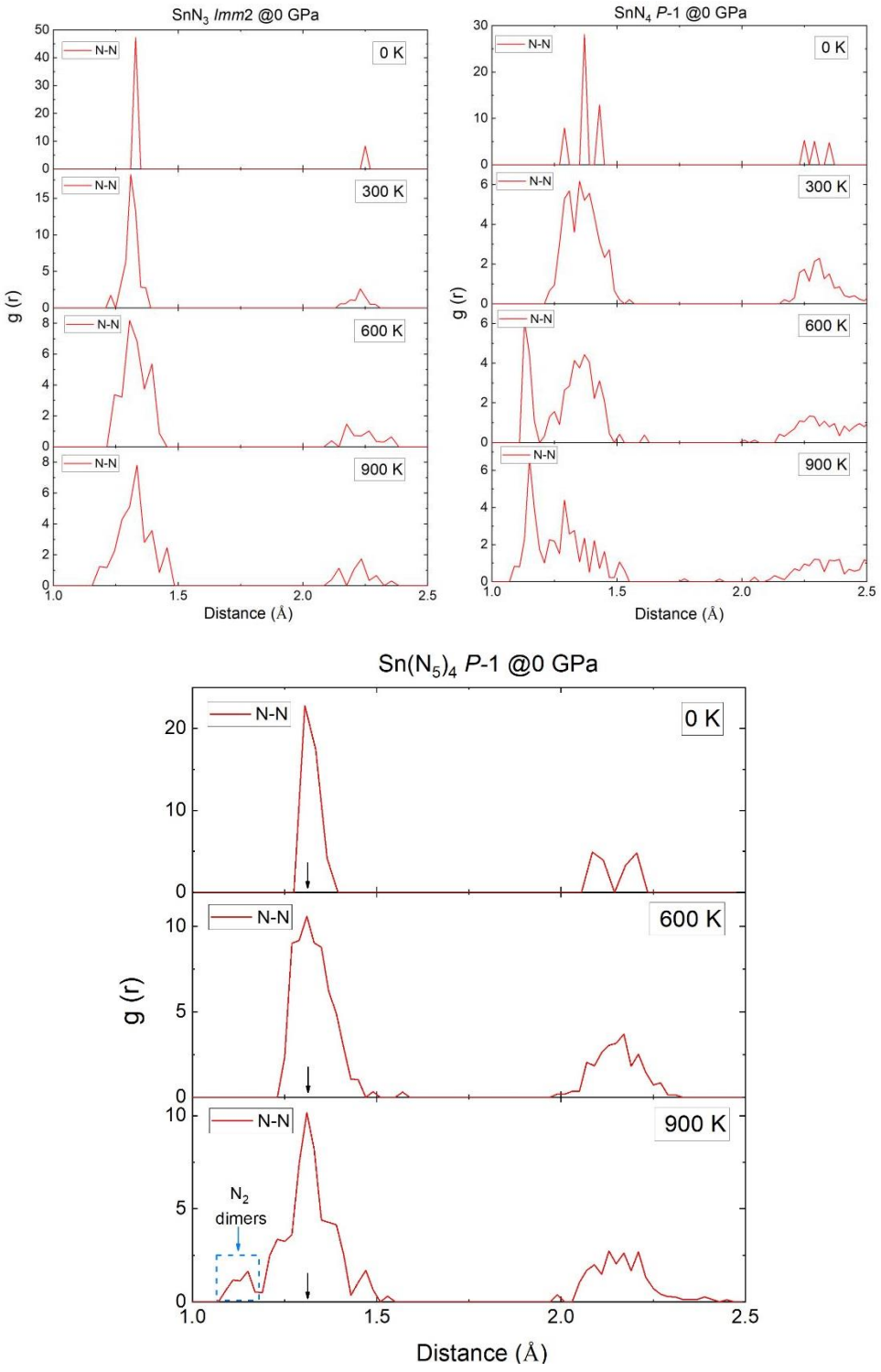


Figure A5.4 RDF des contacts N-N et Sn-N observées durant les simulations AIMD à pression ambiante et à T = 900 K.

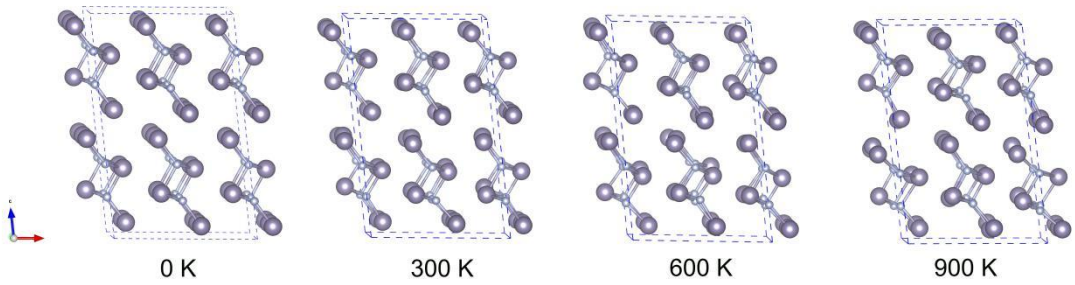


Figure A5.5 Images de la phase Sn_2N *P*2_1/*m* avec une super-maille de 2x2x2 à la fin des 10 ps.

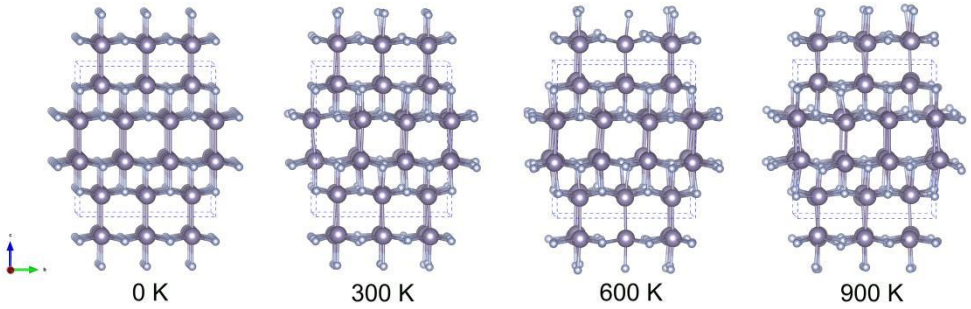


Figure A5.6 Images de la phase SnN *I4/mmm* avec une super-maille de 2x2x2 à la fin des 10 ps.

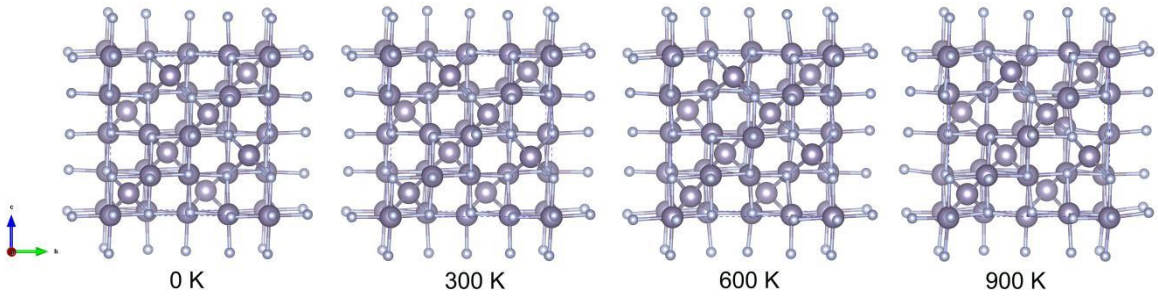


Figure A5.7 Images de la phase Sn_3N_4 *Fd*-3*m* avec une super-maille de 1x1x1 à la fin des 10 ps.

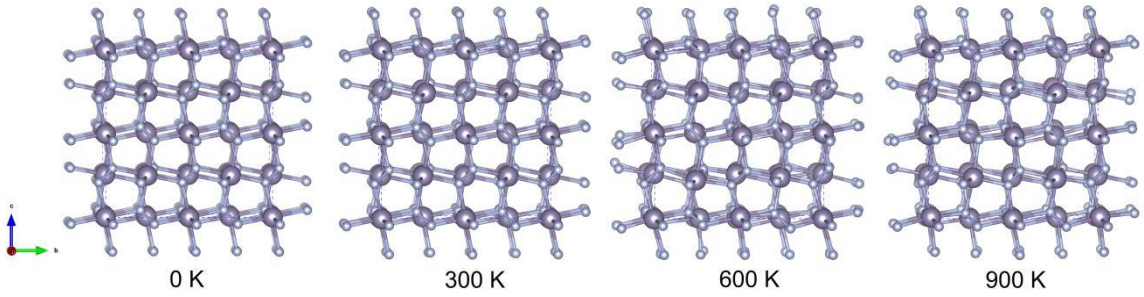


Figure A5.8 Images de la phase SnN_2 *Pa*-3 avec une super-maille de 2x2x2 à la fin des 10 ps.

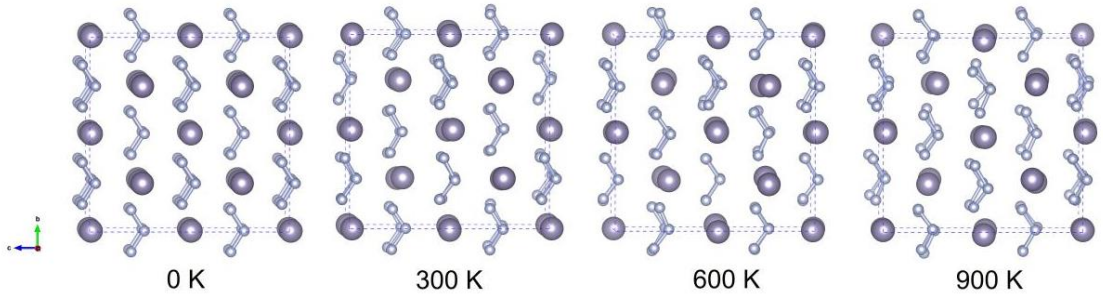


Figure A5.9 Images de la phase SnN_3 *Imm*2 avec une super-maille de 2x2x2 à la fin des 10 ps.

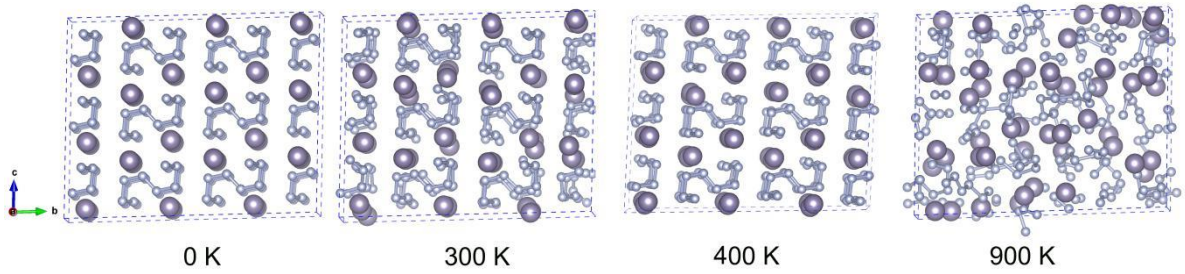


Figure A5.10 Images de la phase SnN_4 *P*-1avec une super-maille de 3x3x3 à la fin des 10 ps.

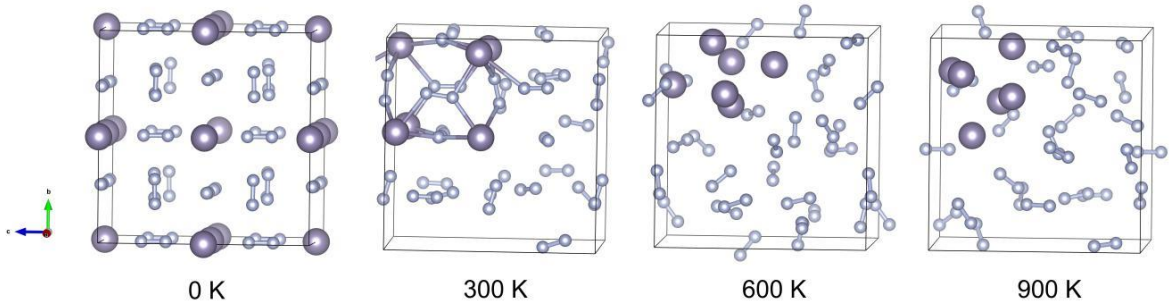


Figure A5.11 Images de la phase SnN_8 *Im*-3 avec une super-maille de 1x1x1 à la fin des 10 ps.

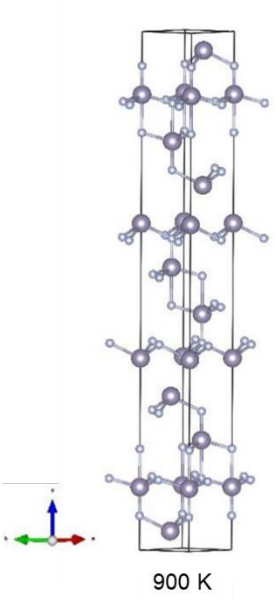


Figure A5.12 Images de la phase SnN *R*-3*m* avec une super-maille de 1x1x1 à la fin des 10 ps.

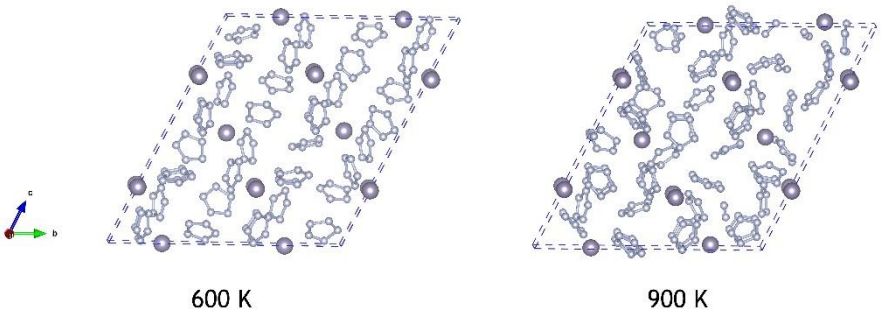


Figure A5.13 Images de la phase SnN_{20} *P*-1 avec une super-maille de 1x2x2 à la fin des 10 ps.

Annexe A.6 Systèmes Si_xN_y

A.6.1 Paramètres structuraux

Tableau A6.1 Paramètres structuraux des composes Si_xN_y à différentes pressions (distances en Å, angles en °, pression en GPa) au niveau PBE.

Phase	P	Z	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Coordonnées atomiques
Stable					
Si_3N_4	0	2	β phase *P*6$_3$/*m* (n°176)	a=7,660, b=7,660, c=2,925, α=90,0, β=48,9, γ=120,0	Si (0,231, -0,175, 0,250) N (0,333, 0,667, 0,250), (-0,031, -0,329, 0,250)
Si_3N_4	20	8	γ phase *Fd*-3*m* (n°227)	a=7,632, b=7,632, c=7,632, α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Si (0,000, 0,000, 0,000) N (0,375, 0,375, 0,375), (0,243, 0,243, 0,243)
Si_3N_4	50	8	γ phase *Fd*-3*m* (n°227)	a=7,456, b=7,456, c=7,456, α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Si (0,000, 0,000, 0,000) N (0,375, 0,375, 0,375), (0,243, 0,243, 0,243)
Si_3N_4	100	8	γ phase *Fd*-3*m* (n°227)	a=7,241, b=7,241, c=7,241, α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Si (0,000, 0,000, 0,000) N (0,375, 0,375, 0,375), (0,243, 0,243, 0,243)
Si_3N_4	200	2	*P*2$_1$/*c* (n°14)	a=2,428, b=8,118, c=5,309, α=90,0, β=48,9, γ=90,0	Si (-0,293, 0,352, -0,467), (0,500, 0, 0,500) N (0,192, -0,313, 0,183), (0,436, -0,446, -0,283)
SiN_2	20	4	Pyrite phase *Pa*-3 (n° 205)	a=4,387, b=4,387, c=4,387, α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Si (0,000, 0,000, 0,000) N (-0,404, -0,404, -0,404)
SiN_2	50	4	Pyrite phase *Pa*-3 (n° 205)	a=4,293, b=4,293, c=4,293, α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Si (0,500, 0,500, 0,500) N (-0,096, -0,096, -0,096)
SiN_2	100	4	Pyrite phase *Pa*-3 (n° 205)	a=4,176, b=4,176, c=4,176, α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Si (0,500, 0,500, 0,500) N (-0,097, -0,097, -0,097)
SiN_2	200	4	Pyrite phase *Pa*-3 (n° 205)	a=4,015, b=4,015, c=4,015, α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Si (0,500, 0,500, 0,500) N (-0,098, -0,098, -0,098)
Metastable					
SiN	0	4	*Pnnm* (n°58)	a=4,829, b=7,265, c=2,903 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Si (0,463, -0,161, 0,000) N (-0,216, -0,275, 0,000)
SiN	20	4	*Pnma* (n°62)	a=6,397, b=2,780, c=3,920, α=90,0, β=90,0, γ=9,0	Si (-0,406, 0,250, -0,262) N (0,339, 0,250, -0,008)
SiN	50	4	*Pnma* (n°62)	a=6,237, b=2,691, c=3,811, α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Si (-0,091, 0,250, 0,265) N (0,162, 0,250, 0,011)
SiN	100	4	*I*4/*mmm* (n°139)	a=2,542, b=2,542, c=8,504, α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Si (0,000, 0,000, 0,000) N (0,000, 0,000, 0,343)
SiN	200	4	*I*4/*mmm* (n°139)	a=2,435, b=2,435, c=8,130, α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Si (0,000, 0,000, -0,127) N (0,000, 0,000, -0,345)
SiN_4	20	6	*R*-3*c* (n°167)	a=4,331, b=4,331, c=13,086, α=90,0, β=90,0 γ=120,0	Si (0,000, 0,000, 0,000) N (-0,301, 0, 0,250) (0,000, 0,000, 0,250)
SiN_4	50	6	*R*-3*c* (n°167)	a=4,250, b=4,250, c=12,590, α=90,0, β=90,0 γ=120,0	Si (0,000, 0,000, 0,000) N (-0,303, 0, 0,250) (0, 0, 0,250)

SiN_4	100	6	*R*-3*c* (n°167)	a=4,154, b=4,154, c=12,009, α=90,0, β=90,0 γ=120,0	Si (0,000, 0,000, 0,000) N (0,305, 0,000, 0,250) (0,000, 0,000, 0,250)
SiN_4	200	6	*R*-3*c* (n°167)	a=4,027, b=4,027, c=11,248, α=90,0, β=90,0 γ=120,0	Si (0,000, 0,000, 0,000) N (-0,307, 0,000, 0,250) (0,000, 0,000, 0,250)
SiN_6	100	4	*C*2/*c* (n°15)	a=5,046, b=6,731, c=4,784, α=90,0, β=96,5, γ=90,0	Si (0,250, 0,250, 0,500) N (-0,039, 0,402, 0,498) (-0,265, 0,380, 0,333) (-0,117, 0,055, 0,183)
SiN_6	200	4	*C*2/*c* (n°15)	a=4,772, b=6,546, c=4,504, α=90,0, β=93,5, γ=90,0	Si (0,250, 0,250, 0,500) N (-0,041, 0,402, -0,495) (-0,271, 0,378, 0,339) (-0,118, 0,056, 0,186)
Quenchable					
Si_3N_4	0	8	γ phase *Fd*-3*m* (n°227)	a=7,786, b=7,786, c=7,786, α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Si (0,000, 0,000, 0,000) N (0,375, 0,375, 0,375), (0,243, 0,243, 0,243)
Si_3N_4	0	2	*P*21/*c* (n°14)	a=2,863, b=9,545, c=5,349, α=90,0, β=56,4, γ=90,0	Si (0,442, -0,151, -0,438), (0,500, 0, 0,500) N (0,293, 0,185, 0,207), (0,258, 0,042, -0,248)
SiN_2	0	4	Pyrite phase *Pa*-3 (n° 205)	a=4,469, b=4,469, c=4,469, α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Si (0,500, 0,500, 0,500) N (0,095, 0,095, 0,095)
SiN	0	4	*Pnma* (n°62)	a=6,563, b=2,858, c=4,025, α=90,0, β=90,0, γ=9,0	Si (0,097, 0,250, 0,241) N (-0,161, 0,250, 0,496)
SiN	0	4	*I*4/*mmm* (n°139)	a=2,773, b=2,773, c=9,168, α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Si (0,000, 0,000, 0,131) N (0,000, 0,000, 0,338)
SiN_4	0	6	*R*-3*c* (n°167)	a=4,405, b=4,405, c=13,536, α=90,0, β=90,0 γ=120,0	Si (0,000, 0,000, 0,000) N (0,299, 0,000, 0,250) (0,000, 0,000, 0,250)
SiN_6	0	4	*C*2/*c* (n°15)	a=6,243, b=6,393, c=6,398, α=90,0, β=113,8, γ=90,0	Si (0,250, 0,250, 0,500) N (-0,021, 0,404, 0,451) (-0240, 0,373, 0,295) (-0,111, 0,024, 0,169)

Tableau A6.2 Paramètres structuraux des phases de silicium à différentes pressions (distances en Å, angles en °, pression en GPa) au niveau PBE.

Phase	**P**	**Groupe d'espace**	**Paramètres de maille**	**Coordonnés atomiques**
Si	0	*Fd*-3*m*	a= 5,469, b=5,469, c=5,469 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Si (0,000, 0,000, 0,000), (0,250, 0,750, 0,750), (0,500, 0,000, 0,500), (0,000, 0,500, 0,500), (0,500, 0,500, 0,00), (0,750, 0,250, 0,750), (0,750, 0,750, 0,250), (0,250, 0,250, 0,250)
Si	20	*P*6/*mmm*	a=2,534, b=2,534, c=2,369 α=90,0, β=90,0, γ=120,0	Si (0,000, 0,000, 0,000)
Si	50	*P*6$_3$/*mmc*	a=2,442, b=2,442, c=4,142 α=90,0, β=90,0, γ=120,0	Si (0,333, 0,667, 0,250), (0,667, 0,333, 0,750)
Si	100	*Fm*-3*m*	a=3,325, b=3,325, c=3,325 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Si (0,000, 0,000, 0,000), (0,500, 0,500, 0,000), (0,500, 0,000, 0,500), (0,000, 0,500, 0,500)

A.6.2 Énergies

Tableau A6.3 Les enthalpies calculées des phases Si_xN_y à différentes pressions au niveau PBE.

Phase	P (GPa)	Groupe d'espace	Enthalpie (eV/atom)	ZPE (eV/atome)	Enthalpie de formation (eV/atome)
Stable					
Si_3N_4	0	*P*6$_3$/*m* (n°176)	-8,182	0,112	-1,099
Si_3N_4	20	*Fd*-3*m* (n°227)	-7,015	0,116	-1,780
Si_3N_4	50	*Fd*-3*m* (n°227)	-5,581	0,126	-2,276
Si_3N_4	100	*Fd*-3*m* (n°227)	-3,375	0,139	-2,458
Si_3N_4	200	*P*2$_1$/*c* (n°14)	0,465	0,148	-2,663
SiN_2	20	*Pa*-3 (n° 205)	-6,959	0,126	-1,414
SiN_2	50	*Pa*-3 (n° 205)	-5,685	0,135	-2,021
SiN_2	100	*Pa*-3 (n° 205)	-3,715	0,148	-2,316
SiN_2	200	*Pa*-3 (n° 205)	-0,156	0,168	-2,603
Metastable					
SiN	0	*Pnnm* (n°58)	-7,723	0,100	-0,842
SiN	20	*Pnma* (n°62)	-6,321	0,104	-1,319
SiN	50	*Pnma* (n°62)	-4,761	0,114	-1,725
SiN	100	*I*4/*mmm* (n°139)	-2,435	0,111	-1,876
SiN	200	*I*4/*mmm* (n°139)	1,564	0,133	-2,071
SiN_4	20	*R*-3*c* (n°167)	-6,598	0,134	-0,616
SiN_4	50	*R*-3*c* (n°167)	-5,323	0,144	-1,154
SiN_4	100	*R*-3*c* (n°167)	-3,372	0,157	-1,304
SiN_4	200	*R*-3*c* (n°167)	0,118	0,175	-1,381
SiN_6	100	*C*2/*c* (n°15)	-3,171	0,156	-0,824
SiN_6	200	*C*2/*c* (n°15)	0,169	0,177	-0,762
Quenchable					
Si_3N_4	0	*Fd*-3*m* (n°227)	-8,035	0,108	-0,951
Si_3N_4	0	*P*2$_1$/*c* (n°14)	-7,824	0,098	-0,741
SiN_2	0	*Pa*-3 (n° 205)	-7,861	0,118	-0,502
SiN	0	*Pnma* (n°62)	-7,450	0,094	-0,574
SiN	0	*I*4/*mmm* (n°139)	-7,208	0,072	-0,332
SiN_4	0	*R*-3*c* (n°167)	-7,512	0,125	0,235
SiN_6	0	*C*2/*c* (n°15)	-7,295	0,122	0,617

Tableau A6.4 Les enthalpies calculées des phases Si à différentes pressions au niveau PBE.

Phase	P (GPa)	Groupe d'espace	Enthalpie (eV/atome)	ZPE (eV/atome)
Si	0	*Fd*-3*m*	-5,425	0,060
Si	20	*P*6/*mmm*	-3,374	0,001
Si	50	*P*6$_3$/*mmc*	-1,153	0,034
Si	100	*Fm*-3*m*	1,948	0,084
Si	200	*Fm*-3*m*	7,199	

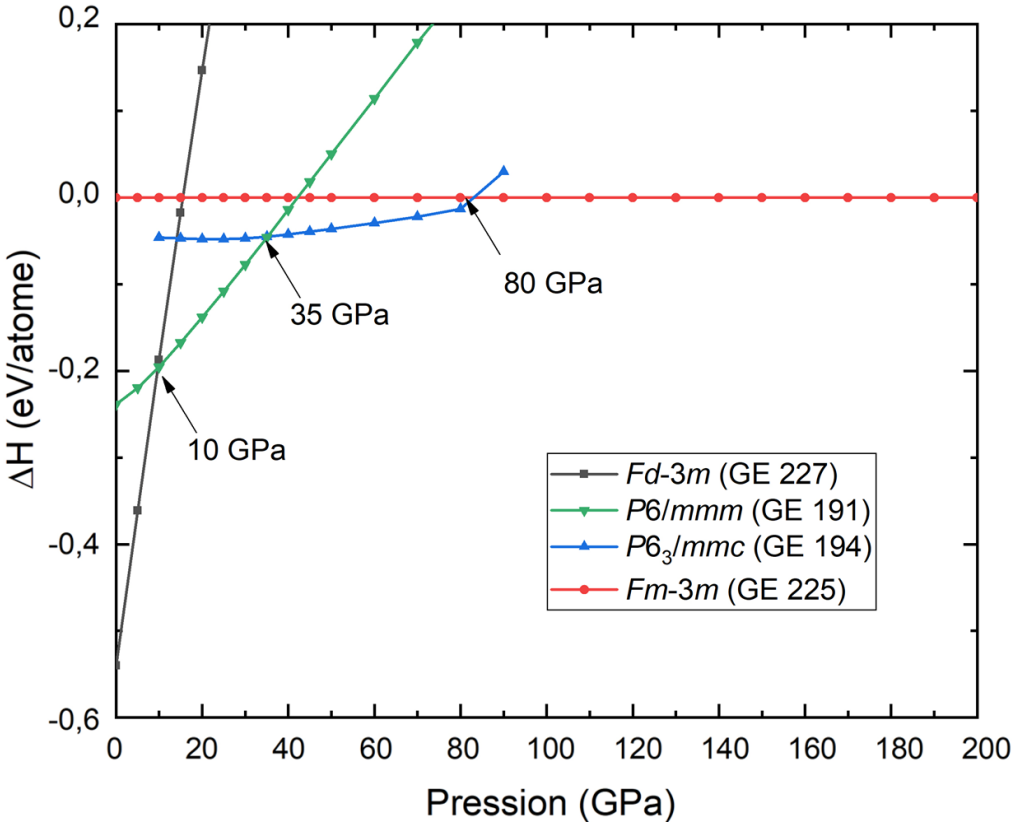
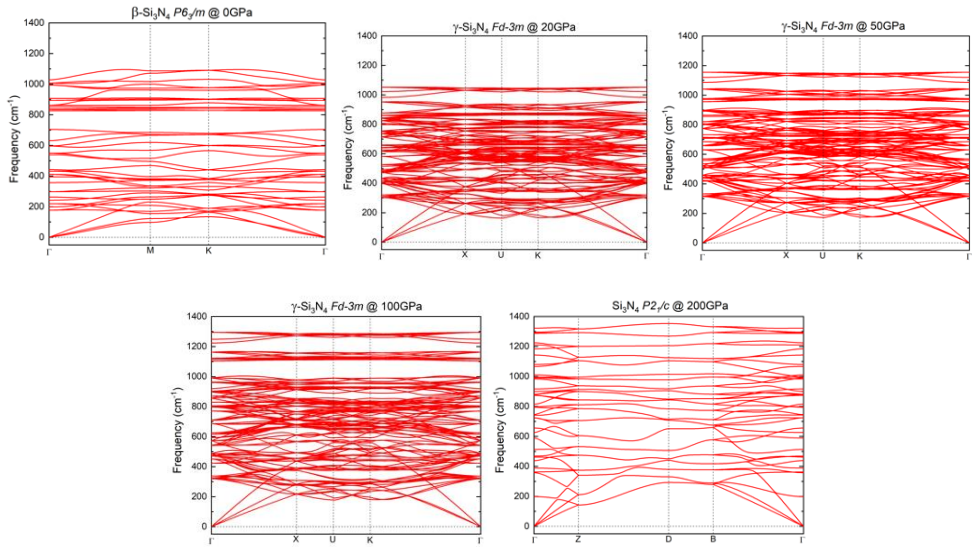


Figure A6.1 Courbes H(P) des phases de silicium.

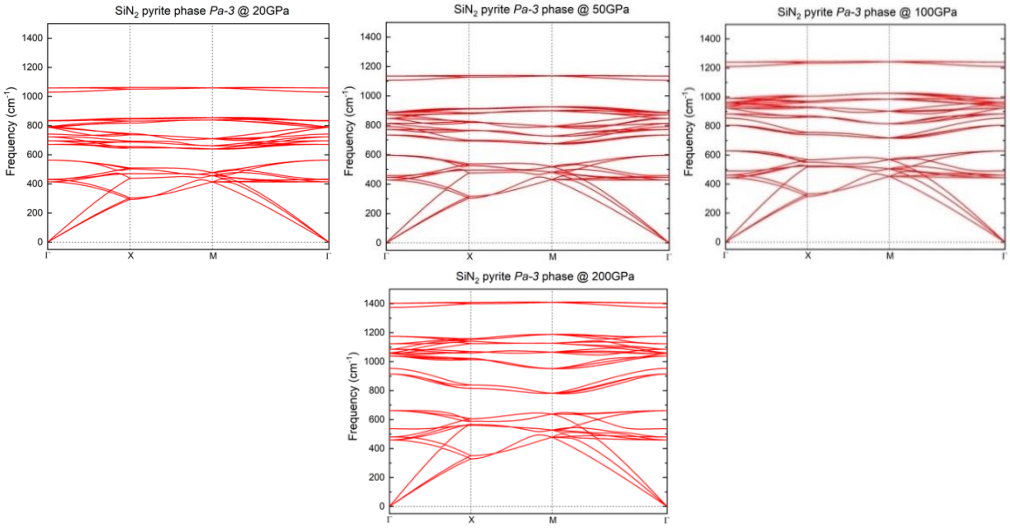
A.6.3 Courbes de dispersion des phonons

- **Phases stables**

  - Si_3N_4

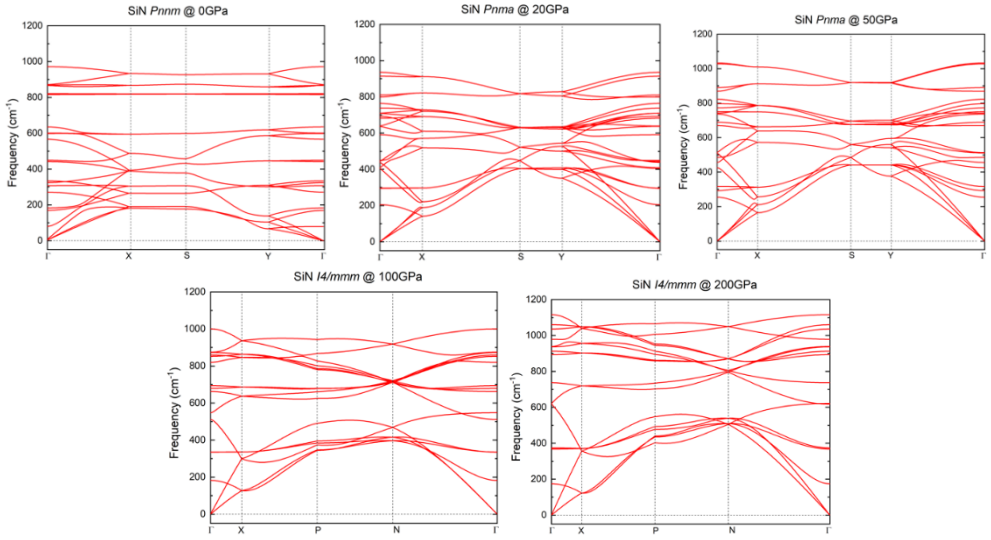


- SiN_2

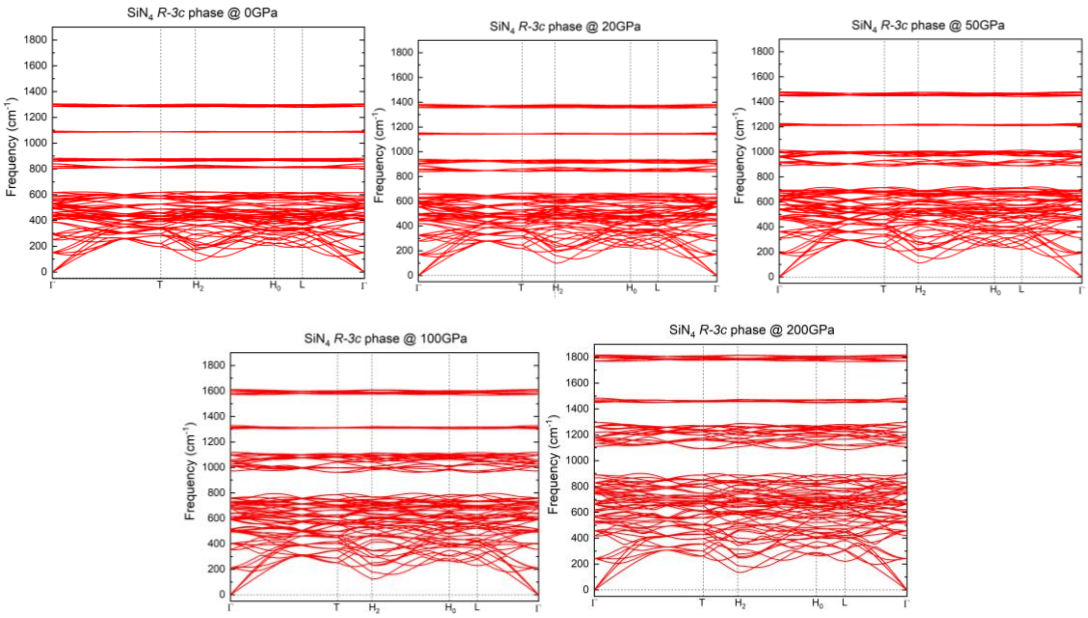


- **Phases métastables**

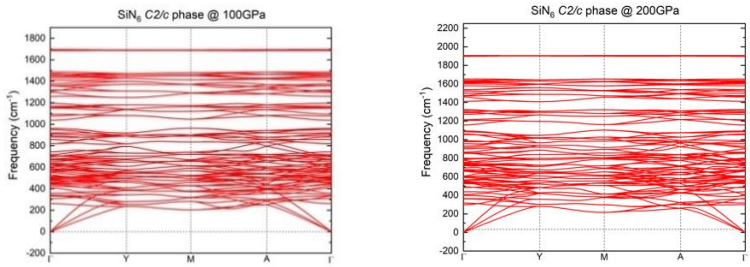
- SiN



- SiN_4

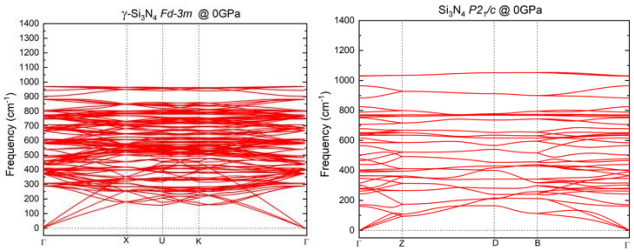


- SiN_6

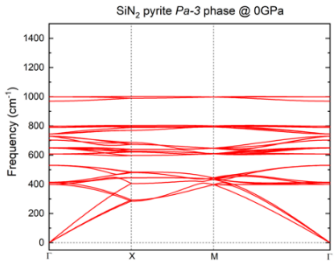


- **Phases quenchables**

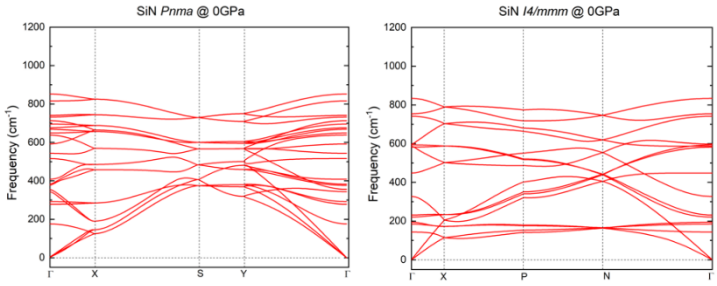
- Si_3N_4



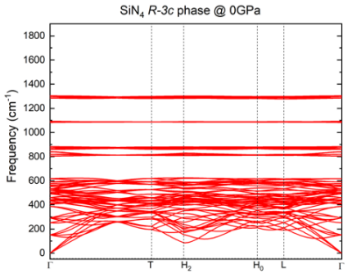
- SiN_2



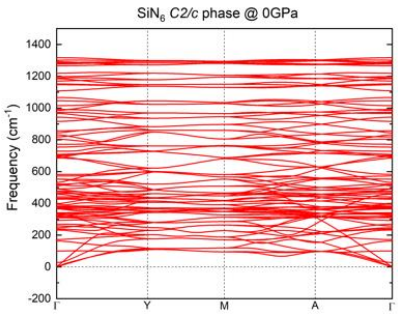
- SiN



- SiN_4



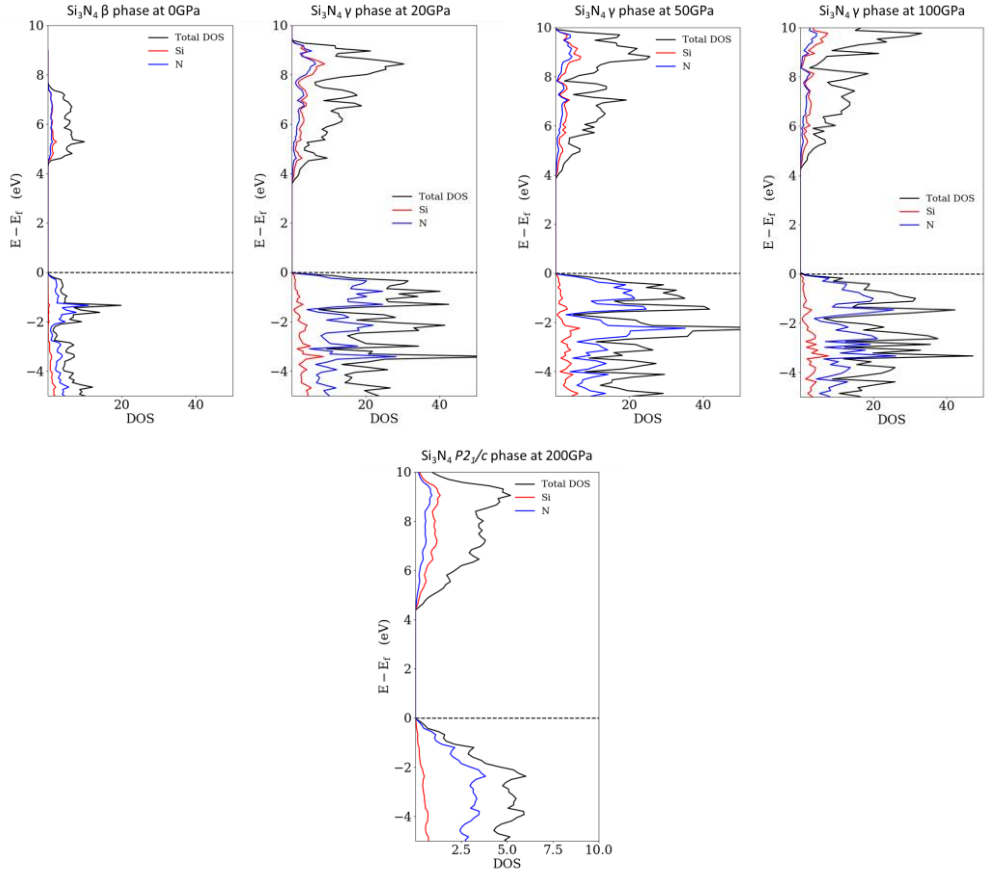
- SiN_6



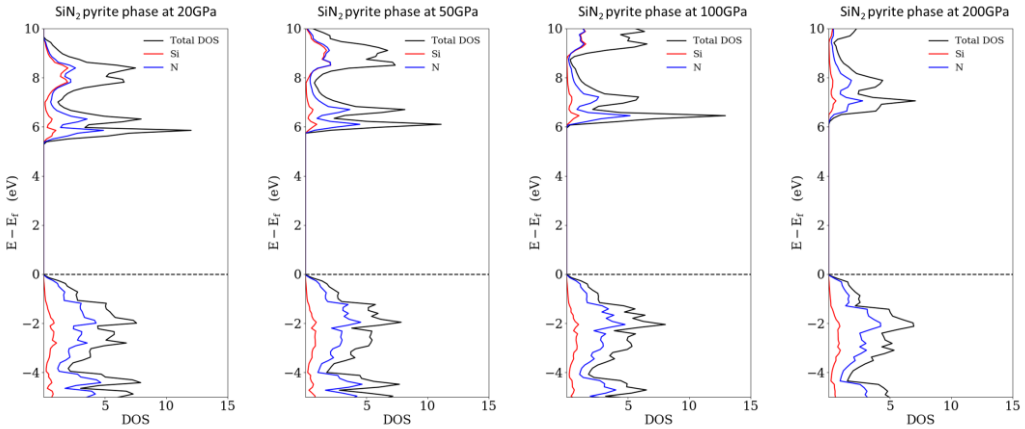
A.6.4 Propriétés électroniques

Densités d'états électroniques des phases Si_xN_y au niveau PAW-GGA-PBE.

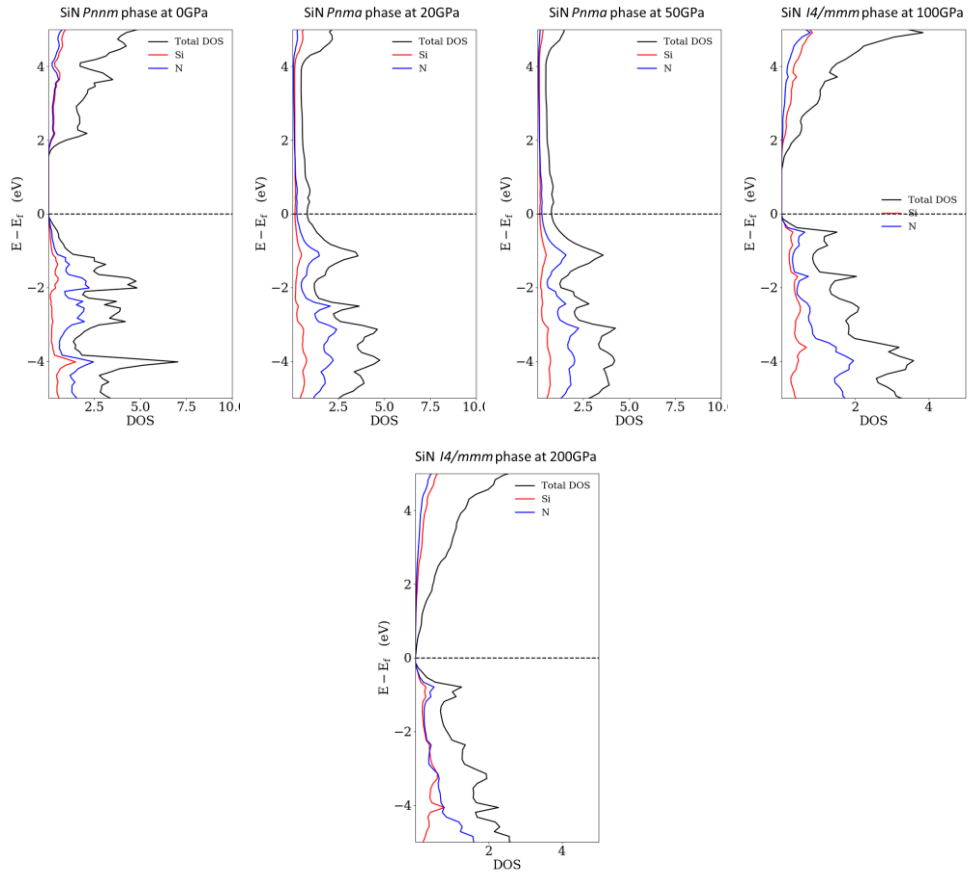
- **Si_3N_4**



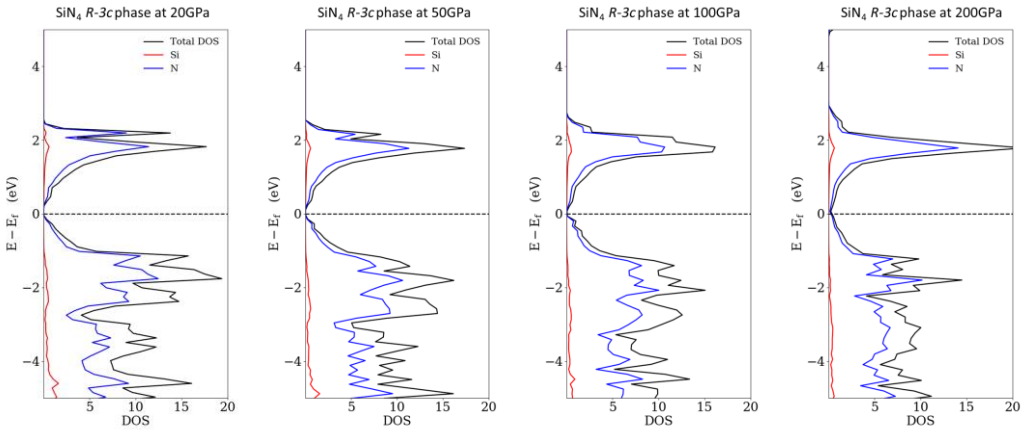
- **SiN_2**



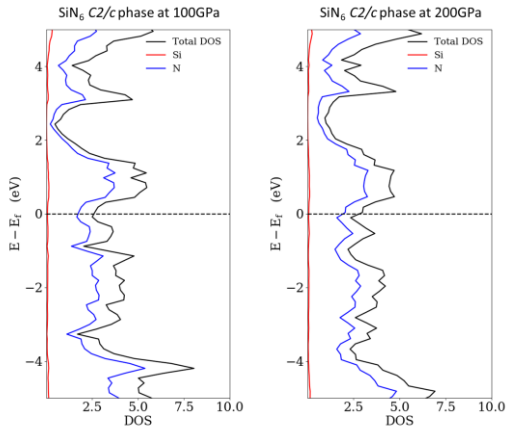
- **SiN**


SiN *Pnnm* phase at 0GPa
SiN *Pnma* phase at 20GPa
SiN *Pnma* phase at 50GPa
SiN *I4/mmm* phase at 100GPa
SiN *I4/mmm* phase at 200GPa
Total DOS
Si
N
E − E_f (eV)
DOS

- **SiN_4**


SiN4 *R-3c* phase at 20GPa
SiN4 *R-3c* phase at 50GPa
SiN4 *R-3c* phase at 100GPa
SiN4 *R-3c* phase at 200GPa
Total DOS
Si
N
E − E_f (eV)
DOS

- **SiN_6**



A.6.5 Calculs AIMD

Les simulations de dynamique moléculaire *ab initio* sont réalisées à pression atmosphérique.

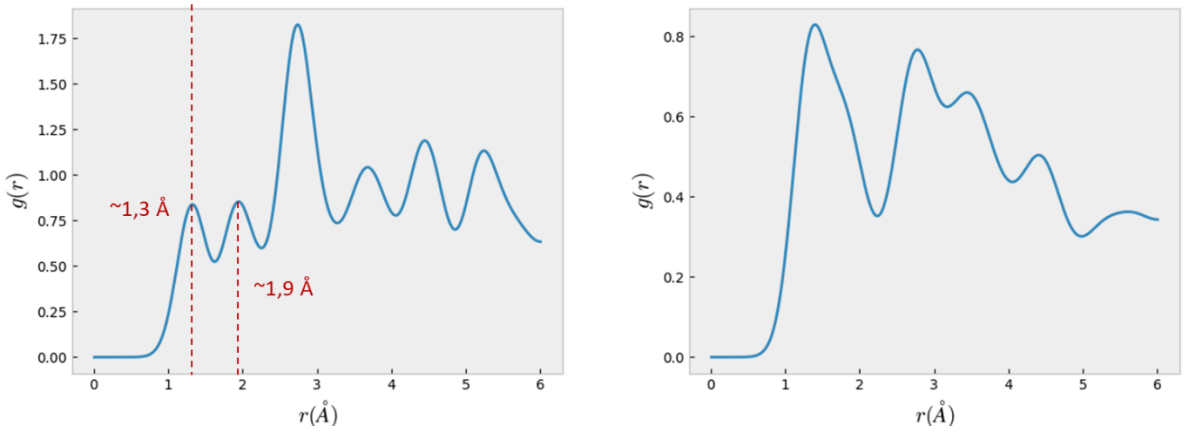


Figure A6.1 Courbes RDF de la phase SiN_4 *R*-3*c* avant (à gauche) et après (à droite) simulation AIMD à 1 000 K pendant 10 ps.

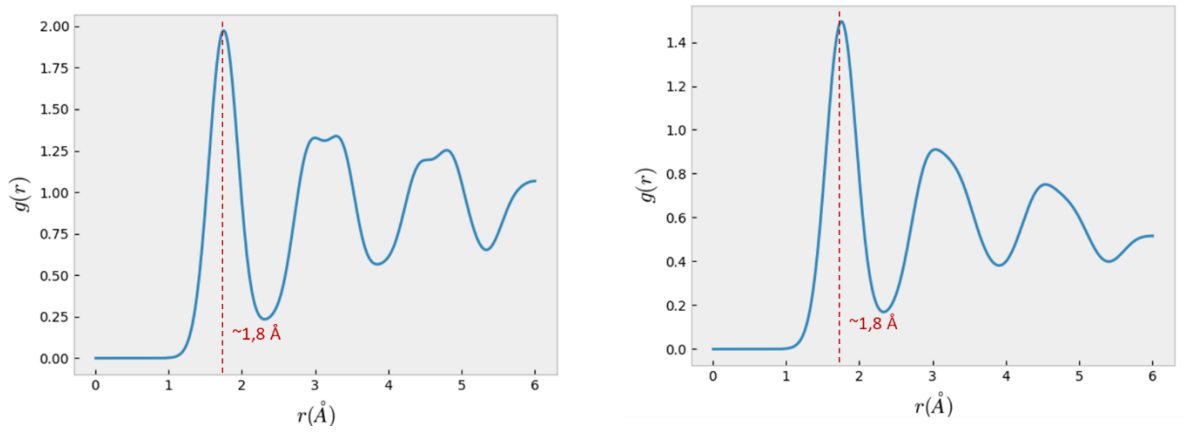


Figure A6.2 Courbes RDF de la phase SiN *Pnnm* avant (à gauche) et après (à droite) simulation AIMD à 1 000 K pendant 10 ps.

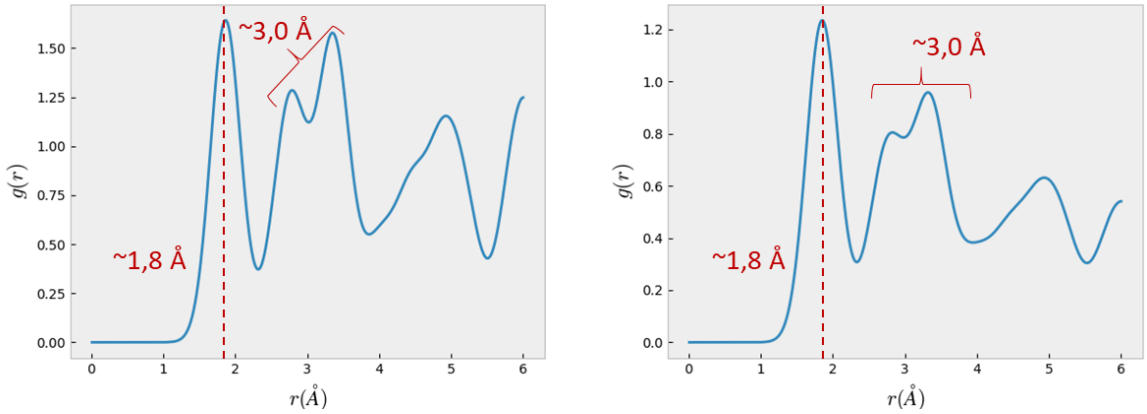


Figure A6.3 Courbes RDF de la phase SiN *Pnma* avant (à gauche) et après (à droite) simulation AIMD à 1 000 K pendant 10 ps.

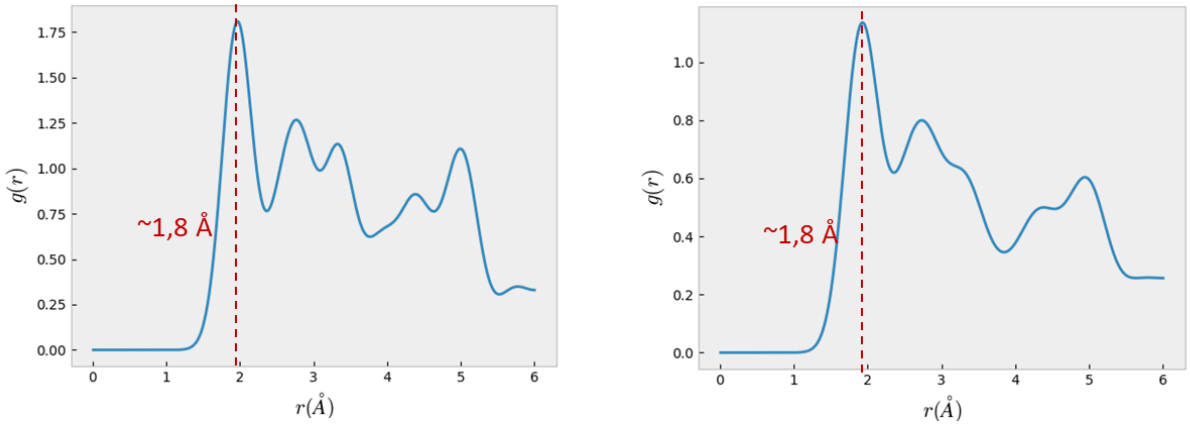


Figure A6.4 Courbes RDF de la phase SiN *I*4/*mmm* avant (à gauche) et après (à droite) simulation AIMD à 1 000 K pendant 10 ps.

Annexe A.7 Systèmes Bi_xN_y

A.7.1 BiN_2 : comparaison des fonctionnelles PBE et SCAN

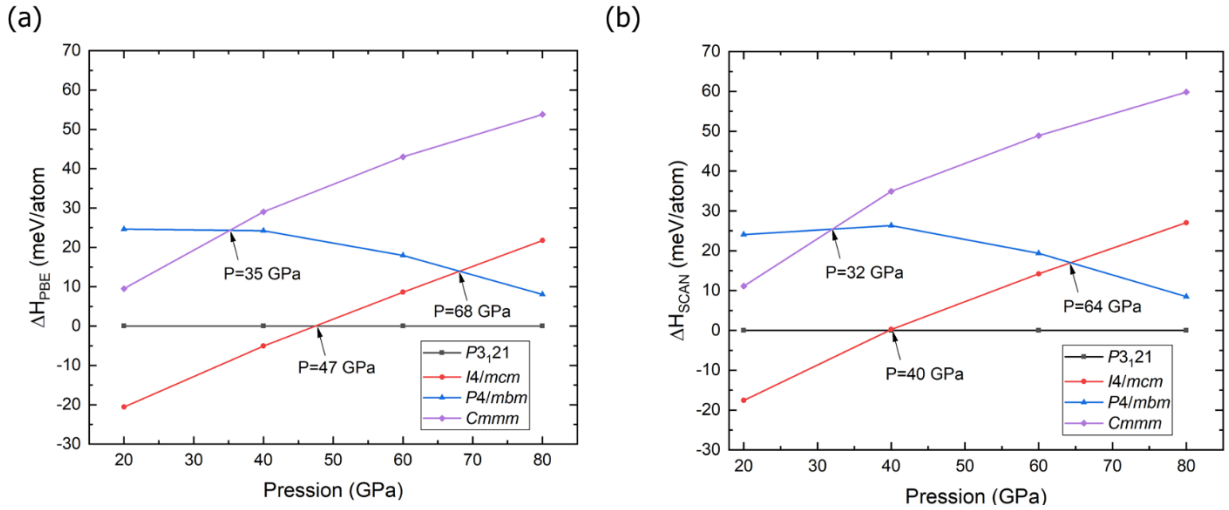


Figure A7.1 Courbes HP des phase BiN_2 calculées au niveau (a) PBE et (b) SCAN.

A.7.2 Paramètres structuraux

Tableau A7.1 Paramètres structuraux des composés Bi_xN_y prédits (distances en Å, angles en °, pression en GPa) au niveau PBE.

Phase	P	Z	Paramètres de maille	Coordonnées atomiques
BiN *Pbcn* (GE 60)	0	16	a=5,490, b=11,048, c=10,211 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (-0,258 ; -0,007 ; -0,388) (-0,251 ; 0,242 ; -0,124) N (-0,143 ; 0,200 ; -0,418) (0,345 ; 0,047 ; -0,391)
	20		a=5,138, b=9,744, c=9,604 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (-0,240 ; -0,006 ; -0,377) (-0,276 ; 0,253 ; -0,130) N (-0,150 ; 0,244 ; -0,340) (0,335 ; 0,021 ; -0,377)
	40		a=4,973, b=9,443, c=9,331 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (-0,232 ; -0,008 ; -0,377) (-0,281 ; 0,255 ; -0,132) N (-0,153 ; 0,226 ; -0,395) (0,334 ; 0,018 ; -0,376)
	60		a=4,861, b=9,241, c=9,129 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (-0,228 ; -0,010 ; -0,377) (-0,284 ; 0,255 ; -0,133) N (-0,154 ; 0,227 ; -0,394) (0,335 ; 0,016 ; -0,376)
	80		a=4,774, b=9,087, c=8,968 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (0,277 ; -0,011 ; -0,377) (0,214 ; 0,257 ; -0,133) N (0,345 ; 0,227 ; -0,393) (-0,164 ; 0,016 ; -0,376)
BiN *Pnma* (GE 62) *métastable*	0	4	a=7,971, b=3,580, c=5,312 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (-0,364 ; 0,250 ; 0,224) N (-0,306 : 0,250 ; -0,363)
	20		a=6,858, b=3,439, c=5,096 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (-0,114 ; 0,250 ; 0,278) N (-0,165 : 0,250 ; -0,151)
	40		a=6,602, b=3,354, c=4,952 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (0,391 ; 0,250 ; 0,282) N 0,340 ; 0,250 ; -0,152)
	60		a=6,430, b=3,297, c=4,843 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (-0,106 ; 0,250 ; -0,215) N (-0,159 ; 0,250 ; 0,347)
	80		a=6,291, b=3,257, c=4,757 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (0,104 ; 0,250 ; -0,287) N (0,158 ; 0,250 ; 0,153)

BiN ***P*4/*nmm*** **(GE 129)**	20	2	a=3,381, b=3,381, c=5,271 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (0,250 ; 0,250 ; -0,251) N (0,250 ; 0,250 ; 0,333)
	40		a=3,282, b=3,282, c=5,086 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (0,250 ; 0,250 ; 0,241) N (0,250 ; 0,250 ; -0,333)
	60		a=3,202, b=3,202, c=4,984 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (0,250 ; 0,250 ; 0,235) N (0,250 ; 0,250 ; -0,335)
	80		a=3,129, b=3,129, c=4,930 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (0,250 ; 0,250 ; -0,231) N (0,250 ; 0,250 ; 0,34)
	100		a=3,081, b=3,081, c=4,876 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (0,250 ; 0,250 ; -0,228) N (0,250 ; 0,250 ; 10,342)
BiN_2 ***P*$3_1$21** **(GE152)**	20	3	a=4,569, b=4,569, c=5,768 α=90,0, β=90,0, γ=120,0	Bi (0,346 ; 0,000 ; 0,833) N (-0,129 ; 0,237 ; -0,399)
	40		a=4,518, b=4,518, c=5,583 α=90,0, β=90,0, γ=120,0	Bi (0,346 ; 0,000 ; 0,833) N (-0,134 ; 0,236 ; -0,402)
	60		a=4,421, b=4,421, c=5,457 α=90,0, β=90,0, γ=120,0	Bi (0,346 ; 0,000 ; 0,833) N (-0,136 ; 0,236 ; -0,404)
	80		a=4,346, b=4,346, c=5,363 α=90,0, β=90,0, γ=120,0	Bi (0,346 ; 0,000 ; 0,833) N (-0,138 ; 0,235 ; -0,406)
BiN_2 ***I*4/*mcm*** **(GE 140)**	20	4	a=4,844, b=4,844, c=6,229 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (0,000 ; 0,000 ; 0,250) N (0,407 ; 0,907 : 0,000)
	40		a=4,690, b=4,690, c=6,045 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (0,000 ; 0,000 ; 0,250) N (0,403 ; 0,903 : 0,000)
	60		a=4,588, b=4,588, c=5,913 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (0,000 ; 0,000 ; 0,250) N (0,401 ; 0,901 : 0,000)
	80		a=4,509, b=4,509, c=5,814 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (0,000 ; 0,000 ; 0,250) N (0,399 ; 0,899 : 0,000)
BiN_3 ***Immm*** **(GE 71)**	20	4	a=3,813, b=7,523, c=6,322 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (0,000 ; 0,285 ; 0,500) N (0,000 ; 0,082 ; -0,211) (0,000 ; -0,421 ; 0,000)
	40		a=3,727, b=7,312, c=5,990 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (0,000 ; 0,291 ; 0,500) N (0,000 ; 0,085 ; -0,214) (0,000 ; -0,419 ; 0,000)
	60		a=3,675, b=7,179, c=5,747 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (0,000 ; 0,296 ; 0,500) N (0,000 ; 0,086 ; -0,216) (0,000 ; -0,418 ; 0,000)
	80		a=3,648, b=7,085, c=5,537 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (0,000 ; 0,298 ; 0,500) N (0,000 ; 0,087 ; -0,217) (0,000 ; -0,417 ; 0,000)
BiN_6 ***R*-3*c*** **(GE 167)**	20	6	a=7,082, b=7,082, c=10,103 α=90,0, β=90,0, γ=120,0	Bi (0,000 ; 0,000 ; 0,000) N (-0,197 ; -0,256 ; 0,294)
	40		a=6,790, b=6,790, c=9,698 α=90,0, β=90,0, γ=120,0	Bi (0,000 ; 0,000 ; 0,000) N (0,474 ; 0,078 ; 0,129)
	60		a=6,600, b=6,600, c=9,450 α=90,0, β=90,0, γ=120,0	Bi (0,000 ; 0,000 ; 0,000) N (-0,189 ; 0,-0,255 ; 0,296)
	80		a=6,456, b=6,456, c=9,272 α=90,0, β=90,0, γ=120,0	Bi (0,000 ; 0,000 ; 0,000) N (-0,188 ; 0,-0,254 ; 0,297)
BiN_6 ***P*-1** **(GE 2)** ***métastable***	80	2	a= 4,993, b= 6,032, c= 3,680 α= 88,9, β= 83,1, γ= 76,4	Bi (-0,223 ; 0,234 ; -0,220) N (-0,211 ; 0,045 ; 0,277) (-0,141 ; -0,309 ; -0,024) (-0,319 ; -0,408 ; -0,480) (-0,450 ; -0,004 ; 0,331) (0,138 ; 0,308 ; 0,369) (-0,312 ; -0,416 ; 0,155)
BiN_8 ***P*-1** **(SG2)**	0	1	a=4,806, b=4,779, c=5,254 α=74,9, β=70,3, γ=89,2	Bi (0,500 ; 0,500 ; 0,500) N (0,145 ; -0,478 ; -0,023) (-0,217 ; 0,321 ; -0,122) (-0,102 ; 0,066 ; -0,424) (-0,006 ; -0,205 ; 0,283)
	20		a=5,181, b=4,095, c=4,535 α=95,2, β=108,9, γ=110,4	Bi (0,500 ; 0,500 ; 0,500) N (0,039 ; -0,463 ; 0,157) (0,094 ; 0,285 ; -0,264) (0,419 ; 0,041 ; -0,127) (-0,248 ; -0,167 ; 0,040)
	40		a=5,098, b=3,878, c=4,440	Bi (0,500 ; 0,000 ; 0,500)

			α=95,6, β=113,8, γ=67,8	N (0,046 ; 0,495 ; 0,161) (0,840 ; 0,195 ; -0,278) (0,419 ; -0,382 ; -0,134) (-0,238 ; 0,082 ; 0,054)
	60		a=4,903, b=3,736, c=4,399 α=95,7, β=114,9, γ=69,9	Bi (0,500 ; 0,000 ; 0,500) N (0,053 ; 0,493 ; 0,163) (0,076 ; 0,199 ; -0,287) (0,419 ; -0,383 ; -0,138) (-0,233 ; 0,082 ; 0,062)
	80		a=4,762, b=3,632, c=4,367 α=95,7, β=115,6, γ=71,6	Bi (0,500 ; 0,000 ; 0,500) N (0,057 ; 0,491 ; 0,164) (0,069 ; 0,203 ; -0,293) (0,419 ; -0,384 ; -0,140) (-0,229 ; 0,082 ; 0,067)

Tableau A7.2 Paramètres structuraux des phases Bi à différentes pressions (distances en Å, angles en °, pression en GPa) au niveau PBE.

Phase	**Groupe d'espace**	**P**	**Paramètres de maille**	**Coordonnées atomiques**
Bi	*R*-3*m* (GE 166)	0	a=4,588, b=4,588, c=12,106 α=90,0, β=90,0, γ=120,0	Bi (0,000, 0,000, -0,266)
Bi	*Im*-3*m* (GE 229)	20	a=3,690, b=3,690, c=3,690 α=90,0, β=90,0, γ=90,0	Bi (0,000, 0,000, 0,000)

A.7.3 Énergies

Tableau A7.3 Enthalpies calculées des phases Bi_xN_y à différentes pressions au niveau PBE.

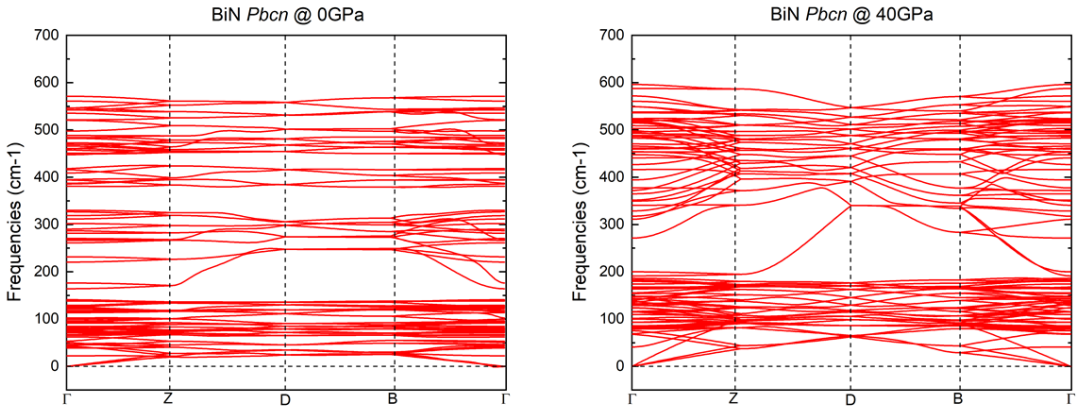
Phase	Groupe d'espace	P (GPa)	Enthalpie (eV/atome)	Enthalpie de formation (eV/atome)	ZPE (eV/atome)
BiN	*Pbcn* (GE 60)	0	-5,484	0,621	0,046
		20	-3,433	0,028	0,031
		40	-1,646	-0,253	0,053
		60	0,006	-0,432	0,058
		80	1,563	-0,478	0,062
BiN	*Pnma* (GE 62) *métastable*	0	-5,475	0,630	0,045
		20	-3,431	0,025	0,047
		40	-1,644	-0,257	0,051
		60	0,008	-0,425	0,056
		80	1,568	-0,472	0,061
BiN	*P*4/*nmm* (GE 129))	20	-3,410	0,041	0,041
		40	-1,622	-0,234	0,048
		60	0,025	-0,409	0,054
		80	1,573	-0,409	0,059
		100	4,460	-0,595	0,062
BiN_2	$P3_121$ (GE 152)	20	-4,448	0,064	0,067
		40	-3,018	-0,281	0,075
		60	-1,695	-0,494	0,081
		80	-0,448	-0,556	0,086
BiN_2	*I*4/*mcm* (GE 140)	20	-4,467	0,043	0,065
		40	-3,019	-0,286	0,073
		60	-1,682	-0,486	0,079
		80	-0,420	-0,534	0,084
BiN_3	*Immm* (GE 71)	20	-5,082	-0,043	0,085
		40	-3,744	-0,333	0,092
		60	-2,519	-0,501	0,093
		80	-1,371	-0,513	0,103
BiN_6	*R*-3*c* (GE 167)	40	-4,516	-0,237	0,104
		60	-3,414	-0,345	0,111
		80	-2,389	-0,289	0,116
BiN_6	*P*-1 (GE 2) *métastable*	80	-2,423	-0,324	0,075
BiN_8	*P*-1 (GE 2)	0	-7,015	0,82	0,108
		20	-5,757	0,162	0,119
		40	-4,672	-0,136	0,124
		60	-3,684	-0,304	0,129
		80	-2,762	-0,295	0,135

Tableau A7.4 Enthalpies calculées des phases Bi à différentes pressions.

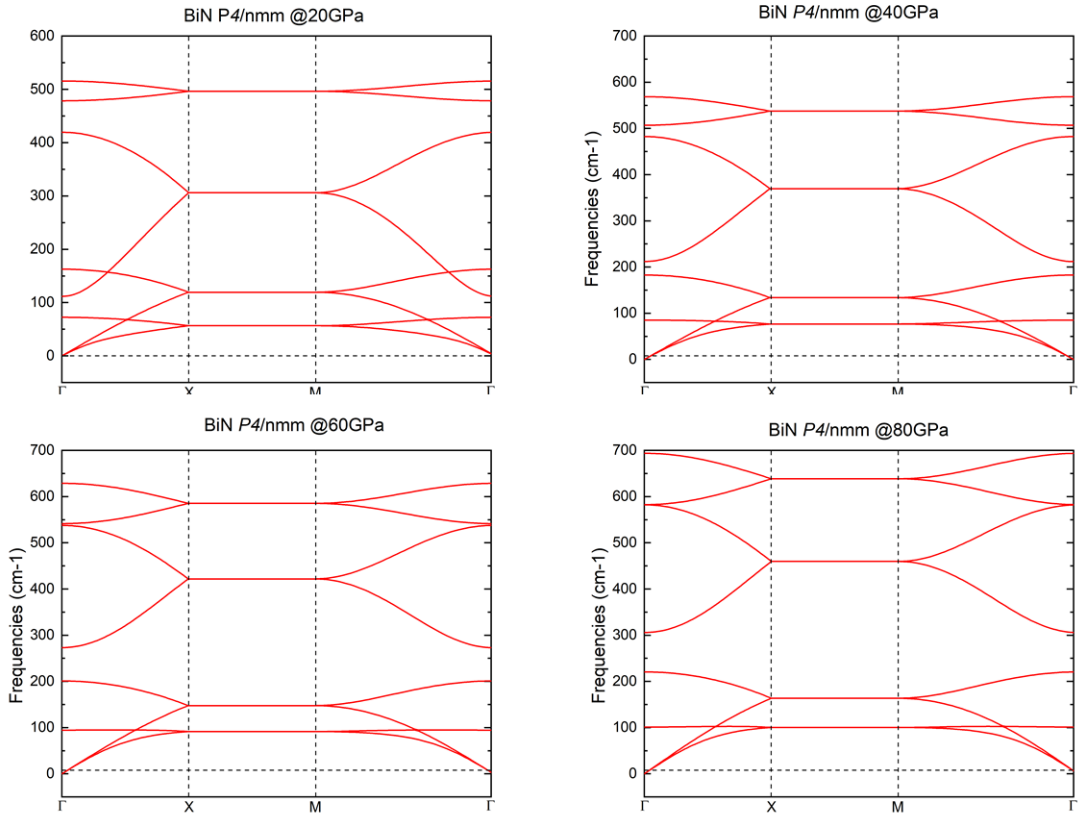
Phase	**Groupe d'espace**	**P**	**Enthalpie (eV/atome)**
Bi	*R*-3*m* (GE 166)	0	-3,879
Bi	*Im*-3*m* (GE 229)	20	-0,288

A.7.4 Courbes de dispersion des phonons

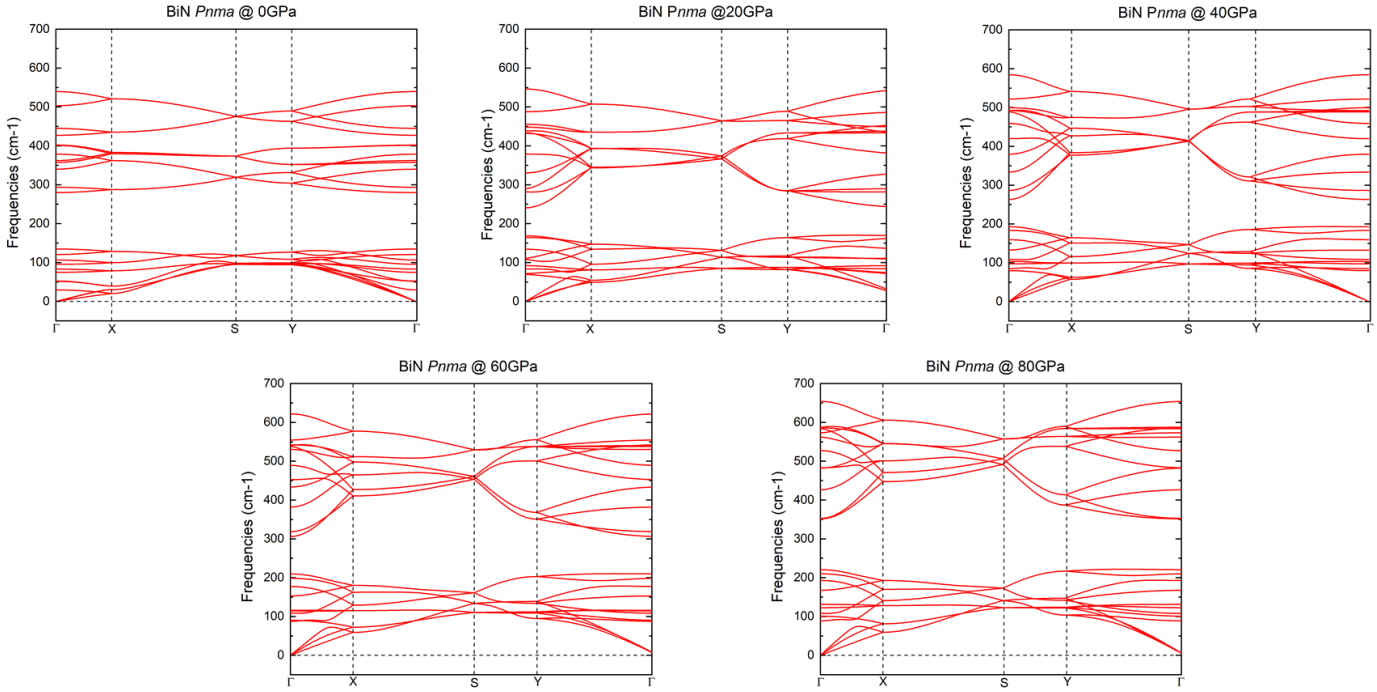
- **BiN *Pbcn***



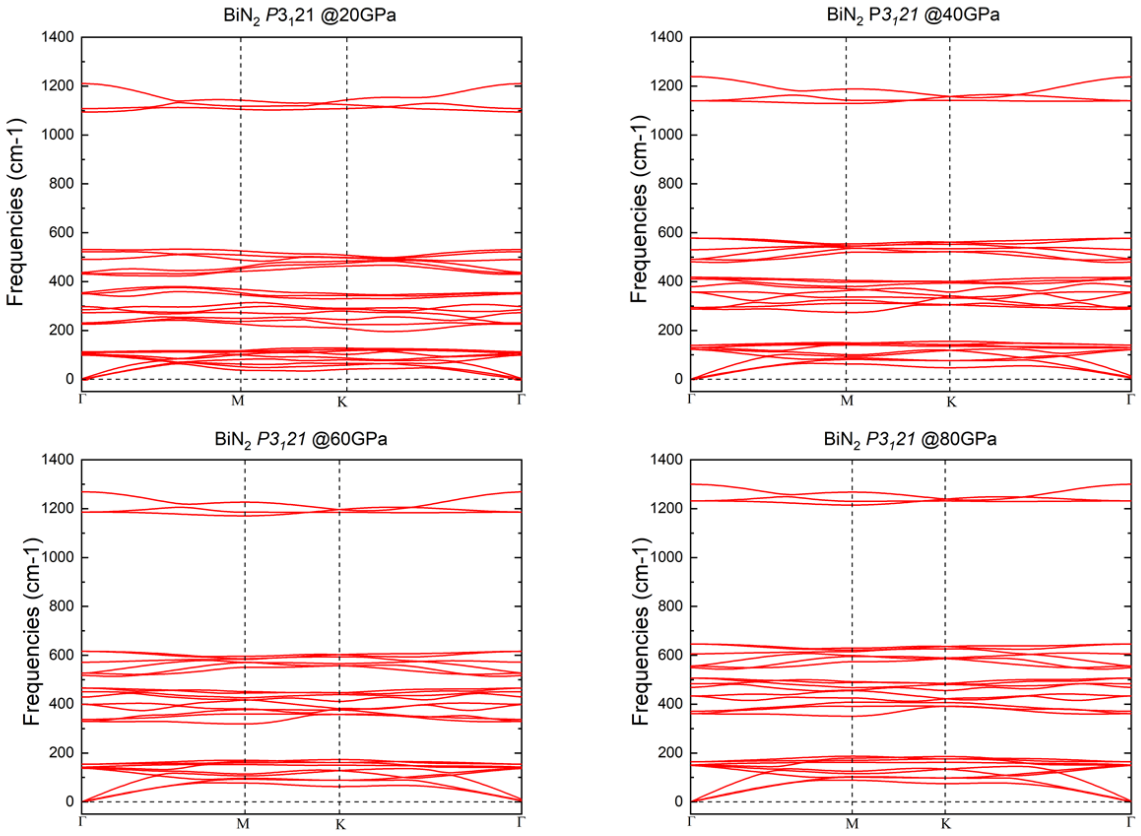
- **BiN *P4/nmm***


BiN P4/nmm @20GPa
BiN P4/nmm @40GPa
BiN P4/nmm @60GPa
BiN P4/nmm @80GPa
Frequencies (cm-1)
Γ
X
M
Γ

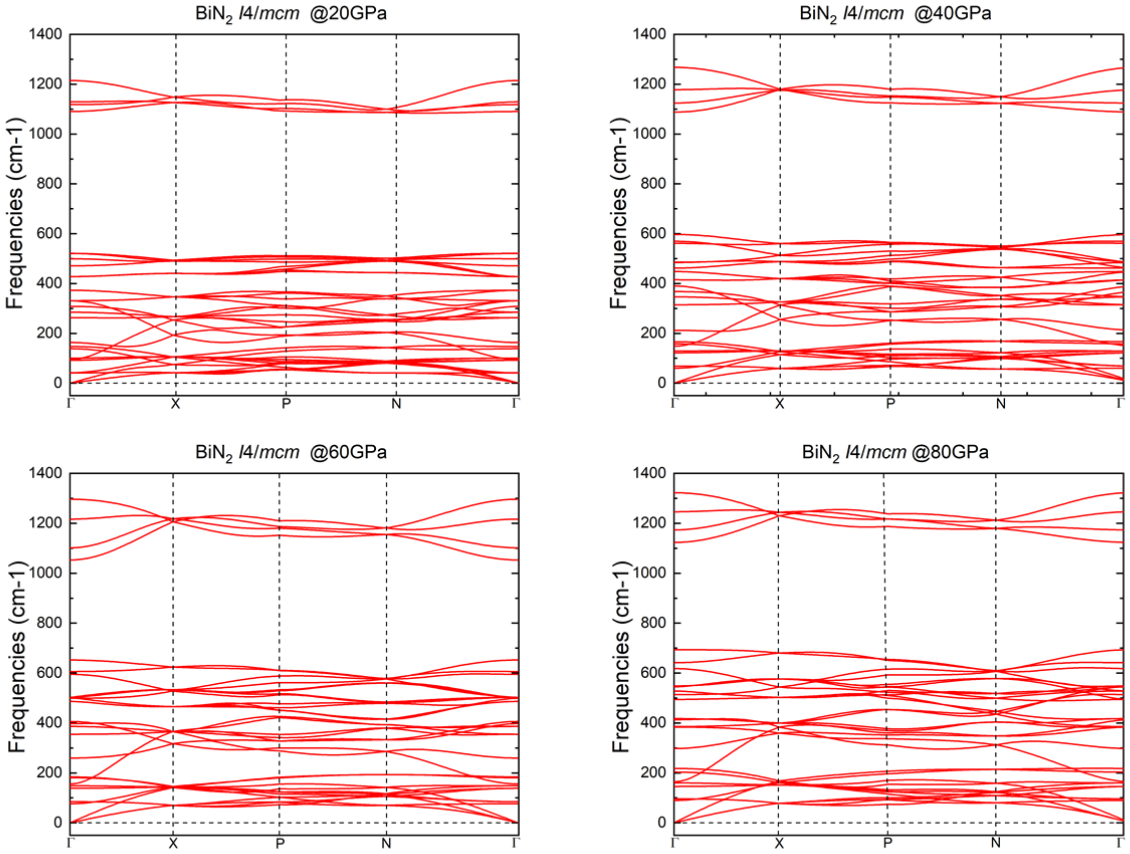
- **BiN *Pnma***


BiN *Pnma* @ 0GPa
BiN P*nma* @20GPa
BiN P*nma* @ 40GPa
BiN *Pnma* @ 60GPa
BiN *Pnma* @ 80GPa
Frequencies (cm-1)
0
100
200
300
400
500
600
700
Γ
X
S
Y
Γ

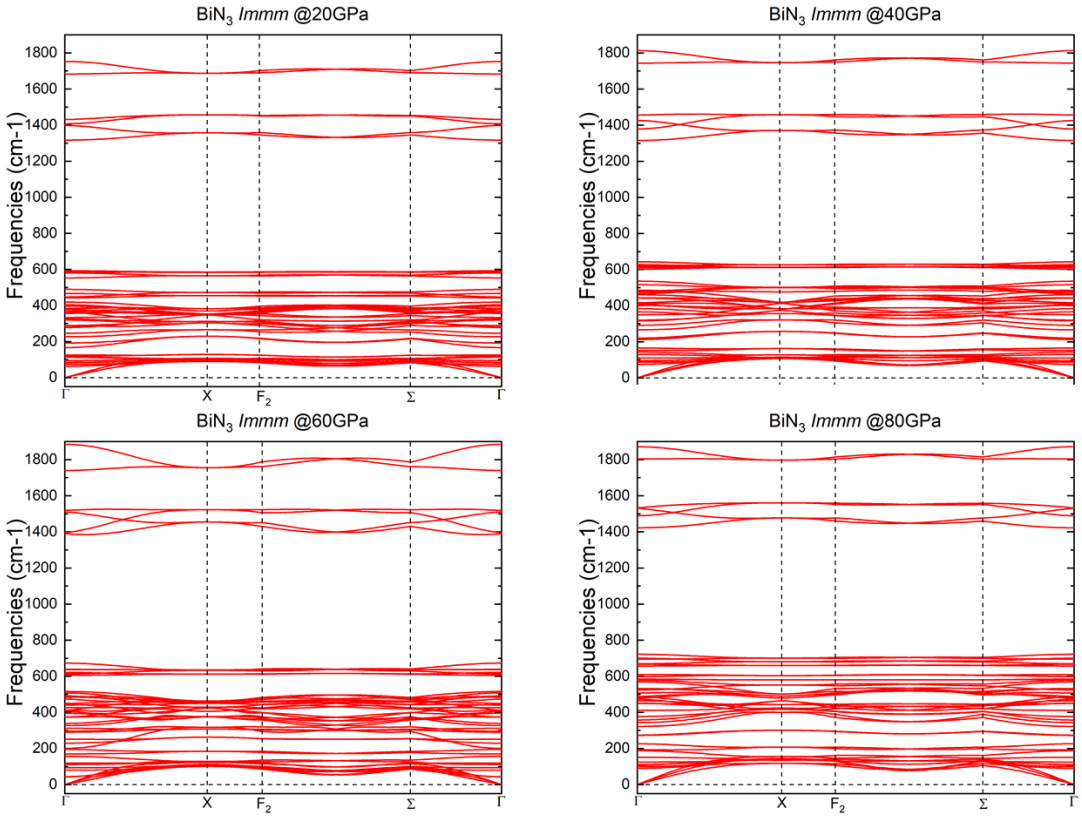
- **BiN_2 $P3_121$**


BiN2 P3121 @20GPa
BiN2 P3121 @40GPa
BiN2 P3121 @60GPa
BiN2 P3121 @80GPa
Frequencies (cm-1)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
Γ
M
K
Γ

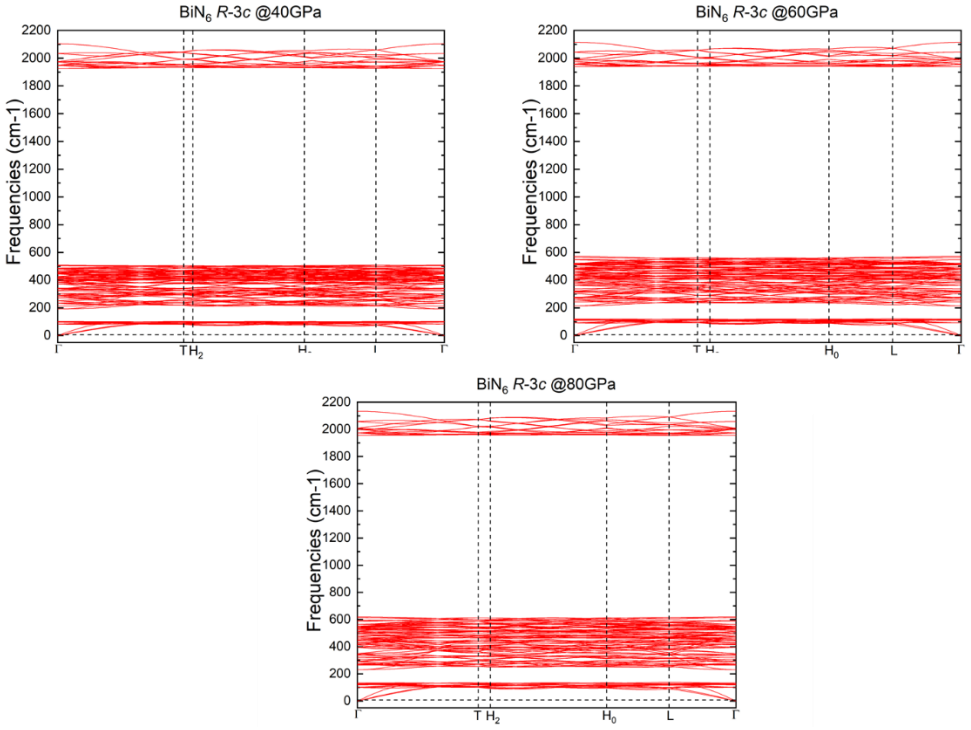
- **BiN_2 *I4/mcm***


BiN2 I4/mcm @20GPa
BiN2 I4/mcm @40GPa
BiN2 I4/mcm @60GPa
BiN2 I4/mcm @80GPa
Frequencies (cm-1)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
Γ
X
P
N
Γ

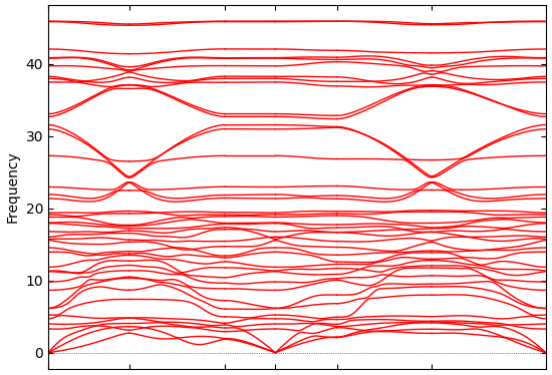
- **BiN_3 *Immm***


BiN3 Immm @20GPa
BiN3 Immm @40GPa
BiN3 Immm @60GPa
BiN3 Immm @80GPa
Frequencies (cm-1)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
Γ
X
F2
Σ
Γ

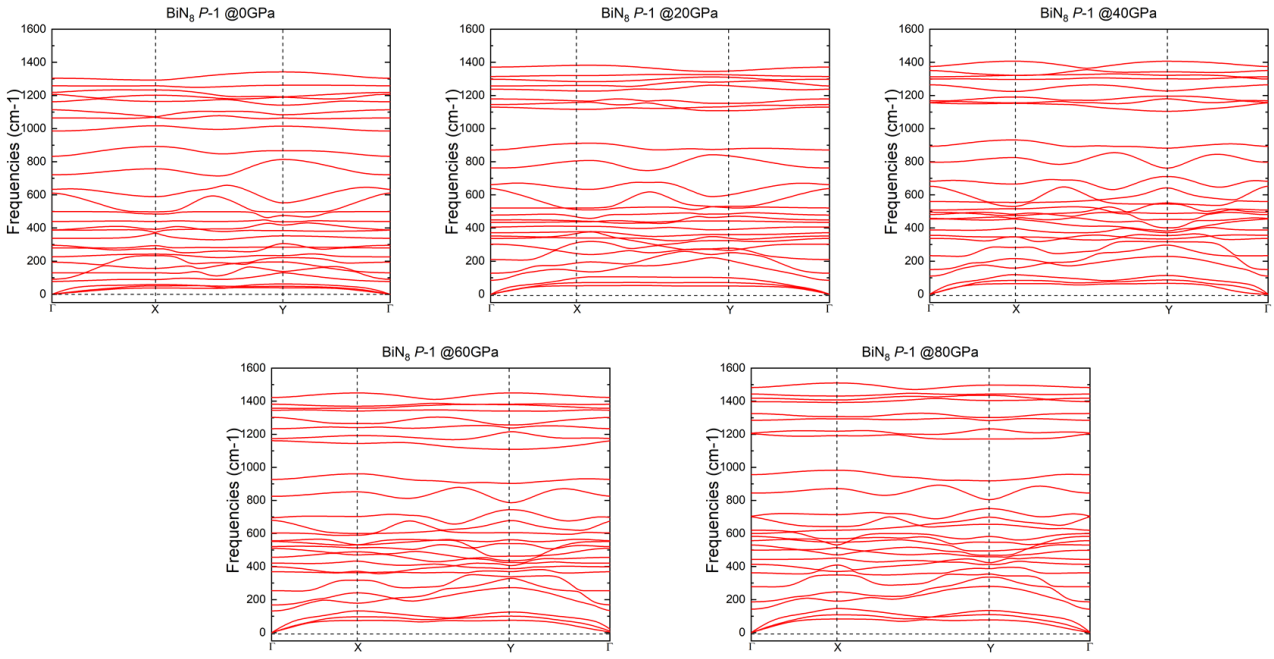
- **BiN_6 *R*-3*c***



- **BiN_6 *P*-1**



- **BiN_8 *P*-1**



A.7.5 Propriétés électroniques

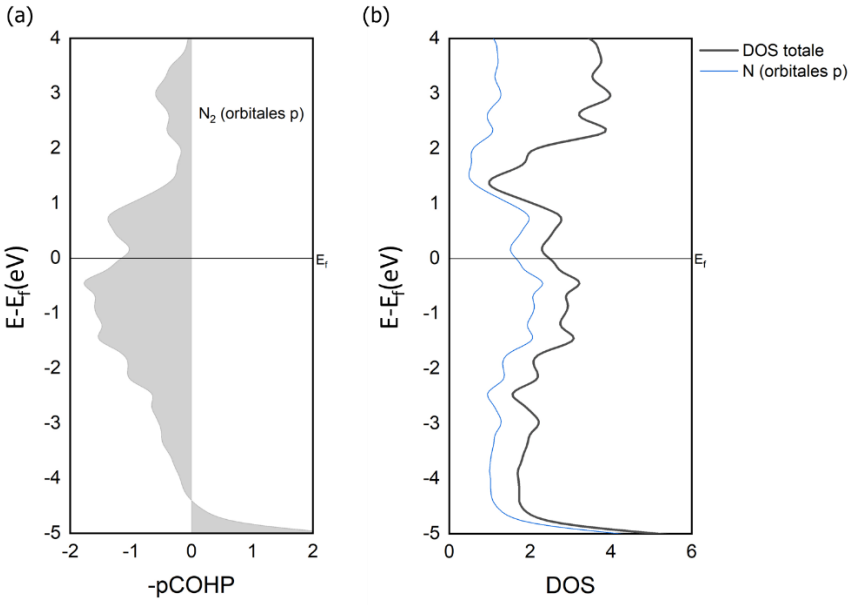


Figure A7.2 Projections des (a) COHP et (b) DOS de la phase BiN_2 $P3_121$ à 40 GPa.

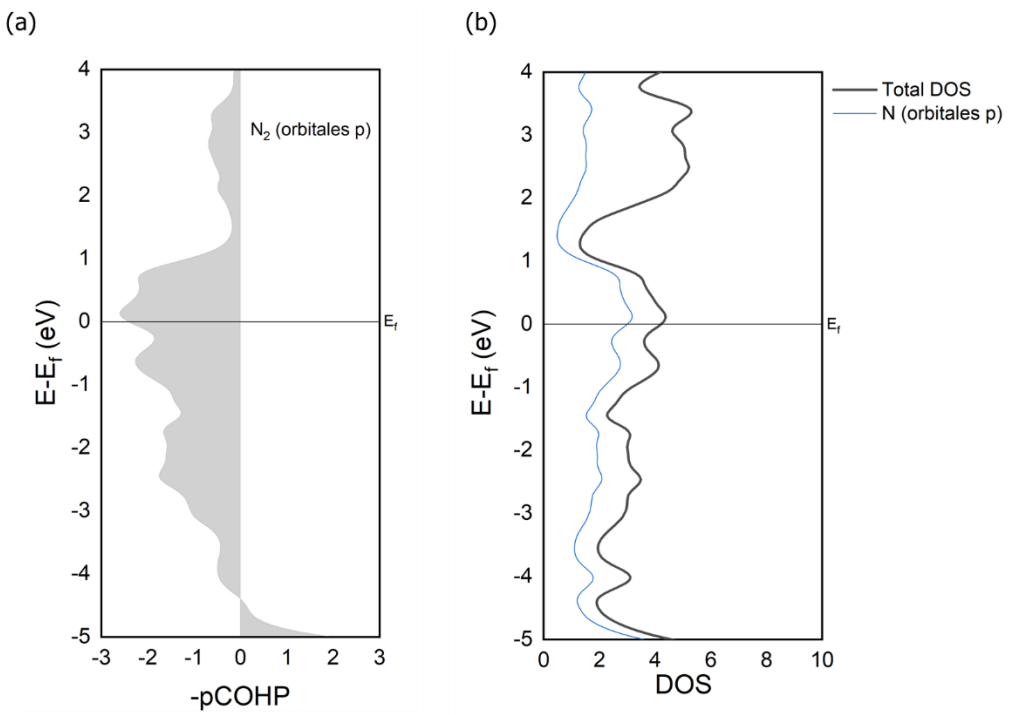


Figure A7.3 Projections des (a) COHP et (b) DOS de la phase BiN_2 *I*4/*mcm* à 40 GPa.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) Li, W.-K.; Zhou, G.-D.; Mak, T. *Advanced Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, USA.; 2008.

(2) Cottrell, T. L. *The Strengths of Chemical Bonds*, First Edition.; Academic Press: New York, 1954.

(3) Singh, R. P.; Verma, R. D.; Meshri, D. T.; Shreeve, J. M. Energetic Nitrogen-Rich Salts and Ionic Liquids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (22), 3584–3601.

(4) Tore, B. *Green Energetic Materials | Wiley Online Books*; 2014.

(5) Klapötke, T. *High Energy Density Materials*; Structure and Bonding; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2007.

(6) Dubrovinsky, L.; Dubrovinskaia, N.; Prakapenka, V. B.; Abakumov, A. M. Implementation of Micro-Ball Nanodiamond Anvils for High-Pressure Studies above 6 Mbar. *Nat. Commun.* **2012**, *3* (1), 1163.

(7) Zhang, W.; Oganov, A. R.; Goncharov, A. F.; Zhu, Q.; Boulfelfel, S. E.; Lyakhov, A. O.; Stavrou, E.; Somayazulu, M.; Prakapenka, V. B.; Konopkova, Z. Unexpected Stable Stoichiometries of Sodium Chlorides. *Science* **2013**, *342* (6165), 1502–1505.

(8) Eremets, M. I.; Gavriliuk, A. G.; Trojan, I. A.; Dzivenko, D. A.; Boehler, R. Single-Bonded Cubic Form of Nitrogen. *Nat. Mater.* **2004**, *3* (8), 558–563.

(9) Mailhiot, C.; Yang, L. H.; McMahan, A. K. Polymeric Nitrogen. *Phys. Rev. B* **1992**, *46* (22), 14419–14435.

(10) Laniel, D.; Geneste, G.; Weck, G.; Mezouar, M.; Loubeyre, P. Hexagonal Layered Polymeric Nitrogen Phase Synthesized near 250 GPa. *Phys. Rev. Lett.* **2019**, *122* (6), 066001.

(11) Greschner, M. J.; Zhang, M.; Majumdar, A.; Liu, H.; Peng, F.; Tse, J. S.; Yao, Y. A New Allotrope of Nitrogen as High-Energy Density Material. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (18), 2920–2925.

(12) Wang, X.; Wang, Y.; Miao, M.; Zhong, X.; Lv, J.; Cui, T.; Li, J.; Chen, L.; Pickard, C. J.; Ma, Y. Cagelike Diamondoid Nitrogen at High Pressures. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109* (17), 175502.

(13) Gregoryanz, E.; Goncharov, A. F.; Sanloup, C.; Somayazulu, M.; Mao, H.; Hemley, R. J. High P-T Transformations of Nitrogen to 170 GPa. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126* (18), 184505.

(14) Pickard, C. J.; Needs, R. J. High-Pressure Phases of Nitrogen. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102* (12), 125702.

(15) Zahariev, F.; Hooper, J.; Alavi, S.; Zhang, F.; Woo, T. K. Low-Pressure Metastable Phase of Single-Bonded Polymeric Nitrogen from a Helical Structure Motif and First-Principles Calculations. *Phys. Rev. B* **2007**, *75* (14), 140101.

(16) Ma, Y.; Oganov, A. R.; Li, Z.; Xie, Y.; Kotakoski, J. Novel High Pressure Structures of Polymeric Nitrogen. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102* (6), 065501.

(17) Moxnes, J. F. The Crystal Density of Nitrogen Cubane and Other Polynitrogen Species. *J. Mol. Model.* **2017**, *23* (10), 284.

(18) Cromer, D. T.; Mills, R. L.; Schiferi, D.; Schwalbe, L. A. The Structure of N_2 at 49 Kbar and 299 K. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1981**, *37* (1), 8–11.

(19) Katzke, H.; Tolédano, P. Theoretical Description of Pressure- and Temperature-Induced Structural Phase Transition Mechanisms of Nitrogen. *Phys. Rev. B* **2008**, *78* (6), 064103.

(20) Manaa, M. R. Toward New Energy-Rich Molecular Systems: From N_{10} to N_{60}. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *331* (2–4), 262–268.

(21) Liu, S.; Zhao, L.; Yao, M.; Miao, M.; Liu, B. Novel All-Nitrogen Molecular Crystals of Aromatic N_{10}. *Adv. Sci.* **2020**, *7* (10), 1902320.

(22) Shen, Y.; Oganov, A. R.; Qian, G.; Zhang, J.; Dong, H.; Zhu, Q.; Zhou, Z. Novel Lithium-Nitrogen Compounds at Ambient and High Pressures. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (1), 14204.

(23) Huang, B.; Frapper, G. Barium–Nitrogen Phases Under Pressure: Emergence of Structural Diversity and Nitrogen-Rich Compounds. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (21), 7623–7636.

(24) Yu, S.; Huang, B.; Zeng, Q.; Oganov, A. R.; Zhang, L.; Frapper, G. Emergence of Novel Polynitrogen Molecule-like Species, Covalent Chains, and Layers in Magnesium–Nitrogen Mg_xN_y Phases under High Pressure. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (21), 11037–11046.

(25) Wu, L.; Tian, R.; Wan, B.; Liu, H.; Gong, N.; Chen, P.; Shen, T.; Yao, Y.; Gou, H.; Gao, F. Prediction of Stable Iron Nitrides at Ambient and High Pressures with Progressive Formation of New Polynitrogen Species. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (23), 8476–8485.

(26) Yu, S.; Zeng, Q.; Oganov, A. R.; Frapper, G.; Zhang, L. Phase Stability, Chemical Bonding and Mechanical Properties of Titanium Nitrides: A First-Principles Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (17), 11763–11769.

(27) Zhang, Y.; Wu, L.; Wan, B.; Lin, Y.; Hu, Q.; Zhao, Y.; Gao, R.; Li, Z.; Zhang, J.; Gou, H. Diverse Ruthenium Nitrides Stabilized under Pressure: A Theoretical Prediction. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 33506.

(28) Yu, S.; Huang, B.; Jia, X.; Zeng, Q.; Oganov, A. R.; Zhang, L.; Frapper, G. Exploring the Real Ground-State Structures of Molybdenum Dinitride. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (20), 11060–11067.

(29) Yu, S.; Zeng, Q.; Oganov, A. R.; Frapper, G.; Huang, B.; Niu, H.; Zhang, L. First-Principles Study of Zr–N Crystalline Phases: Phase Stability, Electronic and Mechanical Properties. *RSC Adv.* **2017**, *7* (8), 4697–4703.

(30) Yang, G.; Chen, B. F. Predicted a Novel High-Pressure Superhard Boron Nitride Phase. *J. Alloys. Compd.* **2014**, *598*, 54–56.

(31) Liu, Z.; Liu, Y.; Li, D.; Wei, S.; Wu, G.; Tian, F.; Bao, K.; Duan, D.; Yu, H.; Liu, B.; Cui, T. Insights into Antibonding Induced Energy Density Enhancement and Exotic Electronic Properties for Germanium Nitrides at Modest Pressures. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (16), 10416–10423.

(32) Raza, Z.; Errea, I.; Oganov, A. R.; Saitta, A. M. Novel Superconducting Skutterudite-Type Phosphorus Nitride at High Pressure from First-Principles Calculations. *Sci. Rep.* **2015**, *4* (1), 5889.

(33) Li, D.; Tian, F.; Lv, Y.; Wei, S.; Duan, D.; Liu, B.; Cui, T. Stability of Sulfur Nitrides: A First-Principles Study. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (3), 1515–1520.

(34) Liu, Z.; Li, D.; Wei, S.; Wang, W.; Tian, F.; Bao, K.; Duan, D.; Yu, H.; Liu, B.; Cui, T. Bonding Properties of Aluminum Nitride at High Pressure. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (13), 7494–7500.

(35) Wang, S.; Ge, H.; Sun, S.; Zhang, J.; Liu, F.; Wen, X.; Yu, X.; Wang, L.; Zhang, Y.; Xu, H.; Neuefeind, J. C.; Qin, Z.; Chen, C.; Jin, C.; Li, Y.; He, D.; Zhao, Y. A New Molybdenum Nitride Catalyst with Rhombohedral MoS_2 Structure for Hydrogenation Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (14), 4815–4822.

(36) Portius, P.; Meijer, A. J. H. M.; Towrie, M.; Crozier, B. F.; Schiager, I. Picosecond Time-Resolved Infrared Spectroscopy of Rhodium and Iridium Azides. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (47), 17694–17702.

(37) Prasad, D. L. V. K.; Ashcroft, N. W.; Hoffmann, R. Evolving Structural Diversity and Metallicity in Compressed Lithium Azide. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (40), 20838–20846.

(38) Zhang, C.; Sun, C.; Hu, B.; Yu, C.; Lu, M. Synthesis and Characterization of the Pentazolate Anion Cyclo-N_5- in $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$. *Science* **2017**, *355* (6323), 374–376.

(39) Steele, B. A.; Stavrou, E.; Crowhurst, J. C.; Zaug, J. M.; Prakapenka, V. B.; Oleynik, I. I. High-Pressure Synthesis of a Pentazolate Salt. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (2), 735–741.

(40) Laniel, D.; Weck, G.; Gaiffe, G.; Garbarino, G.; Loubeyre, P. High-Pressure Synthesized Lithium Pentazolate Compound Metastable under Ambient Conditions. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (7), 1600–1604.

(41) Sun, C.; Zhang, C.; Jiang, C.; Yang, C.; Du, Y.; Zhao, Y.; Hu, B.; Zheng, Z.; Christe, K. O. Synthesis of AgN_5 and Its Extended 3D Energetic Framework. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 1269.

(42) Laniel, D.; Weck, G.; Loubeyre, P. Direct Reaction of Nitrogen and Lithium up to 75 GPa: Synthesis of the Li_3N, LiN, LiN_2 , and LiN_5 Compounds. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (17), 10685–10693.

(43) Laniel, D.; Winkler, B.; Koemets, E.; Fedotenko, T.; Bykov, M.; Bykova, E.; Dubrovinsky, L.; Dubrovinskaia, N. Synthesis of Magnesium-Nitrogen Salts of Polynitrogen Anions. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 4515.

(44) Bykov, M.; Bykova, E.; Chariton, S.; Prakapenka, V. B.; Batyrev, I. G.; Mahmood, M. F.; Goncharov, A. F. Stabilization of Pentazolate Anions in the High-Pressure Compounds Na_2N_5 and NaN_5 and in the Sodium Pentazolate Framework $NaN_5.N_2$. *Dalton Trans.* **2021**, *50* (21), 7229–7237.

(45) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6* (1), 15–50.

(46) Glass, C. W.; Oganov, A. R.; Hansen, N. USPEX—Evolutionary Crystal Structure Prediction. *Comput. Phys. Commun.* **2006**, *175* (11–12), 713–720.

(47) Lyakhov, A. O.; Oganov, A. R.; Valle, M. How to Predict Very Large and Complex Crystal Structures. *Comput. Phys. Commun.* **2010**, *181* (9), 1623–1632.

(48) Oganov, A. R.; Lyakhov, A. O.; Valle, M. How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works—and Why. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44* (3), 227–237.

(49) Oganov, A. R.; Glass, C. W. Crystal Structure Prediction Using *Ab Initio* Evolutionary Techniques: Principles and Applications. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124* (24), 244704.

(50) Wales, D. J. Energy Landscapes and Structure Prediction Using Basin-Hopping. In *Modern Methods of Crystal Structure Prediction*; John Wiley & Sons, Ltd; pp 29–54.

(51) Roy, S.; Goedecker, S.; Hellmann, V. Bell-Evans-Polanyi Principle for Molecular Dynamics Trajectories and Its Implications for Global Optimization. *Phys. Rev. E* **2008**, *77* (5), 056707.

(52) Pickard, C. J.; Needs, R. J. High-Pressure Phases of Silane. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (4), 045504.

(53) Pickard, C. J.; Needs, R. J. *Ab Initio* Random Structure Searching. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2011**, *23* (5), 053201.

(54) Pickard, C. J.; Needs, R. J. Highly Compressed Ammonia Forms an Ionic Crystal. *Nat. Mater.* **2008**, *7* (10), 775–779.

(55) Oganov, A. R.; Ono, S. Theoretical and Experimental Evidence for a Post-Perovskite Phase of $MgSiO_3$ in Earth's D" Layer. *Nature* **2004**, *430* (6998), 445–448.

(56) Martoňák, R.; Oganov, A. R.; Glass, C. W. Crystal Structure Prediction and Simulations of Structural Transformations: Metadynamics and Evolutionary Algorithms. *Phase Transitions* **2007**, *80* (4–5), 277–298.

(57) Goedecker, S. Minima Hopping: An Efficient Search Method for the Global Minimum of the Potential Energy Surface of Complex Molecular Systems. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120* (21), 9911–9917.

(58) Goedecker, S.; Hellmann, W.; Lenosky, T. Global Minimum Determination of the Born-Oppenheimer Surface within Density Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95* (5), 055501.

(59) Willand, A.; Gramzow, M.; Alireza Ghasemi, S.; Genovese, L.; Deutsch, T.; Reuter, K.; Goedecker, S. Structural Metastability of Endohedral Silicon Fullerenes. *Phys. Rev. B* **2010**, *81* (20), 201405.

(60) Bao, K.; Goedecker, S.; Koga, K.; Lançon, F.; Neelov, A. Structure of Large Gold Clusters Obtained by Global Optimization Using the Minima Hopping Method. *Phys. Rev. B* **2009**, *79* (4), 041405.

(61) Pannetier, J.; Bassas-Alsina, J.; Rodriguez-Carvajal, J.; Caignaert, V. Prediction of Crystal Structures from Crystal Chemistry Rules by Simulated Annealing. *Nature* **1990**, *346* (6282), 343–345.

(62) Schön, J. C.; Jansen, M. First Step Towards Planning of Syntheses in Solid-State Chemistry: Determination of Promising Structure Candidates by Global Optimization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35* (12), 1286–1304.

(63) Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21* (6), 1087–1092.

(64) Eberhart, R.; Kennedy, J. A New Optimizer Using Particle Swarm Theory. In *MHS'95. Proceedings of the Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science*; IEEE: Nagoya, Japan, 1995; pp 39–43.

(65) Kennedy', J.; Eberhart, R. Particle Swarm Optimization. In *Proceedings of ICNN'95 - International Conference on Neural Networks*; Perth, WA, Australia, 1995; Vol. 4, pp 1942–1948 vol.4.

(66) Wang, Y.; Lv, J.; Zhu, L.; Ma, Y. Crystal Structure Prediction via Particle-Swarm Optimization. *Phys. Rev. B* **2010**, *82* (9), 094116.

(67) Wang, Y.; Miao, M.; Lv, J.; Zhu, L.; Yin, K.; Liu, H.; Ma, Y. An Effective Structure Prediction Method for Layered Materials Based on 2D Particle Swarm Optimization Algorithm. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137* (22), 224108.

(68) ICTP - Kohn Prize Winner 2016 https://www.ictp.it/about-ictp/prizes-awards/walter-kohn-prize/kohn-prize-winner-2016.aspx.

(69) Blatov, V. A.; Shevchenko, A. P.; Proserpio, D. M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro. *Crystal Growth & Design* **2014**, *14* (7), 3576–3586.

(70) Avery, P.; Falls, Z.; Zurek, E. XtalOpt Version R10: An Open–Source Evolutionary Algorithm for Crystal Structure Prediction. *Comput. Phys. Commun.* **2017**, *217*, 210–211.

(71) Lonie, D. C.; Zurek, E. XtalOpt: An Open-Source Evolutionary Algorithm for Crystal Structure Prediction. *Comput. Phys. Commun.* **2011**, *182* (2), 372–387.

(72) Algorithme évolutionniste. *Wikipédia*; 2020.

(73) Huang, B.; Frapper, G. Pressure-Induced Polymerization of CO_2 in Lithium–Carbon Dioxide Phases. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (1), 413–422.

(74) Wang, B.; Braems, I.; Sasaki, S.; Guégan, F.; Cario, L.; Jobic, S.; Frapper, G. Prediction of a New Layered Polymorph of FeS_2 with $Fe^{3+}S^{2-}(S_2^{2-})_{1/2}$ Structure. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11* (20), 8861–8866.

(75) Oganov, A. R.; Valle, M. How to Quantify Energy Landscapes of Solids. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130* (10), 104504.

(76) Pauling, L. The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51* (4), 1010–1026.

(77) Gale, J. D. GULP: A Computer Program for the Symmetry-Adapted Simulation of Solids. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93* (4), 629–637.

(78) Kvashnin, A. G.; Oganov, A. R.; Samtsevich, A. I.; Allahyari, Z. Computational Search for Novel Hard Chromium-Based Materials. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (4), 755–764.

(79) Born, M.; Huang, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*; Oxford Classic Texts in the Physical Sciences; Oxford University Press: Oxford, New York, 1998.

(80) Li, K.; Wang, X.; Zhang, F.; Xue, D. Electronegativity Identification of Novel Superhard Materials. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (23), 235504.

(81) Blatov, V. A.; Proserpio, D. M. Periodic-Graph Approaches in Crystal Structure Prediction. In *Modern Methods of Crystal Structure Prediction*; Oganov, A. R., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2010; pp 1–28.

(82) Martoňák, R. Simulation of Structural Phase Transitions in Crystals: The Metadynamics Approach. In *Modern Methods of Crystal Structure Prediction*; John Wiley & Sons, Ltd; pp 107–130.

(83) Miao, M. Caesium in High Oxidation States and as a P-Block Element. *Nat. Chem.* **2013**, *5* (10), 846–852.

(84) Zhu, Q.; Oganov, A. R.; Zeng, Q. Formation of Stoichiometric CsF_n Compounds. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (1), 7875.

(85) Jóhannesson, G. H.; Bligaard, T.; Ruban, A. V.; Skriver, H. L.; Jacobsen, K. W.; Nørskov, J. K. Combined Electronic Structure and Evolutionary Search Approach to Materials Design. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88* (25), 255506.

(86) Trimarchi, G.; Zunger, A. Finding the Lowest-Energy Crystal Structure Starting from Randomly Selected Lattice Vectors and Atomic Positions: First-Principles Evolutionary Study of the Au–Pd, Cd–Pt, Al–Sc, Cu–Pd, Pd–Ti, and Ir–N Binary Systems. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2008**, *20* (29), 295212.

(87) Zhu, Q.; Oganov, A. R.; Glass, C. W.; Stokes, H. T. Constrained Evolutionary Algorithm for Structure Prediction of Molecular Crystals: Methodology and Applications. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2012**, *68* (3), 215–226.

(88) Huang, B.; Wang, B.; Wu, S.; Guégan, F.; Hu, W.; Frapper, G. Predicted Polymeric and Layered Covalent Networks in Transition Metal Pentazolate M(*Cyclo*-$N_5)_x$ Phases at Ambient and High Pressure: Up to 20 Nitrogen Atoms per Metal. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (13), 5298–5307.

(89) Zhou, X.-F.; Oganov, A. R.; Qian, G.-R.; Zhu, Q. First-Principles Determination of the Structure of Magnesium Borohydride. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109* (24), 245503.

(90) Colón, Y. J.; Gómez-Gualdrón, D. A.; Snurr, R. Q. Topologically Guided, Automated Construction of Metal–Organic Frameworks and Their Evaluation for Energy-Related Applications. *Crystal Growth & Design* **2017**, *17* (11), 5801–5810.

(91) Past CSP Blind Tests - The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) http://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/initiatives/cspblindtests/past-csp-blind-tests/.

(92) Elstner, M.; Porezag, D.; Jungnickel, G.; Elsner, J.; Haugk, M.; Frauenheim, Th.; Suhai, S.; Seifert, G. Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding Method for Simulations of Complex Materials Properties. *Phys. Rev. B* **1998**, *58* (11), 7260–7268.

(93) Elstner, M.; Seifert, G. Density Functional Tight Binding. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **2014**, *372* (2011), 20120483.

(94) Caldeweyher, E.; Ehlert, S.; Hansen, A.; Neugebauer, H.; Spicher, S.; Bannwarth, C.; Grimme, S. A Generally Applicable Atomic-Charge Dependent London Dispersion Correction. *J. Chem. Phys.* **2019**, *150* (15), 154122.

(95) Grimme, S.; Bannwarth, C.; Shushkov, P. A Robust and Accurate Tight-Binding Quantum Chemical Method for Structures, Vibrational Frequencies, and Noncovalent Interactions of Large Molecular Systems Parametrized for All Spd-Block Elements (Z = 1–86). *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13* (5), 1989–2009.

(96) Bannwarth, C.; Ehlert, S.; Grimme, S. GFN2-XTB—An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15* (3), 1652–1671.

(97) Spicher, S.; Grimme, S. Robust Atomistic Modeling of Materials, Organometallic, and Biochemical Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (36), 15665–15673.

(98) Grimme, S.; Bannwarth, C. Ultra-Fast Computation of Electronic Spectra for Large Systems by Tight-Binding Based Simplified Tamm-Dancoff Approximation (STDA-XTB). *J. Chem. Phys.* **2016**, *145* (5), 054103.

(99) Velde, G. te; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Guerra, C. F.; Gisbergen, S. J. A. van; Snijders, J. G.; Ziegler, T. Chemistry with ADF. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22* (9), 931–967.

(100) IDRIS - Institut du developpement et des ressources en informatique scientifique http://www.idris.fr/.

(101) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate *Ab Initio* Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104.

(102) Peng, H.; Yang, Z.-H.; Sun, J.; Perdew, J. P. SCAN+rVV10: A Promising van Der Waals Density Functional. *Phys. Rev. X* **2016**, *6* (4), 041005.

(103) *Computational Materials Discovery*; Oganov, A. R., Saleh, G., Kvashnin, A. G., Eds.; Royal Society of Chemistry: London, 2019.

(104) Genci grand équipement national de calcul intensif https://www.genci.fr/fr.

(105) CEA - HPC - TGCC http://www-hpc.cea.fr/fr/complexe/tgcc.htm.

(106) Wiki - SPIN Calcul - Forge UP https://forge.univ-poitiers.fr/projects/mesocentre-spin-git/wiki.

(107) Schrödinger, E. Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik. *Naturwissenschaften* **1926**, *14* (28), 664–666.

(108) Born, M.; Oppenheimer, J. R. On the Quantum Theory of Molecules. *Ann. Phys.* **1927**, *84*, 458.

(109) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), B864–B871.

(110) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133–A1138.

(111) Perdew, J. P.; Zunger, A. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems. *Phys. Rev. B* **1981**, *23* (10), 5048–5079.

(112) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.

(113) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Perdew, Burke, and Ernzerhof Reply: *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80* (4), 891–891.

(114) Becke, A. D. A New Mixing of Hartree–Fock and Local Density-functional Theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (2), 1372–1377.

(115) Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof Exchange-Correlation Functional. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (11), 5029–5036.

(116) Heyd, J.; Scuseria, G. E. Efficient Hybrid Density Functional Calculations in Solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof Screened Coulomb Hybrid Functional. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121* (3), 1187–1192.

(117) Scott, A. P.; Radom, L. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree−Fock, Møller−Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (41), 16502–16513.

(118) Sun, J.; Ruzsinszky, A.; Perdew, J. P. Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115* (3), 036402.

(119) Sun, J.; Remsing, R. C.; Zhang, Y.; Sun, Z.; Ruzsinszky, A.; Peng, H.; Yang, Z.; Paul, A.; Waghmare, U.; Wu, X.; Klein, M. L.; Perdew, J. P. Accurate First-Principles Structures and Energies of Diversely Bonded Systems from an Efficient Density Functional. *Nat. Chem.* **2016**, *8* (9), 831–836.

(120) Troullier, N.; Martins, J. L. Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations. *Phys. Rev. B* **1991**, *43* (3), 1993–2006.

(121) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50* (24), 17953–17979.

(122) Aroyo, M. I.; Orobengoa, D.; de la Flor, G.; Tasci, E. S.; Perez-Mato, J. M.; Wondratschek, H. Brillouin-Zone Database on the Bilbao Crystallographic Server. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2014**, *70* (2), 126–137.

(123) Wang, V.; Xu, N.; Liu, J.-C.; Tang, G.; Geng, W.-T. VASPKIT: A User-Friendly Interface Facilitating High-Throughput Computing and Analysis Using VASP Code. *Comput. Phys. Commun.* **2021**, *267*, 108033.

(124) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13* (12), 5188–5192.

(125) Togo, A.; Tanaka, I. First Principles Phonon Calculations in Materials Science. *Scripta Materialia* **2015**, *108*, 1–5.

(126) Pople, J. A. Nobel Lecture: Quantum Chemical Models. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71* (5), 1267–1274.

(127) Hoover, W. G. Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-Space Distributions. *Phys. Rev. A* **1985**, *31* (3), 1695–1697.

(128) Nosé, S. A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81* (1), 511–519.

(129) Maintz, S.; Deringer, V. L.; Tchougréeff, A. L.; Dronskowski, R. LOBSTER: A Tool to Extract Chemical Bonding from Plane-Wave Based DFT: Tool to Extract Chemical Bonding. *J. Comput. Chem.* **2016**, *37* (11), 1030–1035.

(130) Dronskowski, R.; Bloechl, P. E. Crystal Orbital Hamilton Populations (COHP): Energy-Resolved Visualization of Chemical Bonding in Solids Based on Density-Functional Calculations. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (33), 8617–8624.

(131) Hughbanks, T.; Hoffmann, R. Chains of Trans-Edge-Sharing Molybdenum Octahedra: Metal-Metal Bonding in Extended Systems. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (11), 3528–3537.

(132) Mulliken, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23* (10), 1833–1840.

(133) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; International Series of Monographs on Chemistry; Oxford University Press: Oxford, New York, 1994.

(134) Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. A Simple Measure of Electron Localization in Atomic and Molecular Systems. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92* (9), 5397–5403.

(135) Hoffmann, R. An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39* (6), 1397–1412.

(136) Avery, P.; Ludowieg, H.; Autschbach, J.; Zurek, E. Extended Hückel Calculations on Solids Using the Avogadro Molecular Editor and Visualizer. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95* (2), 331–337.

(137) Kamlet, M. J.; Jacobs, S. J. Chemistry of Detonations. I. A Simple Method for Calculating Detonation Properties of C–H–N–O Explosives. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48* (1), 23–35.

(138) Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44* (6), 1272–1276.

(139) Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D. C.; Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison, G. R. Avogadro: An Advanced Semantic Chemical Editor, Visualization, and Analysis Platform. *J. Cheminf.* **2012**, *4* (1), 17.

(140) Mulder, A.; Michels, J. P. J.; Schouten, J. A. The Importance of the Anisotropic Energy Term for the Structure of the Solid Phases of Nitrogen. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105* (8), 3235–3244.

(141) Donohue, J. A Refinement of the Positional Parameter in α-Nitrogen. *Acta Crystallogr.* **1961**, *14* (9), 1000–1001.

(142) Bini, R.; Ulivi, L.; Kreutz, J.; Jodl, H. J. High-Pressure Phases of Solid Nitrogen by Raman and Infrared Spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112* (19), 8522–8529.

(143) Schiferl, D.; Cromer, D. T.; Ryan, R. R.; Larson, A. C.; LeSar, R.; Mills, R. L. Structure of N_2 at 2.94 GPa and 300 K. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **1983**, *39* (9), 1151–1153.

(144) Olijnyk, H. High Pressure X-ray Diffraction Studies on Solid N_2 up to 43.9 GPa. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93* (12), 8968–8972.

(145) Gregoryanz, E.; Goncharov, A. F.; Hemley, R. J.; Mao, H.; Somayazulu, M.; Shen, G. Raman, Infrared, and x-Ray Evidence for New Phases of Nitrogen at High Pressures and Temperatures. *Phys. Rev. B* **2002**, *66* (22), 224108.

(146) Yakub, L. N. Polymerization in Highly Compressed Nitrogen (Review Article). *Low Temp. Phys.* **2016**, *42* (1), 1–16.

(147) Wang, B.; Larhlimi, R.; Valencia, H.; Guégan, F.; Frapper, G. Prediction of Novel Tin Nitride Sn_xN_y Phases Under Pressure. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (15), 8080–8093.

(148) Duan, Y. Electronic Properties and Stabilities of Bulk and Low-Index Surfaces of SnO in Comparison with SnO_2 : A First-Principles Density Functional Approach with an Empirical Correction of van Der Waals Interactions. *Phys. Rev. B* **2008**, *77* (4), 045332.

(149) Ding, S.; Chen, J. S.; Qi, G.; Duan, X.; Wang, Z.; Giannelis, E. P.; Archer, L. A.; Lou, X. W. Formation of SnO_2 Hollow Nanospheres inside Mesoporous Silica Nanoreactors. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (1), 21–23.

(150) He, Y.; Li, D.; Chen, J.; Shao, Y.; Xian, J.; Zheng, X.; Wang, P. Sn_3O_4 : A Novel Heterovalent-Tin Photocatalyst with Hierarchical 3D Nanostructures under Visible Light. *RSC Adv.* **2013**, *4* (3), 1266–1269.

(151) Xu, X.; Zhuang, J.; Wang, X. SnO_2 Quantum Dots and Quantum Wires: Controllable Synthesis, Self-Assembled 2D Architectures, and Gas-Sensing Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (37), 12527–12535.

(152) Lawson, F. Tin Oxide—Sn_3O_4. *Nature* **1967**, *215* (5104), 955–956.

(153) Price, L. S.; Parkin, I. P.; Hardy, A. M. E.; Clark, R. J. H.; Hibbert, T. G.; Molloy, K. C. Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tin Sulfides (SnS, Sn_2S_3 , and SnS_2) on Glass. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (7), 1792–1799.

(154) Whittles, T. J.; Burton, L. A.; Skelton, J. M.; Walsh, A.; Veal, T. D.; Dhanak, V. R. Band Alignments, Valence Bands, and Core Levels in the Tin Sulfides SnS, SnS_2, and Sn_2S_3: Experiment and Theory. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (11), 3718–3726.

(155) Burton, L. A.; Walsh, A. Phase Stability of the Earth-Abundant Tin Sulfides SnS, SnS_2, and Sn_2S_3. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (45), 24262–24267.

(156) Tuoc, V. N.; Huan, T. D. Predicted Binary Compounds of Tin and Sulfur. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (30), 17067–17072.

(157) Tan, K.; Ko, Y.; Parise, J. B. Trimethylammonium Tin Sulfide. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **1995**, *51* (3), 398–401.

(158) McDonald, R. C.; Hau, H. H. K.; Eriks, Klaas. Crystallographic Studies of Tin(II) Compounds. I. Crystal Structure of Tin(II) Fluoride, SnF_2. *Inorg. Chem.* **1976**, *15* (4), 762–765.

(159) Fournes, L.; Grannec, J.; Potin, Y. Mössbauer Lattice Parameters of the Various Compounds in the SnF_2−SnF_4 System. *Hyperfine Interact.* **1990**, *55* (1), 1137–1140.

(160) Fournès, L.; Grannec, J.; Potin, Y.; Hagenmuller, P. Mössbauer Resonance Investigations on the SnF_2-SnF_4 System. *Solid State Commun.* **1986**, *59* (12), 833–837.

(161) Schaap, W. B.; Davis, J. A.; Nebergall, W. H. Polarographic Study of the Complex Ions of Tin in Fluoride Solutions1. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76* (20), 5226–5229.

(162) Kearney, J. S. C.; Graužinytė, M.; Smith, D.; Sneed, D.; Childs, C.; Hinton, J.; Park, C.; Smith, J. S.; Kim, E.; Fitch, S. D. S.; Hector, A. L.; Pickard, C. J.; Flores-Livas, J. A.; Salamat, A. Pressure-Tuneable Visible-Range Band Gap in the Ionic Spinel Tin Nitride. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (36), 11623–11628.

(163) Qu, F.; Yuan, Y.; Yang, M. Programmed Synthesis of Sn_3N_4 Nanoparticles via a Soft Chemistry Approach with Urea: Application for Ethanol Vapor Sensing. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (3), 969–974.

(164) Caskey, C. M.; Holder, A.; Shulda, S.; Christensen, S. T.; Diercks, D.; Schwartz, C. P.; Biagioni, D.; Nordlund, D.; Kukliansky, A.; Natan, A.; Prendergast, D.; Orvananos, B.; Sun, W.; Zhang, X.; Ceder, G.; Ginley, D. S.; Tumas, W.; Perkins, J. D.; Stevanovic, V.; Pylypenko, S.; Lany, S.; Richards, R. M.; Zakutayev, A. Synthesis of a Mixed-Valent Tin Nitride and Considerations of Its Possible Crystal Structures. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144* (14), 144201.

(165) Niwa, K.; Ogasawara, H.; Hasegawa, M. Pyrite Form of Group-14 Element Pernitrides Synthesized at High Pressure and High Temperature. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (30), 9750–9754.

(166) Bhadram, V. S.; Kim, D. Y.; Strobel, T. A. High-Pressure Synthesis and Characterization of Incompressible Titanium Pernitride. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (6), 1616–1620.

(167) Thewlis, J.; Davey, A. R. Thermal Expansion of Grey Tin. *Nature* **1954**, *174* (4439), 1011–1011.

(168) Ihm, J.; Cohen, M. L. Equilibrium Properties and the Phase Transition of Grey and White Tin. *Phys. Rev. B* **1981**, *23* (4), 1576–1579.

(169) Deshpande, V. T.; Sirdeshmukh, D. B. Thermal Expansion of Tin in the β–γ Transition Region. *Acta Crystallogr.* **1962**, *15* (3), 294–295.

(170) Barnett, J. D.; Bean, V. E.; Hall, H. T. X-Ray Diffraction Studies on Tin to 100 Kilobars. *J. Appl. Phys.* **1966**, *37* (2), 875–877.

(171) Salamat, A.; Briggs, R.; Bouvier, P.; Petitgirard, S.; Dewaele, A.; Cutler, M. E.; Corà, F.; Daisenberger, D.; Garbarino, G.; McMillan, P. F. High-Pressure Structural Transformations of Sn up to 138 GPa: Angle-Dispersive Synchrotron x-Ray Diffraction Study. *Phys. Rev. B* **2013**, *88* (10), 104104.

(172) Olijnyk, H.; Holzapfel, W. B. Phase Transitions in Si, Ge and Sn under Pressure. *J. Phys. Colloques* **1984**, *45* (C8), C8-153-C8-156.

(173) Cheong, B. H.; Chang, K. J. First-Principles Study of the Structural Properties of Sn under Pressure. *Phys. Rev. B* **1991**, *44* (9), 4103–4108.

(174) Manz, T. A.; Limas, N. G. Introducing DDEC6 Atomic Population Analysis: Part 1. Charge Partitioning Theory and Methodology. *RSC Adv.* **2016**, *6* (53), 47771–47801.

(175) Manz, T. A. Introducing DDEC6 Atomic Population Analysis: Part 3. Comprehensive Method to Compute Bond Orders. *RSC Adv.* **2017**, *7* (72), 45552–45581.

(176) Limas, N. G.; Manz, T. A. Introducing DDEC6 Atomic Population Analysis: Part 4. Efficient Parallel Computation of Net Atomic Charges, Atomic Spin Moments, Bond Orders, and More. *RSC Adv.* **2018**, *8* (5), 2678–2707.

(177) Chen, T.; Manz, T. A. Bond Orders of the Diatomic Molecules. *RSC Adv.* **2019**, *9* (30), 17072–17092.

(178) Rahm, M.; Cammi, R.; Ashcroft, N. W.; Hoffmann, R. Squeezing All Elements in the Periodic Table: Electron Configuration and Electronegativity of the Atoms under Compression. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (26), 10253–10271.

(179) Hoffmann, R. One Shocked Chemist. *Am. Sci.* **2017**, *99* (2), 116–119.

(180) Sun, W.; Holder, A.; Orvañanos, B.; Arca, E.; Zakutayev, A.; Lany, S.; Ceder, G. Thermodynamic Routes to Novel Metastable Nitrogen-Rich Nitrides. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (16), 6936–6946.

(181) Liu, A. Y.; Wentzcovitch, R. M. Stability of Carbon Nitride Solids. *Phys. Rev. B* **1994**, *50* (14), 10362–10365.

(182) Hardie, D.; Jack, K. H. Crystal Structures of Silicon Nitride. *Nature* **1957**, *180* (4581), 332–333.

(183) Lee, Y.; Watanabe, T.; Takata, T.; Hara, M.; Yoshimura, M.; Domen, K. Effect of High-Pressure Ammonia Treatment on the Activity of Ge_3N_4 Photocatalyst for Overall Water Splitting. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (35), 17563–17569.

(184) Yang, S.; Kertesz, M. Bond Length Alternation and Energy Band Gap of Polyyne. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110* (31), 9771–9774.

(185) Zhu, S.; Peng, F.; Liu, H.; Majumdar, A.; Gao, T.; Yao, Y. Stable Calcium Nitrides at Ambient and High Pressures. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (15), 7550–7555.

(186) Zhenyang Ma; Xuhong Liu; Xinhai Yu; Chunlei Shi; Dayun Wang. Mechanical, Anisotropic, and Electronic Properties of XN (X = C, Si, Ge): Theoretical Investigations. *Materials* **2017**, *10* (8), 912.

(187) Agrawal, J. P. *High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics*; John Wiley & Sons, 2010.

(188) Lee, M. R.; Russell, S. S.; Arden, J. W.; Pillinger, C. T. Nierite (Si_3N_4), a New Mineral from Ordinary and Enstatite Chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **1995**, *30* (4), 387–398.

(189) Ruddlesden, S. N.; Popper, P. On the Crystal Structure of the Nitrides of Silicon and Germanium. *Acta Crystallogr.* **1958**, *11* (7), 465–468.

(190) Marchand, R.; Laurent, Y.; Lang, J.; Bihan, M. T. L. Structure Du Nitrure de Silicium α. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1969**, *25* (10), 2157–2160.

(191) Structure Refinements of β-Si_3N_4 at Temperatures up to 1360°C by X-Ray Powder Investigation. *Z. Kristallogr.* **1994**, *209* (4), 328–333.

(192) Zerr, A.; Miehe, G.; Serghiou, G.; Schwarz, M.; Kroke, E.; Riedel, R.; Fueß, H.; Kroll, P.; Boehler, R. Synthesis of Cubic Silicon Nitride. *Nature* **1999**, *400* (6742), 340–342.

(193) Jiang, J. Z.; Ståhl, K.; Berg, R. W.; Frost, D. J.; Zhou, T. J.; Shi, P. X. Structural Characterization of Cubic Silicon Nitride. *Europhys. Lett.* **2000**, *51* (1), 62–67.

(194) Chen, D.; Yu, B.-H. Pressure-Induced Phase Transition in Silicon Nitride Material. *Chin. Phys. B* **2013**, *22* (2), 023104.

(195) Kuwabara, A.; Matsunaga, K.; Tanaka, I. Lattice Dynamics and Thermodynamical Properties of Silicon Nitride Polymorphs. *Phys. Rev. B* **2008**, *78* (6), 064104.

(196) Hintzen, H. T.; Hendrix, M. R. M. M.; Wondergem, H.; Fang, C. M.; Sekine, T.; de With, G. Thermal Expansion of Cubic Si_3N_4 with the Spinel Structure. *J. Alloys. Compd.* **2003**, *351* (1), 40–42.

(197) Zerr, A.; Kempf, M.; Schwarz, M.; Kroke, E.; Göken, M.; Riedel, R. Elastic Moduli and Hardness of Cubic Silicon Nitride. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85* (1), 86–90.

(198) Wu-Chang, D.; Yan, L.; Yun, Z.; Jian-Chuan, G.; Yu-Hua, Z.; Bu-Wen, C.; Jin-Zhong, Y.; Qi-Ming, W. A Comparison of Silicon Oxide and Nitride as Host Matrices on the Photoluminescence from Er^{3+} Ions. *Chin. Phys. B* **2009**, *18* (7), 3044–3048.

(199) Kiefer, B.; Shieh, S. R.; Duffy, T. S.; Sekine, T. Strength, Elasticity, and Equation of State of the Nanocrystalline Cubic Silicon Nitride γ-Si_3N_4 to 68 GPa. *Phys. Rev. B* **2005**, *72* (1), 014102.

(200) Ching, W.-Y.; Mo, S.-D.; Ouyang, L.; Rulis, P.; Tanaka, I.; Yoshiya, M. Theoretical Prediction of the Structure and Properties of Cubic Spinel Nitrides. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85* (1), 75–80.

(201) Liu, A. Y.; Cohen, M. L. Structural Properties and Electronic Structure of Low-Compressibility Materials: β-Si_3N_4 and Hypothetical β-C_3N_4. *Phys. Rev. B* **1990**, *41* (15), 10727–10734.

(202) Mori-Sánchez, P.; Marqués, M.; Beltrán, A.; Jiang, J. Z.; Gerward, L.; Recio, J. M. Origin of the Low Compressibility in Hard Nitride Spinels. *Phys. Rev. B* **2003**, *68* (6), 064115.

(203) Kroll, P.; von Appen, J. Post-Spinel Phases of Silicon Nitride. *Phys. Status Solidi B* **2001**, *226* (1), R6–R7.

(204) Tatsumi, K.; Tanaka, I.; Adachi, H.; Oba, F.; Sekine, T. Theoretical Prediction of Post-Spinel Phases of Silicon Nitride. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *85* (1), 7–10.

(205) Cui, L.; Hu, M.; Wang, Q.; Xu, B.; Yu, D.; Liu, Z.; He, J. Prediction of Novel Hard Phases of Si_3N_4 : First-Principles Calculations. *J. Solid State Chem.* **2015**, *228*, 20–26.

(206) Ding, Y. C.; Xiang, A. P.; He, X. J.; Hu, X. F. Structural, Elastic Constants, Hardness, and Optical Properties of Pyrite-Type Dinitrides (CN_2, SiN_2, GeN_2). *Physica B* **2011**, *406* (8), 1357–1362.

(207) Chen, C.; Xu, Y.; Sun, X.; Wang, S.; Tian, F. The Stability, Electronic Properties, and Hardness of SiN_2 under High Pressure. *RSC Adv.* **2014**, *4* (98), 55023–55027.

(208) Weihrich, R.; Eyert, V.; Matar, S. F. Structure and Electronic Properties of New Model Dinitride Systems: A Density-Functional Study of CN_2, SiN_2, and GeN_2. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *373* (5–6), 636–641.

(209) Alkhaldi, H.; Kroll, P. Chemical Potential of Nitrogen at High Pressure and High Temperature: Application to Nitrogen and Nitrogen-Rich Phase Diagram Calculations. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (12), 7054–7060.

(210) Manyali, G. S.; Warmbier, R.; Quandt, A. First-Principles Study of Si_3N_2. *Comput. Mater. Sci.* **2015**, *96*, 140–145.

(211) Frapper, G.; Saillard, J.-Y. Search for New Allotropic Forms of Carbon Dioxide and Carbon Disulfide: A Density Functional Study of CX_2-Based Oligomers (X = O, S). *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (22), 5367–5370.

(212) Bykov, M.; Bykova, E.; Aprilis, G.; Glazyrin, K.; Koemets, E.; Chuvashova, I.; Kupenko, I.; McCammon, C.; Mezouar, M.; Prakapenka, V.; Liermann, H.-P.; Tasnádi, F.; Ponomareva, A. V.; Abrikosov, I. A.; Dubrovinskaia, N.; Dubrovinsky, L. Fe-N System at High Pressure Reveals a Compound Featuring Polymeric Nitrogen Chains. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 2756.

(213) Jain, A.; Ong, S. P.; Hautier, G.; Chen, W.; Richards, W. D.; Dacek, S.; Cholia, S.; Gunter, D.; Skinner, D.; Ceder, G.; Persson, K. A. Commentary: The Materials Project: A Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation. *APL Mater.* **2013**, *1* (1), 011002.

(214) Hou, J.; Weng, X.-J.; Oganov, A. R.; Shao, X.; Gao, G.; Dong, X.; Wang, H.-T.; Tian, Y.; Zhou, X.-F. Helium-Nitrogen Mixtures at High Pressure. *Phys. Rev. B* **2021**, *103* (6), L060102.

(215) Katzke, H.; Bismayer, U.; Tolédano, P. Theory of the High-Pressure Structural Phase Transitions in Si, Ge, Sn, and Pb. *Phys. Rev. B* **2006**, *73* (13), 134105.

(216) Li, C.; Wang, C.; Han, J.; Yan, L.; Deng, B.; Liu, X. A Comprehensive Study of the High-Pressure–Temperature Phase Diagram of Silicon. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53* (10), 7475–7485.

(217) Paul, R.; Hu, S. X.; Karasiev, V. V. Anharmonic and Anomalous Trends in the High-Pressure Phase Diagram of Silicon. *Phys. Rev. Lett.* **2019**, *122* (12), 125701.

(218) Paul, R.; Hu, S. X.; Karasiev, V. V. Crystalline Phase Transitions and Vibrational Spectra of Silicon up to Multiterapascal Pressures. *Phys. Rev. B* **2019**, *100* (14), 144101.

(219) Robertson, J. The Electronic Properties of Silicon Nitride. *Philos. Mag. B* **1981**, *44* (2), 215–237.

(220) Hedberg, K. The Molecular Structure of Trisilylamine $(SiH_3)_3N$. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77* (24), 6491–6492.

(221) Mitchell, D. J.; Wolfe, S.; Schlegel, H. B. A Theoretical Study of the CSH_4 and CPH_5 Hypersurfaces. Geometries, Tautomerization, and Dissociation of Sulfonium and Phosphonium Ylides. *Can. J. Chem.* **1981**, *59* (23), 3280–3292.

(222) Mulliken, R. S.; Rieke, C. A.; Brown, W. G. Hyperconjugation. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63* (1), 41–56.

(223) Wolfe, S.; Stolow, A.; LaJohn, L. A. A Theoretical Reexamination of Carbanions Adjacent to Sulfoxide, Sulfone and Sulfonium Centres. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24* (38), 4071–4074.

(224) Mullins, JosephJ. Hyperconjugation: A More Coherent Approach. *J. Chem. Educ.* **2012**, *89* (7), 834–836.

(225) Alabugin, I. V.; Gilmore, K. M.; Peterson, P. W. Hyperconjugation. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1* (1), 109–141.

(226) Vogt, H.; Chattopadhyay, T.; Stolz, H. J. Complete First-Order Raman Spectra of the Pyrite Structure Compounds FeS_2, MnS_2 AND SiP_2. *J. Phys. Chem. Solids* **1983**, *44* (9), 869–873.

(227) Kleppe, A. K.; Jephcoat, A. P. High-Pressure Raman Spectroscopic Studies of FeS_2 Pyrite. *Mineral. Mag.* **2004**, *68* (3), 433–441.

(228) Sourisseau, C.; Cavagnat, R.; Fouassier, M. The Vibrational Properties and Valence Force Fields of FeS_2, RuS_2 Pyrites and FeS_2 Marcasite. *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, *52* (3), 537–544.

(229) Crowhurst, J. C.; Goncharov, A. F.; Sadigh, B.; Evans, C. L.; Morrall, P. G.; Ferreira, J. L.; Nelson, A. J. Synthesis and Characterization of the Nitrides of Platinum and Iridium. *Science* **2006**, *311* (5765), 1275–1278.

(230) Soni, H. R.; Gupta, S. D.; Gupta, S. K.; Jha, P. K. Density Functional Theoretical Study of the Structural, Electronic and Lattice Dynamical Properties of Platinum Pernitride. *Physica B* **2011**, *406* (11), 2143–2147.

(231) Laniel, D. Synthèse de Polymères d'azote Par Pression Comme Matériaux Énergétiques Du Futur. Thèse de doctorat, Sorbonne Université, 2018.

(232) Chessin, H.; Hamilton, W. C.; Post, B. Position and Thermal Parameters of Oxygen Atoms in Calcite. *Acta Crystallogr.* **1965**, *18* (4), 689–693.

(233) Markgraf, S. A.; Reeder, R. J. High-Temperature Structure Refinements of Calcite and Magnesite. *Am. Mineral.* **1985**, *70* (5–6), 590–600.

(234) Dong, H.; Oganov, A. R.; Zhu, Q.; Qian, G.-R. The Phase Diagram and Hardness of Carbon Nitrides. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (1).

(235) Zhao, Y.; Dong, S.; Hu, P.; Zhao, X.; Hong, C. Recent Progress in Synthesis, Growth Mechanisms, Properties, and Applications of Silicon Nitride Nanowires. *Ceram. Int.* **2021**, *47* (11), 14944–14965.

(236) Hasegawa Lab. http://highpressure.mp.pse.nagoya-u.ac.jp/index-en.html.

(237) Hill, R. J. Refinement of the Structure of Orthorhombic PbO (Massicot) by Rietveld Analysis of Neutron Powder Diffraction Data. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **1985**, *41* (9), 1281–1284.

(238) Degtyareva, O. Crystal Structure of Simple Metals at High Pressures. *High Pressure Res.* **2010**, *30* (3), 343–371.

(239) Häussermann, U.; Söderberg, K.; Norrestam, R. Comparative Study of the High-Pressure Behavior of As, Sb, and Bi. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (51), 15359–15367.

(240) Dias, R. P.; Kim, M.; Yoo, C.-S. Structural Transitions and Metallization in Dense GeS. *Phys. Rev. B* **2016**, *93* (10), 104107.

(241) Bucchia, S. D.; Jumas, J.-C.; Maurin, M. Contribution à l'étude de Composés Sulfurés d'étain(II): Affinement de La Structure de SnS. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1981**, *37* (10), 1903–1905.

(242) E. Yu Tonkov, E.G. Ponyatovsky. *Phase Transformations of Elements Under High Pressure*; CRC Press, 2017.

(243) Schuch, A. F.; Mills, R. L. Crystal Structures of the Three Modifications of Nitrogen 14 and Nitrogen 15 at High Pressure. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52* (12), 6000–6008.

(244) Vos, W. L.; Finger, L. W.; Hemley, R. J.; Hu, J. Z.; Mao, H. K.; Schouten, J. A. A High-Pressure van Der Waals Compound in Solid Nitrogen-Helium Mixtures. *Nature* **1992**, *358* (6381), 46–48.

(245) Kotakoski, J.; Albe, K. First-Principles Calculations on Solid Nitrogen: A Comparative Study of High-Pressure Phases. *Phys. Rev. B* **2008**, *77* (14), 144109.

(246) Mills, R. L.; Olinger, B.; Cromer, D. T. Structures and Phase Diagrams of N_2 and CO to 13 GPa by X-ray Diffraction. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84* (5), 2837–2845.

(247) Eremets, M. I.; Gavriliuk, A. G.; Serebryanaya, N. R.; Trojan, I. A.; Dzivenko, D. A.; Boehler, R.; Mao, H. K.; Hemley, R. J. Structural Transformation of Molecular Nitrogen to a Single-Bonded Atomic State at High Pressures. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121* (22), 11296–11300.

(248) Plašienka, D.; Martoňák, R. Transformation Pathways in High-Pressure Solid Nitrogen: From Molecular N_2 to Polymeric Cg-N. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142* (9), 094505.

(249) Gregoryanz, E.; Goncharov, A. F.; Hemley, R. J.; Mao, H. High-Pressure Amorphous Nitrogen. *Phys. Rev. B* **2001**, *64* (5), 052103.