

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE BATNA I

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Physique



Laboratoire d'Etudes Physico-Chimiques des Matériaux (LEPCM)

Thèse préparée en vue de l'obtention du
Diplôme de :

Doctorat en sciences en physique
Option : Physique des matériaux

Présentée par :

BENHAFID Rabia

Thème :

***Etude et modélisation des solutions
liquides et solides binaires et ternaires***

Devant le Jury :

Présidente :	BOUHARKAT née ADJADJ Fouzia	Professeur	U. Batna 1
Rapporteur :	BELGACEM BOUZIDA Aissa	Professeur	U. Batna 1
Examineurs :	DJABALLAH Yassine	Professeur	U. Batna 1
	CHARIFI Zoulikha	Professeur	U. de M'sila
	MADANI Salah	Professeur	U. Batna 2
	BAAZIZ Hakim	Professeur	U. de M'sila
Invité :	BELBACHA El Djemai	Professeur	U. Batna 1

2019

Résumé:

Notre travail constitue un couplage entre les calculs ab-initio et l'approche CALPHAD pour la détermination des enthalpies de formation des composés: Al_4Ba , $Al_{13}Ba_7$, Al_5Ba_3 , Al_5Ba_4 , Ba_2Ge , Ba_5Ge_3 , $BaGe$, $\beta-Ba_3Ge_4$ et $BaGe_2$ appartenant aux deux systèmes binaires : Al-Ba et Ba-Ge. Le logiciel VASP a été utilisé avec deux approximations différentes: LDA et GGA pour le calcul des enthalpies de formation des composés précédents. Les enthalpies de formation des composés définis du système Ca-Ga ont été prises de la littérature et évaluées. Le logiciel BATNABIN a permis la modélisation et l'optimisation thermodynamique de toutes les phases des systèmes Al-Ba, Ba-Ge et Ca-Ga. Le logiciel PANDAT a permis le traçage des diagrammes de phases de ces trois systèmes. Les résultats obtenus ont été exploités afin d'étudier le système ternaire Ba-Al-Ge.

Mots clés: Thermodynamique ; Modélisation ; Calculs ab-initio ; Approche CALPHAD ; Diagrammes de phases.

Abstract:

Our work is a coupling between ab-initio calculations and CALPHAD approach to determine the enthalpies of formation of the compounds: Al_4Ba , $Al_{13}Ba_7$, Al_5Ba_3 , Al_5Ba_4 , Ba_2Ge , Ba_5Ge_3 , $BaGe$, $\beta-Ba_3Ge_4$ and $BaGe_2$, of the two binary systems Al-Ba and Ba-Ge. The VASP code was used with the two approximations LDA and GGA to calculate the enthalpies of formation of the previous compounds. The enthalpies of the compounds of the Ca-Ga system are taken from literature and evaluated. The BATNABIN code permits the modelization and the thermodynamic optimization of the all phases of the Al-Ba, Ba-Ge and Ca-Ga systems while the PANDAT code permits to draw the phase diagrams of these systems. The obtained results were used to study the Ba-Al-Ge ternary system.

Key words: Thermodynamics; Modelization; Ab-ination calculations; CALPHAD approach; Phase diagrams.

ملخص:

يتمثل عملنا هذا في الربط بين حسابات المبدأ الأول ab-initio و طريقة كالفاد (CALPHAD) من اجل الحصول على اثنالبييا التكوين للمركبات: Al_4Ba , $Al_{13}Ba_7$, Al_5Ba_3 , Al_5Ba_4 , Ba_2Ge , Ba_5Ge_3 , $BaGe$, $\beta-Ba_3Ge_4$ و $BaGe_2$ الخاصة بالجملتين الثنائيتين : Al-Ba و Ba-Ge. لقد استعملنا البرنامج VASP مع التقريبيين LDA و GGA من اجل حساب اثنالبييا التكوين للمركبات السابقة كما جُمعت اثنالبييا مركبات الجملة Ca-Ga من المراجع و تم تقييمهما. سمح لنا البرنامج BATNABIN بالنمذجة و الخوارزمية الترموديناميكية لجميع الاطوار في الجمل الثلاثة الثنائية Al-Ba، Ba-Ge و Ca-Ga. بينما سمح لنا البرنامج PANDAT برسم مخططات أطوار هاته الجمل. النتائج المتحصل عليها استُغلت لدراسة مخطط الاطوار للجملة الثلاثية Ba-Al-Ge.

الكلمات المفتاحية: الترموديناميك؛ النمذجة؛ حساب المبدأ الأول؛ طريقة كالفاد؛ مخططات الاطوار.

Remerciements

Je remercie dieu de m'avoir donné force et courage afin d'accomplir ce travail de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Belgacem Bouzida Aissa, Professeur à l'université Batna 1, qui a dirigé ce travail jusqu'à son achèvement. Je le remercie pour le savoir qu'il m'a inculqué, les critiques précieuses, la grande patience et la disponibilité totale durant toute la période d'élaboration de ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à Madame Adjadj Fouzia, Professeur à l'université Batna 1, d'avoir accepté de présider le Jury de soutenance et de m'avoir aidé et encouragé afin de faire aboutir ce travail.

Je souhaiterais exprimer ma grande gratitude envers le Professeur Djaballah Yassine pour les conseils précieux qu'il n'a cessé de m'apporter, au laboratoire, tout au long de l'élaboration de ce travail et d'avoir accepté de participer au Jury, de ma thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame Charifi Zoulikha de l'université de M'sila d'avoir accepté d'être parmi le jury de soutenance.

Monsieur le Professeur Madani Salah de l'université Batna 2 m'honore en acceptant de participer au jury de soutenance et à l'enrichissement de ce travail.

Mes vifs remerciements vont également au Professeur Baaziz Hakim de l'université de M'sila pour l'amabilité avec laquelle il a accepté de faire partie de notre jury.

Un grand remerciement est adressé au Professeur Belbacha El-Djemai de l'université Batna 1, à qui je dois une large partie de ma formation, pour avoir accepté mon invitation à assister à la soutenance de cette thèse.

J'adresse également mes vifs remerciements à Messieurs Righi Haroun Maître de conférences à l'université Batna 1 et le Docteur Hidoussi Aissam qui m'ont ouvert les portes des calculs ab-initio et pour leur serviabilités.

Je tiens également à témoigner ma sympathie aux différents membres du laboratoire d'études physico-chimiques des matériaux (LEPCM) pour l'aide, les conseils et pour l'esprit d'équipe et d'entraide qu'ils ont toujours manifesté.

Ma reconnaissance va également envers tous les enseignants qui ont contribué et participé à ma formation.

Table des matières

Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : Notions fondamentales de liaisons cristallines, de théorie de la fonctionnelle de densité et de cristallographie	3
I.1. Liaisons cristallines	3
I.1.1. Introduction	3
I.1.2. Définition d'une liaison.....	3
I.1.3. Liaison ionique et compressibilité.....	3
I.1.4. Liaison covalente.....	6
I.1.5. Liaison métallique	7
I.1.6. La liaison de Van Der Waals.....	7
I.2. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	9
I.2.1. Introduction	9
I.2.2. Equation de Schrödinger	10
I.2.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	12
I.2.2.2. Approximation de Hartree (l'approximation orbitale).....	12
I.2.2.3. Approximation de Hartree-Fock	13
I.2.3. Développement de la théorie de fonctionnelle de la densité	14
I.2.3.1. Principe de la DFT	14
I.2.3.2. L'approximation de Thomas-Fermi	14
I.2.3.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	15
I.2.3.4. Approche de Kohn-Sham	16
I.2.3.5. Les différents types de l'énergie d'échange-corrélation	18
I.2.4. Les pseudo-potentiels	19
I.2.5. Théorème de Bloch	20
I.3. Notions de cristallographie.....	21
I.3.1. Les origines de la cristallographie.....	21
I.3.2. Fondements de la cristallographie.....	22
I.3.2.1. Définitions	22
I.3.2.2. Groupes d'espace	24
I.3.2.3. Position de wyckoff.....	25
I.3.2.4. Nomenclature et description d'une structure cristalline.....	26
CHAPITRE II : Différents types de diagrammes de phases binaires et ternaires	29
II.1. Généralités.....	29
II.1.1. Système	29
II.1.2. Phase et constituant	29
II.1.3. Alliage	29
II.1.4. Solution	29
II.1.5. Solution solide.....	29
II.1.5.1. Solution solide de substitution	30

II.1.5.2. Solution solide d'insertion	30
II.2. Diagramme d'équilibre de phases	30
II.2.1. Règles de miscibilité à l'état solide (règle de Hume-Rothery)	30
II.2.2. Règle des phases de Gibbs	31
II.2.2.1. Domaine monophasé	31
II.2.2.2. Domaine biphasé	32
II.2.2.3. Domaine triphasé.....	32
II.2.3. Diagrammes binaires présentant une miscibilité totale.....	33
II.2.3.1. Diagramme à un fuseau	33
II.2.3.2. Diagramme à deux fuseaux	34
II.2.4. Diagrammes présentant une miscibilité partielle à l'état solide.....	34
II.2.4.1. Diagrammes présentant une réaction eutectique	34
II.2.4.2. Diagrammes présentant une réaction péritectique.....	35
II.2.5. Diagramme à miscibilité nulle	36
II.2.6. Diagrammes présentant des phases intermédiaires	37
II.2.6.1. Diagrammes présentant des composés définis	37
II.2.6.2. Phases de Hume-Rothery (composés électroniques)	38
II.2.6.3. Phases de Laves.....	38
II.2.7. Diagramme monotectique	39
II.2.8. Conclusion.....	39
II.3. Notions fondamentales sur la construction des diagrammes ternaires.....	40
II.3.1. Introduction	40
II.3.2. Mode de représentation des systèmes ternaires.....	40
II.3.2.1. Section isotherme	42
II.3.2.2. Isoplèthe section ou isopléthique	43
II.3.3. Détermination de la composition dans les systèmes ternaires	43
II.3.3.1. Méthode des perpendiculaires	43
II.3.3.2. Méthode des parallèles	44
II.3.4. Application de la loi de Gibbs dans le cas des systèmes ternaires.....	45
II.3.4.1. Domaine monophasé	45
II.3.4.2. Domaine biphasé	45
II.3.4.3. Domaine triphasé.....	46
II.3.4.4. Domaine quadriphasé	46
II.3.5. Règles concernant les coupes isothermes ou isopléthiques d'un ternaire	47
II.3.5.1. Cas des sections isothermes	47
II.3.5.2. Cas des sections isoplèthe	47
II.3.6. Equilibre à deux phases (miscibilité totale)	48
II.3.7. Equilibre à trois phases (monovariant).....	49
II.3.7.1. Réaction eutectique avec une surface de solubilité (premier type).....	49
II.3.7.2. Cas d'une réaction péritectique (deuxième type).....	52
II.3.7.3. Cas d'une transition entre les réactions eutectique et péritectique.....	54
II.3.8. Cas d'une lacune de miscibilité à l'état solide qui se ferme dans le système	55
II.3.8.1. Cas où les binaires limitrophes présentant un eutectique et deux fuseaux.....	55
II.3.8.2. Cas où les binaires limitrophes présentent un péritectique et deux fuseaux ...	56
II.3.9. Equilibres à quatre phases (Invariants ternaires).....	57
II.3.9.1. Eutectique invariant ternaire	58

II.3.9.2. Cas d'un péritectique premier type (invariant transitoire)	60
II.3.9.3. Diagramme ternaire présentant un péritectique du second type.....	62
CHAPITRE III : Thermodynamique et modèles des solutions métalliques polyconstituées	64
III.1. Introduction aux principes fondamentaux de la thermodynamique	64
III.1.1. Equilibre thermodynamique entre phases	64
III.1.2. Fonctions thermodynamique	66
III.1.2.2. L'enthalpie H.....	66
III.1.2.3. L'énergie libre de Gibbs G.....	67
III.1.2.4. L'énergie libre de Helmholtz F	67
III.1.2.5. Equation fondamentale entropique.....	68
III.1.3. La loi d'action	69
III.1.4. Grandeurs molaires partielles	69
III.1.5. Relation de Gibbs-Duhem	71
III.1.6. Energie de Gibbs en fonctions molaires partielles	71
III.1.7. Le potentiel chimique	72
III.1.7.1. L'Equation d'Euler.....	72
III.1.7.2. Identité d'Euler et relation de Gibbs-Duhem	72
III.1.7.3. Potentiel chimique en fonction du coefficient d'activité.....	73
III.1.7.4. Enthalpie libre molaire dans un système ternaire.....	74
III.1.7.5. Potentiel chimique en fonction de l'énergie de Gibbs de la phase.....	75
III.1.8. Les états de références.....	75
III.1.9. Principe de détermination des équilibres entre phases	76
III.1.9.1. Diagramme à fuseau	76
III.1.9.2. Diagramme avec palier eutectique	77
III.1.9.3. Diagramme avec palier péritectique.....	79
III.1.10. L'entropie de configuration.....	80
III.1.10.1. Entropie de la solution de substitution	80
III.1.10.2. Entropie des solutions solides d'insertion	80
III.2. Modèles thermodynamiques des solutions solides.....	81
III.2.1. Solution régulière en modèle de Bragg-Williams	81
III.2.2. Modèle de la solution idéale.....	84
III.2.3. Modèle de la solution régulière	84
III.2.4. Développement polynominaux de l'enthalpie libre d'excès	85
III.2.4.1. Développement de Margules.....	85
III.2.5. Modèle polynomial de Legendre.....	85
III.2.6. Modèle polynomial de Redlich-Kister	86
III.2.7. Description du modèle de Kaptay pour les paramètres ajustables	87
III.2.8. Modèle des espèces associées	87
III.2.9. Modèle quasi-chimique modifié.....	90
III.2.10. Modèles en sous-réseau de Hillert.....	93
III.2.10.1. Fractions molaires	94
III.2.10.2. Fractions molaires de sites	94
III.2.10.3. L'énergie de Gibbs	95
III.2.10.4. Entropie idéale de mélange	95
III.2.10.5. L'énergie de Gibbs des états de référence.....	96

III.2.10.6. Energie libre d'excès	96
III.3. Modèles d'extrapolation aux diagrammes ternaires.....	97
III.3.1. Modèle polynomial en solution ternaire.....	98
III.3.1.1. Expression de Muggianu	99
III.3.1.2. Expression de Köhler	99
III.3.1.3. Expression de Toop	99
III.3.1.4. Expression de Bonnier	99
III.3.1.5. Expression de Colinet.....	100
CHAPITRE IV : Etudes et résultats relatifs aux systèmes: Al-Ba, Ba-Ge, Ca-Ga et Ba-Al-Ge	101
IV.1. Introduction	101
IV.2. La méthode CALPHAD	101
IV.2.1. Modèles thermodynamiques	101
IV.2.1.1. Phase liquide	101
IV.2.1.2. Elements purs	102
IV.2.1.3. Phases stœchiométriques.....	102
IV.2.2. Présentation du logiciel BATNABIN	103
IV.3. Calculs ab-initio	103
IV.4. Etude du système aluminium-baryum (Al-Ba)	104
IV.4.1. Diagrammes de phases expérimentaux	104
IV.4.2. Etude cristallographique des composés du système Al-Ba.....	107
IV.4.3. Etudes thermodynamique du système Al-Ba	107
IV.4.3.1. Grandeurs thermodynamiques expérimentales antérieures.....	107
IV.4.3.2. Optimisations thermodynamiques antérieures du système Al-Ba.....	109
IV.4.4. Réoptimisation du système Al-Ba.....	110
IV.4.4.1. Calculs ab-initio	110
IV.4.4.2. Grandeurs thermodynamiques obtenues pour le système Al-Ba	113
IV.4.5. Optimisation du système Al-Ba	114
IV.4.6. Exploitation des résultats de la modélisation et discussion.....	117
IV.5. Etude du système baryum-germanium	119
IV.5.1. Diagrammes de phases expérimentaux	119
IV.5.2. Calculs ab-initio	124
IV.5.3. Résultats cristallographique du système Ba-Ge	124
IV.5.3.1. Résultats relatifs aux enthalpies de formation.....	127
IV.5.4. Optimisation par l'approche CALPHAD	128
IV.5.5. Résultats et discussion.....	132
IV.6. Etude thermodynamique du système calcium-gallium	132
IV.6.1. Diagrammes de phases expérimentaux	132
IV.6.2. Etude cristallographique des composés du système Ca-Ga	134
IV.6.3. Données thermodynamiques de la littérature	134
IV.6.4. Optimisation thermodynamique	136
IV.6.5. Résultats et discussion.....	140
IV.7. Etude et approche au système ternaire Ba-Al-Ge	141
IV.7.1. Introduction	141

IV.7.2.	Le troisième système binaire limitrophe (Al-Ge)	141
IV.7.3.	Le système ternaire Ba-Al-Ge.....	142
IV.7.4.	Etude cristallographique du système ternaire Ba-Al-Ge.....	144
IV.7.5.	Détails du calcul	147
IV.7.6.	Résultats et discussion.....	147
IV.7.6.1.	Evolution des lignes monovariantes ternaires découlant des binaires limitrophes.....	151
IV.8.	Conclusion.....	154
Conclusion générale.....		155
Références bibliographiques.....		157

Liste des figures

Figure I.1 : L'énergie d'interaction d'une liaison chimique	6
Figure I.2 : Classement des structures cristallographique.....	25
Figure II.1: Solution solide de substitution et d'insertion.....	30
Figure II.2: Diagramme d'équilibre du système bismuth-antimoine présentant une miscibilité totale	33
Figure II.3: Diagramme du système césium-rubidium à deux fuseaux.....	34
Figure II.4: Diagramme de phases plomb-étain	35
Figure II.5: Diagramme d'équilibre du système platine-argent présentant une réaction péritectique.	36
Figure II.6: Diagramme d'équilibre du système argent-silicium présentant une miscibilité nulle	36
Figure II.7: Diagramme de phases cuivre –zinc.....	37
Figure II.8: Diagramme d'équilibre du système baryum-cuivre	38
Figure II.9: Diagramme binaire du système aluminum-indium avec une lacune de miscibilité en phase liquide.....	40
Figure II.10: Diagramme ternaire polythermique	41
Figure II.11: Représentation du plan de compositions des ternaires dans un triangle équilatéral	41
Figure II.12: Représentation dans un triangle rectangle isocèle	41
Figure II.13: Quelques exemples de triangulation des systèmes ternaires.....	42
Figure II.14: Section isotherme d'un diagramme polythermique à la température T_0	42
Figure II.15: Coupe isoplèthique d'un diagramme polythermique	43
Figure II.16: Détermination de la composition d'un mélange L par la méthode des perpendiculaires.....	44
Figure II.17: Détermination de la composition d'un mélange L par la méthode des parallèles	44
Figure II.18: Section isotherme avec l'existence d'un domaine biphasé.....	46
Figure II.19: Différents domaines d'une section isotherme au-dessous du point invariant eutectique ternaire	46
Figure II.20: Diagramme ternaire présentant une miscibilité totale.....	48
Figure II.21: Projection du liquidus du système Ag-Au-Pd sur le plan des compositions	48
Figure II.22: Coupe isotherme du diagramme de la figure.II.19 à T tel que $T_B < T < T_A < T_C$	49
Figure II.23: Coupe isoplèthique du diagramme de la figure II.20.....	49
Figure II.24: Diagramme ternaire présentant une miscibilité limitée du premier type	50
Figure II.25: Région triphasé (α , β et liquide)	51
Figure II.26: Vue projetée sur la base du modèle spatial	51
Figure II.27: Vue projetée du système sur laquelle la vallée eutectique montre un maximum	51
Figure II.28: Vue projetée du système sur laquelle la vallée eutectique montre un minimum	51
Figure II.29: Coupe isotherme du diagramme de la figure II.23 à $T_N < T < T_M$	52
Figure II.30: Coupe isotherme à l'état solide	52
Figure II.31: Coupe isoplèthique.....	52
Figure II.32: Modèle spatial montrant une réaction péritectique d'un système monovariant.....	53
Figure II.33: Région triphasé triphasé (α , β et liquide) à plusieurs températures.....	53
Figure II.34 : Vue projetée sur la base du modèle spatial illustré sur la Figure. II.32	53

Figure II.35: Coupe isotherme à $T_N < T < T_M$	53
Figure II.36: Coupe isotherme à basse températures	53
Figure II.37: Coupe isoplèthique.....	53
Figure II.38: Modèle spatial d'une transition entre une réaction péritectique et une eutectique	55
Figure II.39: Vue projetée des lignes monovariantes sur le triangle des compositions du système de la figure II.38	55
Figure II.40: Un système contenant une réaction eutectique dans lequel l'écart de miscibilité à l'état solide se ferme au sein du système	56
Figure II.41: Projection isotherme du modèle de la figure II.40.....	56
Figure II.42: Un système contenant une réaction péritectique dans lequel l'écart de miscibilité à l'état solide se ferme au sein du système	57
Figure II.43: Coupe isotherme du modèle spatial II.42.....	57
Figure II.44: Equilibre invariants à quatre phases dans un système ternaire	58
Figure II.45: Diagramme polythermique d'un eutectique invariant ternaire	59
Figure II.46: Réaction eutectique en projection sur le plan de composition.....	59
Figure II.47: Evolution de la réaction eutectique invariante d'un système ternaire.	59
Figure II.48: Organigramme réactionnel d'un eutectique invariant ternaire.....	60
Figure II.49: Diagramme ternaire péritectique du premier type	61
Figure II.50: La projection sur le plan des compositions	61
Figure II.51: Une série des changements de phases apparaissant au cours du refroidissement lors d'une réaction transitoire ternaire.....	61
Figure II.52 : Organigramme réactionnel d'un transitoire.	62
Figure II.53 : Diagramme ternaire péritectique du second type.....	62
Figure II.54 : La projection sur le plan des compositions	62
Figure II.55 : Représentation d'une série des changements de phases au cours du refroidissement dans le cas de péritectique du second type	63
Figure II.56 : Organigramme réactionnel d'un péritectique ternaire du second type	63
Figure III.1: Variation de l'enthalpie et l'énergie libre avec la température.....	65
Figure III.2: Détermination géométrique des potentiels chimiques	74
Figure III.3: Enthalpie libre molaire dans un système ternaire	74
Figure III.4: Les courbes d'enthalpie libre à diverses températures dans le cas d'une miscibilité totale	77
Figure III.5: Courbes d'enthalpie libres à diverses températures dans le cas d'une réaction eutectique.....	78
Figure III.6: Courbes d'enthalpies libres à diverses températures pour une réaction péritectique	79
Figure III.7: L'effet de la température et l'enthalpie de mélange sur l'énergie libre de Gibbs ..	84
Figure III.8: Espace de composition englobé par le système et (b) la surface d'énergie de référence décrite par l'équation (III.5) d'après Hillert et Staffansson.....	96
Figure III.9: Modèles géométriques d'estimation des propriétés ternaires à partir des propriétés des sous-systèmes binaires.	100
Figure IV.1: Diagramme de phases du système Al-Ba évalué par Srikanth et Jacob comparé aux données expérimentales.....	106
Figure IV.2: Diagramme de phases présenté par Itkin et Alcock du système Al-Ba.....	106
Figure IV.3: L'activité du baryum dans les alliages Al-Ba mesurée expérimentalement par Srikanth et Jacob à 1373 K.	108

Figure IV.4: Comparaison entre les enthalpies de mélange mesurées expérimentalement à 1373 K et celle optimisées par Srikanth et Jacob	109
Figure IV.5: Diagramme de phases optimisé par Bao et al.....	109
Figure IV.6: Diagramme de phases optimisé par Azza et al.....	110
Figure IV.7: Diagramme de phases optimisé du système Al-Ba	114
Figure IV.8: Enthalpies de formation des composés intermétalliques du système Al-Ba par référence à Al (fcc) et Ba (cc) comparées à nos valeurs calculées en utilisant CALPHAD et ab-initio.....	115
Figure IV.9: Diagramme de phases du système Al-Ba calculé et comparé aux données expérimentales.....	116
Figure IV.10: Comparaison entre l'enthalpie de mélange du liquide du système Al-Ba calculée et celle mesurée expérimentalement à 1215 K par Notin et al.....	118
Figure IV.11: Comparaison de l'enthalpie de Gibbs du liquide Al-Ba calculée par l'approche CALPHAD à celle de Srikanth et Jacob à 1373K. Etat de référence : les deux métaux purs liquides Al et Ba	118
Figure IV.12: Influence de la température sur l'enthalpie libre de Gibbs du liquide dans le système Al-Ba. Etat de référence les deux métaux purs liquides Al et Ba.	119
Figure IV.13: Diagramme de phases du système Ba-Ge compilé.....	120
Figure IV.14: Diagramme de phases du système Ba-Ge compilé par Massalski.....	121
Figure IV.15: Diagramme de phases partiel du système Ba-Ge dans la partie riche en germanium proposé par Carrillo-Cabreera et al.	121
Figure IV.16: Diagramme de phases du système Ba-Ge proposé par Okamoto.....	122
Figure IV.17: Diagramme de phases du système Ba-Ge proposé par Pani et Palenzona	123
Figure IV.18: Le nouveau diagramme de phases du système Ba-Ge proposé par Okamoto	124
Figure IV.19: Diagramme de phases du système Ba-Ge calculé en utilisant l'approche CALPHAD	129
Figure IV.20: Enthalpies de formation des composés définis du système Ba-Ge calculées par l'approche CALPHAD et par ab-initio	130
Figure IV.21: Diagramme de phases du système Ba-Ge calculé et comparé aux données expérimentales.....	130
Figure IV.22: Diagramme de phases du système Ca-Ga établi par Bruzzone et al. et compilé par Massalski	133
Figure IV.23: Diagramme de phases du système Ca-Ga optimisé et comparé à celui de Bruzzone et al.	137
Figure IV.24: Comparaison des Enthalpies de formation des composés intermétalliques du système Ca-Ga avec les valeurs calculées par CALPHAD et celles de la littérature. Etats de référence: Ca (fcc) et Ga (orthorhombique centré).....	138
Figure IV.25: Enthalpie de mélange de la phase liquide du système Ca-Ga calculée et comparée aux celles de la littérature. Etats de référence: les deux métaux purs liquides.....	140
Figure IV.26: Diagramme de phases du système Al-Ge.....	142
Figure IV.27: Projection du liquidus expérimentale du système Ba-Al-Ge.....	143
Figure IV.28: Section isotherme à (673 K) du système Ba-Al-Ge obtenu par Schmid Fetzer	144
Figure IV.29: Variation de l'énergie totale du composé Al_2BaGe_2 dans les deux structures orthorhombique et tétragonale en fonction du volume de la maille.....	149
Figure IV.30: Différents composés existant dans le système ternaire Ba-Al-Ge.....	150
Figure IV.31: Le rabattement des trois diagrammes limitrophes en tenant compte des trois nouveaux composés binaires	151

Figure IV.32: Construction des lignes monovariantes ternaires	152
Figure IV.33: Projection du liquidus du système ternaire Ba-Al-Ge	153
Figure IV.34: Comparaison entre notre tracé de la projection du liquidus et celui expérimental	154

Liste des tableaux

Tableau I.1: Exemple d'une description du groupe d'espace Pnma (N°62)	26
Tableau II.1: Règle de phases de Gibbs dans le cas d'un système binaire.....	32
Tableau II.2: caractéristiques cristallographiques des phases de laves	39
Tableau III.1: Les fonctions thermodynamiques.....	68
Tableau IV.1: Caractéristiques cristallographiques des phases solides présentes dans le système Al-Ba avec les paramètres de mailles calculés à l'aide de la GGA et comparés aux paramètres de la littérature.....	111
Tableau IV.2: Paramètres structuraux des composés définis dans le système Al-Ba calculés en utilisant la GGA ainsi que les coordonnées réduites des atomes au sein de la maille primitive, et comparés aux paramètres expérimentaux.	111
Tableau IV.3: Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées des enthalpies de formation et des entropies des différents composés intermétalliques du système Al-Ba.....	113
Tableau IV.4: Les paramètres optimisés du système Al-Ba	114
Tableau IV.5: Réactions invariantes du système Al-Ba optimisées et calculées et comparées aux valeurs expérimentales.....	116
Tableau IV.6: Caractéristiques cristallographiques des phases solides du système Ba-Ge avec les paramètres de mailles calculés par GGA et comparés avec les paramètres expérimentaux.....	125
Tableau IV.7: Paramètres structuraux des composés définis dans le système Al-Ba calculés avec la GGA ainsi que les coordonnées réduites des atomes au sein de la maille primitive, comparés aux paramètres expérimentaux.	126
Tableau IV.8: Enthalpies de formation calculées pour les différents composés définis du système Ba-Ge en utilisant la DFT et les deux approximations LDA et GGA. Etats de référence: les deux métaux purs solides Ba et Ge.	128
Tableau IV.9: Les paramètres optimisés du système Ba-Ge.....	128
Tableau IV.10: Réactions invariantes du système Ba-Ge optimisées et comparées aux valeurs expérimentales	131
Tableau IV.11: Données structurales et paramètres cristallographiques du système binaire Ca-Ga.....	134
Tableau IV.12: Les enthalpies de formation des composés définis du système Ca-Ga expérimentales et calculées à l'aide des méthodes Ab- initio et CALPHAD....	135
Tableau IV.13: Paramètres thermodynamiques optimisés du système Ca-Ga.....	137
Tableau IV.14: Les réactions invariantes du système Ca-Ga comparés à celles de la littérature.	138
Tableau IV.15: Les caractéristiques cristallographiques du composé BaAlGe avec les coordonnées internes des atomes.....	145
Tableau IV.16: Les caractéristiques cristallographiques du composé Ba ₃ Al ₂ Ge ₂ avec les coordonnées internes des atomes.....	145
Tableau IV.17: Les caractéristiques cristallographiques du composé BaAl ₂ Ge ₂ dans les deux structures orthorhombique et tétragonale et les coordonnées internes des atomes	146

Tableau IV.18: Données cristallographiques et paramètres, de mailles relatives aux composés ternaires du système Al-Ba-Ge comparées aux paramètres calculées récemment par le premier principe.....	147
Tableau IV.19: Les enthalpies de formation des composés ternaires calculées par l'approximation GGA proposée dans le système Ba-Al-Ge (les composés existants sur le diagramme sont notés en gras).	148



Introduction générale



Introduction générale

Les diagrammes de phases polyconstitués présentent un intérêt scientifique et technologique considérable car ils constituent des feuilles de route pour les industriels et les technologues lors de l'élaboration ou la recherche de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques et requises. L'établissement expérimental de tous les diagrammes de phases est impossible, il est donc nécessaire de recourir aux méthodes théoriques qui permettent le traçage systématique de tous les diagrammes. En effet la connaissance des grandeurs thermodynamiques en général et les enthalpies libres de Gibbs en particulier de toutes les phases susceptible d'apparaître dans un système polyconstitué, permet d'aboutir à son diagramme de phases en utilisant l'approche CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) initiée par Larry Kaufman [Kau70].

Les enthalpies et les enthalpies libres de Gibbs peuvent être mesurées par différentes méthodes expérimentales souvent difficiles et couteuse en temps (calorimétrie, potentiométrie, pression de vapeur,...) ou déterminées théoriquement en résolvant l'équation de Schrödinger et en procédant à des calculs ab-initio via des approximations proposées initialement par Kohn et Sham [Koh65].

Le travail qui m'a été confié consiste donc à effectuer des modélisations thermodynamiques des systèmes binaires : Al-Ba, Ba-Ge et Ca-Ga et l'établissement de leurs diagrammes de phases qui permettront par la suite d'étudier le système ternaire Ba-Al-Ge et de lui apporter les modifications nécessaires après avoir optimisé et tracé les diagrammes de phases des deux systèmes Al-Ba et Ba-Ge, qui sont deux binaires limitrophes à ce ternaire, afin d'accomplir cette tâche qui consiste à tracer des diagrammes de phases sans avoir besoin de l'expérience. Nous avons utilisé trois codes de calcul dont dispose notre laboratoire. Il s'agit du logiciel VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [Kre96b] permettant la détermination des enthalpies de formation des composés susceptibles d'apparaître dans chaque système, du logiciel BATNABIN [Dje05] établi au laboratoire d'études physico-chimiques des matériaux (LEPCM) et permettant la modélisation et l'optimisation des grandeurs thermodynamiques de toutes les phases et du logiciel PANDAT établi par Austin Chang [Che02] qui permet le traçage des diagrammes de phases grâce à des fichiers TDB établis à partir des résultats de l'optimisation.

Le couplage de l'approche CALPHAD aux calculs ab-initio permet donc l'enrichissement et l'amélioration des banques de données thermodynamiques et des diagrammes de phases

En plus d'une introduction générale dans laquelle nous avons présenté l'intérêt et les motivations du thème que nous avons traité et une conclusion générale où nous avons résumé les résultats obtenus, notre thèse est structurée en quatre chapitres :

- Le premier est consacré à la présentation de rappels aux notions fondamentales de cristallographie, de liaisons cristalline et de fonctionnelle de densité (DFT) basé sur la résolution de l'équation de Schrödinger en tenant compte de la distribution de charge.
- Les différents types de diagrammes de phases binaires et ternaires et leurs représentations ont été abordés au second chapitre du point de vue expérimental en utilisant différentes techniques complémentaires.
- Les modèles thermodynamiques des solutions poly constituées métalliques, cristalline et liquides binaires à savoir le modèle des solutions régulière et sub-régulière de [Hil29], le modèle en sous-réseau de Hillert [Hil70, Hil77], le modèle polynomial de Redlich-Kister [Red48] et le récent modèle de Kaptay [Kap04, 08a, 08b] ont fait l'objet du 3^{ème} chapitre. L'extrapolation aux systèmes ternaires a été également menée en considérant les méthodes de Köhler, de Colinet et de Muggianu.
- Au quatrième chapitre nous avons rassemblé toutes les études menées, les résultats obtenus et leurs discussions pour les trois systèmes binaires : Al-Ba, Ba-Ge et Ca-Ga et le système ternaire Al-Ba-Ge et cela du point de vue cristallographique, thermodynamique et diagramme de phases.

Chapitre I



*Notions fondamentales de liaisons
cristallines, de théorie de la fonctionnelle
de densité et de cristallographie*



I.1. Liaisons cristallines

I.1.1. Introduction

Quelque soit la nature de la matière qui nous entoure elle est toujours composée d'atomes. Il y en a au moins 118 types d'atomes appelés éléments chimiques qui sont tous regroupés dans le tableau périodique de Mendeleev. Il y a des milliers d'alliages métalliques et des millions de composés organiques qui sont formés à partir de ces constituants grâce à des liaisons chimiques. C'est le nombre de protons et d'électrons qui détermine la nature de l'élément chimique.

Les électrons qui interviennent dans la liaison chimique appartiennent en général à la couche électronique externe de l'atome, qui est plus faiblement liée au noyau. Les forces de liaison, qui sont essentiellement de nature électrostatique, résultent d'une redistribution plus ou moins importante des électrons de valence autour des noyaux atomiques impliqués dans la liaison.

La différence entre les diverses formes de matière condensée sont dues aux différences dans la distribution des électrons et des noyaux, et particulièrement des propriétés des électrons externes et des atomes ionisés.

L'attraction électrostatique entre les charges négatives des électrons et les charges positives des noyaux est entièrement responsable de l'énergie de cohésion.

I.1.2. Définition d'une liaison

On appelle liaison chimique toute interaction attractive qui maintient des atomes à courte distance. L'énergie de réseau d'un cristal est définie comme le changement d'énergie interne quand une mole d'un solide est formée à partir des ions gazeux, pris à distance infinie les uns des autres, à pression atmosphérique et à zéro Kelvin, et il représente le changement de l'enthalpie de réaction [Sma97]. Les atomes d'un solide sont unis en même temps par différentes liaisons : ionique, covalente, métallique ou moléculaire.

I.1.3. Liaison ionique et compressibilité

Ce type de liaison apparaît principalement lorsqu'une molécule est formée d'un métal et d'un non-métal. On la rencontre dans les cristaux ioniques tel que les halogénures alcalins, les halogénures alcalino-terreux et les oxides alcalino-terreux. Elle permet au métal alcalin et à l'halogène d'acquérir chacun une couche électronique complète comme pour les atomes de gaz rares et d'avoir une symétrie sphérique.

Pour former une liaison stable, il faut minimiser l'énergie du système, c'est-à-dire que la réaction doit se faire avec un transfert de l'énergie vers l'extérieur.

Les cristaux ioniques sont donc formés d'ions positifs et d'autres négatifs. Les forces d'attraction coulombiennes qui sont de nature électrostatique entre ions de signe opposé dominant et ils sont plus importante que les forces de répulsion entre ions de même signe. Nous remarquons que chaque ion est entouré par des proches voisins qui sont tous de l'autre espèce. L'énergie coulombienne d'attraction entre une paire d'ions de signes opposés et séparées par la distance r_{ij} est donnée par la loi de Coulomb . L'unité est en SI :

$$E_{ij}^{\text{att}} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{I.1})$$

($e = -1,6 \times 10^{-19} \text{Coulomb}$) est la charge de l'électron.

($\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{Fm}^{-1}$) est la permittivité diélectrique du vide. Et pour des cations et des anions de charge Z_+ et Z_- respectivement , l'énergie coulombienne d'attraction entre deux atomes voisins devient :

$$E_{ij}^{\text{att}} = \frac{(\mp)Z_+Z_-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{I.2})$$

En réalité l'énergie d'attraction est calculée en sommant toutes les interactions de paires, ce qui donne une série infinie. L'énergie coulombienne d'attraction de l'ion i qui résulte d'un atome qui a un seul électron de valence est donnée sous la forme :

$$E_i^{\text{att}} = \sum_{i \neq j} E_{ij}^{\text{att}} = \frac{-|\alpha|e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (\text{I.3})$$

Où α est appelé constante de Madelung. C'est une caractéristique de la structure cristalline ionique et elle est indépendante des distances inter-ioniques. α est toujours positive et elle dépend du type et de la structure du composé, elle est calculée pour la plupart des structures simples et donnée dans des tables. Les ions ne sont pas des charges ponctuelles, mais des noyaux positivement chargés entourés d'un nuage d'électrons. Aux courtes distances, les nuages se repoussent mutuellement et cela doit aussi être pris en compte dans le calcul de l'énergie de réseau d'un cristal. Aux grandes distances, l'énergie de répulsion est négligeable mais quand les ions s'approchent très près les uns des autres, elle croît très rapidement. Born a suggéré d'exprimer ces répulsions par l'expression :

$$E_{ij}^{\text{rep}} = \frac{B}{r_{ij}^n} \quad (\text{I.4})$$

où B une constante positive et ($n > 1$) est l'exposant de Born. L'énergie total d'un cristal constitué de $2N$ ions sera donnée par l'équation de Born-Landé [Kit72] :

$$U^{\text{Tot}}(R) = E_{\text{att}}^{\text{Tot}} + E_{\text{rep}}^{\text{Tot}} = NU_i = \frac{-N|\alpha|e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{NB}{r_{ij}^n} \quad (\text{I.5})$$

Il existe d'autres formes de l'énergie répulsive dont l'énergie du réseau est mieux représentée comme :

$$E_{ij}^{\text{rep}} = \lambda e^{\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right)} \quad (\text{I.6})$$

Avec λ et ρ sont des paramètre empiriques. L'énergie de répulsion de l'ion i qui est entouré de Z plus proches voisins (nombre de coordination) est donnée par l'expression :

$$E_i^{\text{rep}} = Z\lambda e^{\left(-\frac{R}{\rho}\right)} \quad (\text{I.7})$$

L'énergie totale d'un cristal composé de N molécules soit $2N$ ions est donnée par l'équation de Born-Mayer :

$$U^{\text{Tot}}(R) = E_{\text{att}}^{\text{Tot}} + E_{\text{rep}}^{\text{Tot}} = NU_i = \frac{-N|\alpha|e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + N Z\lambda e^{\left(-\frac{R}{\rho}\right)} \quad (\text{I.8})$$

L'énergie du réseau doit être minimale quand le cristal est en équilibre. Pour trouver la distance d'équilibre R_0 , on différencie l'expression de l'énergie totale par rapport à R et on l'égalise à zéro.

$$\left(\frac{\partial U^{\text{Tot}}(R)}{\partial R}\right)_{R=R_0} = 0 \quad (\text{I.9})$$

L'énergie totale du cristal contenant $2N$ ions séparés de la distance d'équilibre R_0 peut donc s'écrire sous la forme :

$$U_{\text{min}} = U_0^{\text{Tot}}(R_0) = \frac{-N|\alpha|e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right) \quad (\text{I.10})$$

La figure I.1 indique l'énergie potentielle due aux forces d'attraction et celle due aux forces de répulsion en fonction de la distance interatomique dans n'importe quelle type de liaison. La courbe de l'énergie potentielle totale est donnée par la somme des deux courbes précédente et passe par un minimum U_{min} pour la distance d'équilibre R_0 .

A grande distances, les forces d'attraction dominant et l'énergie est négative (il ya un travail fourni par les atomes qui se rapprochent). A très petite distance, les forces de répulsion dominant et l'énergie est positive, entre ces deux extrême, il existe un minimum U_{min} de l'énergie totale dit l'énergie potentielle ou à l'équilibre.

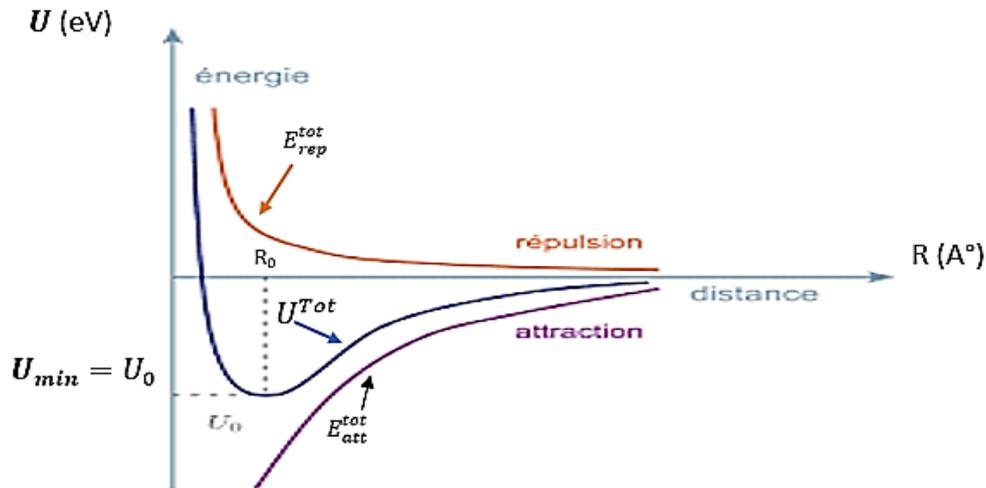


Figure I.1 : L'énergie d'interaction d'une liaison chimique

- **La compressibilité**

Le module de compression B est une mesure de l'énergie requise pour produire une déformation donnée, La compressibilité χ est l'inverse du module de compression. La rigidité d'un cristal augmente avec son module de compression [Kit72]. Elle est définie par :

$$\frac{1}{B} = \chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (\text{I.11})$$

où V est le volume et p est la pression.

Au zéro absolu, l'entropie est nulle, donc $dU = -pdV$ est la variation d'énergie accompagnant un changement de volume dV :

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{d^2U}{d^2V} \quad (\text{I.12})$$

L'expression du module de compression devient sous la forme :

$$B = -V \frac{d^2U}{d^2V} \quad (\text{I.13})$$

A l'équilibre :

$$\left(\frac{dU^{Tot}}{dV} \right)_{V=V_0} = 0 \quad (\text{I.14})$$

I.1.4. Liaison covalente

Dans la liaison covalente les atomes mettent en commun des électrons de leurs couches électroniques extérieures incomplètes. Cette paire devient commune aux deux atomes qui complètent leurs couches électroniques externes qui acquièrent la configuration des gaz rares. Ces électrons forment un nuage électronique qui englobe les deux atomes, donc ils ne gagnent ni perdent des électrons. Cette interaction est directionnelle, c'est-à-dire qu'elle ne se forme

que dans des directions déterminées de l'espace. Ce type de liaison apparaît principalement lorsqu'une molécule est formée de deux non-métaux.

Dans le cas où la liaison covalente intervient entre deux atomes différents, il résulte une apparition d'un moment dipolaire qui détermine l'asymétrie de la répartition électronique cette liaison est hétéro polaire. Si les atomes sont identiques la liaison sera non polarisée (homopolaire)

La liaison covalente implique un partage d'électron entre deux atomes. Ce type de liaison apparaît principalement lorsqu'une molécule est formée de deux non-métaux, de deux atomes identiques ou lorsqu'un non-métal se lie avec l'hydrogène. C'est-à-dire ce type de liaison apparaît entre des atomes ayant une différence d'électronégativité faible ou nulle [Iba09].

I.1.5. Liaison métallique

La liaison métallique est caractérisée par une structure d'ions positifs noyés dans un gaz d'électron. Les métaux sont caractérisés par une faible énergie d'ionisation et les électrons de valence des atomes métalliques sont très faiblement liés au noyau. Les ions d'un cristal métallique sont disposés régulièrement dans l'espace et très près les uns des autres. L'ensemble des électrons de valence sont délocalisés et répartis dans l'ensemble du cristal et forment un nuage électronique qui peut se déplacer librement sous l'influence d'un champ électrique extérieur. Pour expliquer la cohésion du cristal métallique on voit qu'il existe entre les atomes qui le constituent deux types de forces, qui assurent leur tendance à se regrouper, l'une attractive et l'autre répulsive. A la position d'équilibre la résultante de ces forces est nulle.

La liaison métallique est une liaison forte qui agit de manière identique dans toutes les directions de l'espace du cristal. Ce type de liaison favorise la création de structures cristallines simples, de grande symétrie et très compactes. C'est la présence du gaz d'électrons qui explique les grandes conductivités électronique et thermique des métaux.

I.1.6. La liaison de Van Der Waals

La cohésion du solide est assurée par de faibles forces appelées force de Van der Waals, ou forces du dipôle fluctuant. Considérons deux atomes séparés par une distance R , même si la distribution moyenne de la charge dans un atome de gaz rare a une symétrie sphérique, il doit y avoir à un instant un moment dipolaire μ instantané de l'atome 1, ceci produit un champ électrique proportionnel au moment dipolaire sur le second atome qui va introduire un moment dipolaire sur le premier atome [Ash02].

Les forces attractives dues à la liaison moléculaire sont des interactions électrostatiques de type dipôle-dipôle électrique. Elles sont dues à trois effets différents.

- **L'effet d'orientation ou effet de Keesom**

Lorsque les molécules possèdent un moment dipolaire μ permanent, les dipôles s'orientent de façon que leur énergie mutuelle d'interaction soit minimale, c'est l'effet d'orientation et l'énergie potentielle moyenne d'attraction dite énergie de Keesom

$$E_K = - \frac{2}{3kT} \frac{(\mu^2)^2}{4\pi\epsilon_0 R^6} \quad (\text{I.15})$$

μ : le moment dipolaire de la molécule polaire.

R : distance entre les molécules ou les atomes neutres comme les gaz rares.

k : la constante de Boltzmann.

ϵ_0 : la constante de permittivité du vide.

T : la température absolue.

- **L'effet d'induction ou effet de Debye**

L'effet d'induction est dû à des interactions entre des molécules polaires ou apolaires : le dipôle électrique permanent d'une molécule polaire crée un champ électrique qui déforme le nuage électronique d'une autre molécule polaire ou non polaire voisine, donc il se forme un moment induit.

L'énergie de Debye entre la molécule polaire de moment μ et une molécule voisine de polarisabilité α est :

$$E_D = - \frac{2\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R^6} \quad (\text{I.16})$$

- **L'effet de dispersion ou effet de London**

Les électrons d'une molécule sont en mouvement continu : donc à chaque instant le moment dipolaire instantané induit un moment dipolaire dans une molécule voisine, ce qui explique l'existence de forces attractives entre molécules neutres non polaires

L'énergie de dispersion entre la molécule calculée pour deux particules identiques est :

$$E_L = - \frac{3W_I\alpha^2}{4(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R^6} \quad (\text{I.17})$$

W_I : l'énergie d'ionisation des molécules

L'énergie attractive de Van Der-Waals est la somme des contributions dues aux trois effets :

$$E^{att} = E_K + E_D + E_L = - \frac{C}{R^6} \quad (\text{I.18})$$

Quand les atomes s'approchent trop les uns des autres la répulsion du cœur de l'ion intervient sur de courtes distances, car l'attraction due à la force de Van Der-Waals devient négligeable devant la répulsion.

Les atomes en interaction se rapprochent, leurs nuages électroniques se chevauchent progressivement l'énergie répulsive intervient pour des distances suffisamment faibles pour satisfaire le principe de Pauli. L'énergie d'attraction est diminuée par un terme répulsif dû à la répulsion entre les nuages électronique des atomes. L'énergie totale d'interaction est donnée sous la forme :

$$E^{\text{att}} + E^{\text{rep}} = E_{\text{K}} + E_{\text{D}} + E_{\text{L}} + E^{\text{rep}} = -\frac{C}{R^6} + \frac{A}{R^n} \quad (\text{I.19})$$

Avec $n \geq 10$.

Les constantes A, C sont des paramètres empiriques déterminés à partir de mesures faites en phase gazeuse.

Pour calculer l'énergie potentielle totale du solide on néglige l'énergie cinétique des atomes du gaz rare à $T = 0 \text{ K}$.

Le potentiel de Lennard-Jones entre deux atomes s'écrit :

$$U_{ij}^{\text{tot}}(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (\text{I.20})$$

ε : la puissance de l'attraction

σ : le rayon du cœur répulsif

Les liaisons de Van Der-Waals sont faibles par rapport aux autres types de liaisons, mais elles sont toujours présentes dans les composés chimiques solides, liquides et gazeux.

I.2. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

I.2.1. Introduction

Nous présenterons brièvement la théorie de la fonctionnelle de la densité, théorie de base des calculs ab-initio. Le développement des outils informatiques a permis l'étude de systèmes compliqués, ainsi, la modélisation théorique joue un rôle complémentaire et permet de fournir des informations non fournies par l'expérience. Elle s'est rapidement imposé comme étant la méthode quantique la mieux adaptée.

La description quantique d'un système cristallin est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps développé en 1926 [Sch26]. La résolution directe de cette équation caractéristique de plusieurs corps est extrêmement difficile. Elle sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations. L'une est l'approximation Born-Oppenheimer

[Bor27]. Le concept de base est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité électronique qui est considérée comme variable de base ce qui permet d'atteindre une description quantitative précise.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes à plusieurs corps, elle a ses racines dans le modèle de Thomas-Fermi [Tho27, Fer28]. Ils sont les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité. Dans leurs modèles, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Les solides ne peuvent pas être traités par cette théorie car elle ne décrit pas la liaison entre les atomes. Ce modèle a été amélioré par Dirac avec un terme d'échange [Dir30]. Un peu plus tard Slater [Sla51] proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme amélioré avec un potentiel local, cette méthode appelée Hartree Fock-Slater, utilisée essentiellement en physique du solide. Le développement de la DFT a débuté avec les théorèmes de Hohenberg et Kohn [Hoh64] et Kohn et Sham [Koh65] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés, ainsi que son utilisation pour établir les diagrammes de phases.

I.2.2. Equation de Schrödinger

La physique théorique tient compte de la structure électronique d'un système et repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger.

Un système cristallin est un ensemble de noyaux de charges positives et des électrons de charges négatives en interaction. L'état du système est décrit par une fonction d'onde satisfaisant l'équation de Schrödinger afin d'obtenir les quantités intéressantes comme l'énergie E et la fonction d'onde ψ . Il faut résoudre l'équation de Schrödinger [Sch26] indépendante du temps donnée par cette expression :

$$\hat{H}\psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = E\psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \quad (I.21)$$

$\{\vec{r}\} = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\}$ et $\{\vec{R}\} = \{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_K\}$ sont les vecteurs positions des électrons et des ions respectivement. ψ représente la fonction d'onde, elle contient toute l'information du système et H l'opérateur Hamiltonien résulte de la présence des forces électrostatique d'interaction : répulsif ou attractif suivant la charge des particules (noyaux, électrons), supposant que le système cristallin est composé de K atomes constitué par N électrons en interaction avec K noyaux atomiques. L'opérateur Hamiltonien est défini de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{I=1}^K \nabla_I^2 + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \\
 & \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I<J}^K \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^K \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}
 \end{aligned} \quad (I.22)$$

Avec :

m_e : la masse de l'électron.

M_n : la masse du noyau.

$|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$: la distance entre les deux électrons i et j .

$|\vec{R}_I - \vec{R}_J|$: la distance entre les deux noyaux I et J .

$|\vec{r}_i - \vec{R}_I|$: la distance entre l'électron i et le noyau I .

Z_I, Z_J : les nombres atomiques des noyaux I et J .

e : la charge de l'électron.

ϵ_0 : permittivité du vide.

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$: la constante de Planck réduite.

Les unités atomiques (u.a) forment un système d'unités très utilisé pour simplifier les calculs formels ou numérique en physique quantique. En adoptant le système d'unités atomique, on utilise le rayon de Bohr comme unité de base des longueurs est le Hartree comme celle des énergies.

L' Hamiltonien contient les contributions suivantes (en adoptant les unités atomiques) :

$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$: L'énergie cinétique des électrons.

$-\frac{1}{2M_n} \sum_{I=1}^K \nabla_I^2$: L'énergie cinétique des noyaux.

$\frac{1}{2} \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: Le potentiel d'interaction répulsif (électron-électron).

$\frac{1}{2} \sum_{I<J}^K \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$: Le potentiel d'interaction répulsif (noyau-noyau).

$-\sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^K \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$: Le potentiel d'interaction attractif (noyau-électron).

Donc :

$$H = T_{\text{él}} + T_{\text{noy}} + V_{\text{él-él}} + V_{\text{noy-noy}} + V_{\text{él-noy}} \quad (I.23)$$

La résolution directe de cette équation caractéristique de plusieurs corps est impossible. En fait, le seul système qui peut être résolu analytiquement est l'atome d'hydrogène mono-électron. Plusieurs approximations doivent donc être introduites pour réduire la complexité. La

masse des noyaux et celle des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile qui est l'approximation de Bron-Oppenheimer [Bor27].

I.2.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Le traitement quantique d'un solide cristallin constitué d'un nombre N d'électrons de masse m_e et de charge négative et d'un nombre K de noyaux relativement lourds (de masses M_n et de charges $+Ze$) est basée sur une résolution d'un problème de $(N + K)$ particules et $(3N + 3K)$ variables) en interaction mutuelle.

Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé l'approximation adiabatique comme un premier niveau d'approximation. Elle permet de simplifier l'équation (I.22) en supposant que le mouvement des électrons peut être découplé de celui des noyaux atomiques, en se basant sur le fait que les électrons sont beaucoup plus légers et que les noyaux qui bougent beaucoup plus lents que les électrons, il est raisonnable de supposer que les électrons sont toujours dans l'état fondamental instantané avec les noyaux. L'énergie cinétique des noyaux est considérée comme négligeable et le terme de répulsion entre les noyaux est considéré comme constant. L'Hamiltonien électronique d'un tel système se compose de trois termes et il est exprimé sous la forme :

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i^N \sum_I^K \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (I.24)$$

$$H_e = T_{él} + V_{él-él} + V_{él-noy} = T + V \quad (I.25)$$

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i^N \sum_I^K \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right) \psi_e(\{\vec{r}\}) = E_e \psi_e(\{\vec{r}\}) \quad (I.26)$$

On a réduit la grande complexité du problème, mais la solution de l'équation (I.26) reste toujours difficile. Il faut donc introduire une autre approximation pour résoudre ce problème.

I.2.2.2. Approximation de Hartree (l'approximation orbitale)

Hartree a introduit un champ extérieur moyen créée par les noyaux et la totalité des électrons, dans lequel chaque électron peut se déplacer indépendamment des autres [Har28]. La fonction d'onde est exprimée comme un produit de N fonctions mono-électroniques. Malheureusement les fonctions d'onde ne sont pas antisymétriques et le principe de Pauli n'est pas satisfait. La fonction d'onde peut être mise sous la forme suivante :

$$\psi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) \quad (I.27)$$

L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacun décrit le comportement d'un seul électron.

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} H_i \quad (I.28)$$

où H_i l'Hamiltonien correspond à l'électron (i) qui vaut :

$$H_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R}_I) + V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (\text{I.29})$$

Dans ce modèle, l'opérateur H_i est composé des trois opérateurs :

L'opérateur cinétique des électrons, $V_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R}_I)$ représente l'interaction d'un électron i soumis à l'action du champ moyen produit par tous les noyaux du cristal de coordonnées \vec{R}_I et $V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ qui représente l'énergie potentielle de l'électron i dans le champ moyen produit par tous les autres électrons du cristal c'est le potentiel de Hartree :

$$V_H(\vec{r}, \vec{r}') = \int \frac{\sum_{i \neq j}^N |\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{I.30})$$

I.2.2.3. Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock démontre que l'approximation de Hartree est insuffisante [Foc30]. D'après le principe d'exclusion de Pauli, Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde ; deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique car les électrons sont des fermions.

Finalement le problème est alors résolu par Hartree-Fock et Slater. Ils ont proposé une autre classe de solutions qui tient compte du principe d'exclusion de Pauli, en écrivant la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater construit sur la base de N spin-orbitales [Sla51]. Une fonction d'onde à N particules peut s'écrire sous la forme :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.31})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation.

Une fonction d'onde qui vérifie l'antisymétrie doit changer de signe en permettant la position de deux électrons. Les électrons étant des particules identiques l'échange de deux électrons ne doit pas changer l'état du système.

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_a, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_b, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{I.32})$$

La fonction d'onde est donc antisymétrique. L'approximation de Hartree-Fock inclue la symétrie de permutation des fonctions d'onde qui mène à l'interaction d'échange. L'échange est dû au principe d'exclusion de Pauli. L'hypothèse d'antisymétrie de la fonction d'onde ψ fait donc apparaître un terme d'échange entre l'électron situé en \vec{r} et celui situé en \vec{r}' .

La fonction d'onde ainsi obtenue correspond à un modèle de particules non interagissantes.

La résolution des équations du système reste difficile. Il faut définir l'expression de l'énergie électronique de ce système. Il existe N équations de Schrödinger à N électrons. L'équation pour l'électron i est sous la forme :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum \frac{Z_l}{|\vec{r}-\vec{R}_l|} + \int \frac{\sum_{i \neq j}^N |\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_X(\vec{r}, \vec{r}') \right) \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.33})$$

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) - V_X(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.34})$$

$V_H(\vec{r})$: le potentiel de Hartree

$V_{\text{ext}}(\vec{r})$: le potentiel extérieur

$V_X(\vec{r})$: le potentiel d'échange

Dans la théorie quantique ou ondulatoire, il n'est pas possible de connaître avec certitude la position de l'électron dans l'atome. L'électron n'occupe donc pas une orbite déterminée mais il reste la plupart du temps confiné dans une portion déterminée de l'espace appelée orbital.

I.2.3. Développement de la théorie de fonctionnelle de la densité

I.2.3.1. Principe de la DFT

L'idée ancienne fondamentale de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité de charge. Une fonction d'onde à N électrons dépendrait de $3N$ variables pour la résoudre par contre la densité électronique est une fonction positive dépendant uniquement des trois variables spatiales. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{I.35})$$

$$\int \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r} = N \quad (\text{I.36})$$

Un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

I.2.3.2. L'approximation de Thomas-Fermi

L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière, avant la démonstration de Hohenberg et Kohn dans le cadre de la DFT. Thomas et Fermi ont démontré indépendamment que l'on pouvait utiliser la densité électronique comme variable fondamentale pour résoudre l'équation de Schrödinger [Tho27, Fer27, Fer28]. Ils ont

considéré que les électrons se comportent comme un gaz homogène de densité constante. En 1930 Dirac [Dir30] ajouta un terme dit d'échange pour mieux décrire l'interaction entre électrons, mais elle n'a obtenu de preuve et de formalisme exact que par la démonstration des deux théorèmes dites de Hohenberg et Kohn [Hoh64].

La théorie de la DFT adaptée au traitement des systèmes solides est développée en premier temps par Hohenberg et Kohn puis par Kohn et Sham qui explicitent la forme de l'énergie, et déterminent le système d'équations à résoudre.

I.2.3.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les détails de la théorie de la fonctionnelle de la densité a été présentée pour la première fois dans un article de Hohenberg et Kohn. Cet article explique que l'état fondamental est totalement déterminé par la densité électronique et l'utilisation de la densité de charge comme fonction principale qui permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique en introduisant le champ de Hartree. Ils ont établi deux théorèmes qui constituent les fondements de la DFT [Hoh64].

- **Premier théorème de Hohenberg et Kohn**

Ce premier théorème peut être énoncé comme suit : *L'énergie totale de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle unique et universelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, soit*

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.37})$$

Toute propriété physique d'un système à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur V_{ext} statique peut s'écrire dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{I.38})$$

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{I.39})$$

où :

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.40})$$

Avec $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn contenant l'énergie cinétique des électrons et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron. C'est une fonctionnelle universelle inconnue. $\int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d^3\vec{r}$ représente l'énergie externe agissant sur ces particules.

- **Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn**

Le second théorème peut être énoncé comme suit : *Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(\mathbf{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ valide pour*

tout potentiel externe. Pour un potentiel et un nombre d'électrons donnés, la densité électronique qui minimise l'énergie de la fonctionnelle globale est la véritable densité électronique des états.

$$E[\rho(\mathbf{r})] > E_0[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (\text{I.41})$$

$\rho_0(\mathbf{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système. Ce second théorème est un principe variationnel analogue à celui proposé par l'approche Hartree-Fock, appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique.

D'après les deux théorèmes cités auparavant, la résolution de l'équation de Schrödinger nécessite la minimisation de $E[\rho(\mathbf{r})]$.

$$\left(\frac{\partial E[\rho(\vec{\mathbf{r}})]}{\partial \rho(\vec{\mathbf{r}})} \right)_{\rho_0(\vec{\mathbf{r}})} = 0 \quad (\text{I.42})$$

Selon le principe variationnel un système décrit par un vecteur $|\Psi\rangle$ aura une énergie moyenne E toujours supérieure ou égale à E_0 qui est la plus petite valeur propre de l'Hamiltonien :

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad (\text{I.43})$$

La densité doit vérifier la conservation du nombre total de particules.

$$\int \rho(\vec{\mathbf{r}}) d^3 \vec{\mathbf{r}} = N \quad (\text{I.44})$$

I.2.3.4. Approche de Kohn-Sham

Kohn et Sham [Koh65] ont essayé d'exploiter les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn en proposant de remplacer le système réel par un autre système de fermions fictifs sans interaction à condition que la densité de charge de l'état fondamental du nouveau système doit être la même que celle du système réel. Des orbitales mono-particules sont introduites pour décrire de manière satisfaisant l'énergie cinétique des systèmes électroniques de façon plus précise qu'elle ne l'était dans le cadre de la théorie de Thomas-Fermi.

Cette approche est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique, donc permettant d'évaluer avec une bonne précision l'énergie cinétique avec une faible correction qui est le terme d'échange et corrélation.

Selon les théorèmes de Hohenberg et Kohn, la fonctionnelle peut être décomposée selon l'expression :

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = T[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + V_{\text{ee}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] \quad (\text{I.45})$$

Dans laquelle $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn indépendante du potentiel externe $V_{\text{ext}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})]$ agissant sur ces particules.

$$T[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) = T_s[\rho(\vec{r})] + E_C[\rho(\vec{r})] \quad (I.46)$$

Tant que

$T[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction.

$T_s[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction.

$E_C[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock.

$$V_{ee}[\rho(\vec{r})] = E_H[\rho(\vec{r})] + (V_{ee}[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})]) = E_H[\rho(\vec{r})] + E_X[\rho(\vec{r})] \quad (I.47)$$

$E_H[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie de Hartree (l'énergie coulombienne d'interaction électron-électron qui vaut :

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \quad (I.48)$$

$E_X[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree.

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = E_C[\rho(\vec{r})] + E_X[\rho(\vec{r})] \quad (I.49)$$

Finalement la fonctionnelle $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est appelée énergie d'échange-corrélation. Elle rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif, incluant des corrections à l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons en interaction et la correction à l'énergie de Hartree dans l'interaction coulombienne [Ghe17]

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (I.50)$$

Où on définit le terme d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (V_{ee}[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})]) \quad (I.51)$$

Donc la fonctionnelle de la densité définie par l'équation (I.39) s'écrit comme :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d^3\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (I.52)$$

en appliquant le principe variationnel on aboutit à :

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = \frac{\partial T_s[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] + \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (I.53)$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre un ensemble d'équations de Kohn-Sham :

$$H_{KS}|\Psi_i(\vec{r}_i)\rangle = \epsilon_i|\Psi_i(\vec{r}_i)\rangle \quad (I.54)$$

$$\left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] + \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right) \Psi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (I.55)$$

Ces équations diffèrent des équations de Hartree par le terme :

$\frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est appelé potentiel d'échange -corrélation.

L'équation d'onde des fonctions mono électroniques est alors décrite par l'expression :

$$\left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{\text{eff}}(\vec{r}) - \epsilon_i\right) \psi_i(\vec{r}_i) = 0 \quad (\text{I.56})$$

$$\left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{\text{eff}}(\vec{r})\right) \psi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.57})$$

Le potentiel effectif mono électronique apparaissant dans l'équation peut être exprimé de manière plus détaillée comme :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \quad (\text{I.58})$$

où $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ est le potentiel externe créé par les noyaux.

Le terme $\int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}_i-\vec{r}'|} d^3\vec{r}'$ exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons, c'est le potentiel de Hartree.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 \quad (\text{I.59})$$

I.2.3.5. Les différents types de l'énergie d'échange-corrélation

Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation pour pouvoir faire des calculs. Deux types d'approximations ont été utilisés dans le cadre de cette thèse : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du Gradient généralisé (GGA).

I.2.3.5.1. Approximation de la densité locale (LDA)

Le développement de la théorie fonctionnelle de la densité couplée à l'approximation de la densité locale a été mis en évidence pour résoudre les systèmes qui peuvent contenir plusieurs atomes par cellule unitaire.

Kohn et Sham ont proposé une approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ où la densité varie suffisamment lentement à l'intérieur du système.

L'approximation de la densité locale est utilisé comme un premier niveau d'approche pour le calcul des potentiels d'échange-corrélation et des contributions énergétiques correspondantes pour des systèmes manifestant de très faible variations de leurs densités. La LDA est la plus simple à utiliser en physique, elle consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes ; ça veut dire qu'on peut remplacer le système réel par un gaz uniforme d'électrons de densité de charge $\rho(\vec{r})$.

L'énergie d'échange-corrélation doit comporter plusieurs termes correctifs et elle est décrite comme :

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I.60})$$

En pratique, les fonctionnelles de la LDA sous-estiment l'énergie d'échange des atomes et molécules, parce qu'elles se basent sur un gaz uniforme d'électrons.

On obtient le potentiel correspondant en dérivant l'expression par rapport à $\rho(\vec{r})$

$$V_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (I.61)$$

Il existe de nombreux travaux de paramétrisation de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, par exemple celle proposée par Perdew et Wang [Per92].

I.2.3.5.2. L'approximation des gradients généralisés (GGA)

L'approximation des gradients généralisé est appelée méthode non locale. En réalité les systèmes atomiques sont très différents d'un gaz d'électrons uniforme, les systèmes réels sont inhomogènes. Des corrections mettant en évidence la non uniformité de $\rho(\vec{r})$ ont été élaborés, par exemple en supposant que $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle des densités de charges locales et dépend également du gradient de la densité électronique.

L'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d^3 \vec{r} \quad (I.62)$$

Cette méthode consiste à introduire le gradient de la densité dans la description des effets d'échange et de corrélation. En effet, le gradient de la densité permet de prendre en compte la variation de la densité au voisinage de chaque point.

Nous avons utilisé dans nos calculs la forme de GGA proposée par Perdew-Burke et Enzerhofs [Per96].

I.2.4. Les pseudo-potentiels

La méthode du pseudo-potentiel est introduite pour simplifier les calculs. Les électrons de valence sont les seuls à intervenir pour déterminer les propriétés des molécules et des composés solides (liaison, magnétisme, propriétés électroniques, propriétés optiques) car les électrons des couches les plus profondes sont fortement liés au noyau, on les appelle électrons du cœur.

On peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé ; c'est l'approximation du cœur gelé qui consiste à réduire le système (noyaux + tous les électrons) à celui d'un système d'électrons de valence dans le pseudo-potentiel composé du potentiel du noyau et des électrons de cœur.

On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble (noyau et électrons de cœur) par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que

le potentiel crée par le noyau avec tous les électrons. C'est ce potentiel effectif qu'on appelle un pseudo potentiel.

La fonction d'onde des électrons de valence oscille rapidement dans la région du cœur à cause d'un fort potentiel ionique qui nécessite beaucoup d'ondes planes.

I.2.5. Théorème de Bloch

Les ions dans un cristal sont arrangés de telle façon que la structure cristalline se répète périodiquement et de façon infinie dans l'espace, donc la symétrie de translation simplifie les calculs des structures électroniques d'un cristal. Le système de taille infinie pourra donc être décrit de manière finie à la notion de périodicité. Ceci conduit au fait que le potentiel effectif, la densité électronique et les fonctions d'ondes peuvent être représenté par des fonctions périodiques :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{\text{eff}}(\vec{r}) \quad (\text{I.63})$$

$$\rho(\vec{r} + \vec{R}) = \rho(\vec{r}) \quad (\text{I.64})$$

$$\varphi_i(\vec{r} + \vec{R}) = \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.65})$$

où \vec{R} est le vecteur de translation des réseaux définis par :

$$\vec{R} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad (\text{I.66})$$

L'application de la condition de périodicité par symétrie de translation aux solutions des équations de Kohn-Sham permet d'écrire les fonctions d'onde sous forme de fonctions de Bloch [Blo28] :

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{I.67})$$

Avec \vec{k} le vecteur d'onde de l'espace réciproque. Seuls les vecteurs appartenant à la première zone de Brillouin sont pris en compte.

$u_{\vec{k}}(\vec{r})$ est une fonction périodique, pouvant être développé en série de Fourier sommée sur tous les vecteurs \vec{G} du réseau réciproque. Nous pouvons écrire la série de fourrier de l'énergie potentielle sous la forme :

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (\text{I.68})$$

On peut décrire la fonction d'onde comme une somme d'onde plane :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{G}+\vec{k}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (\text{I.69})$$

L'énergie cinétique est définie par :

$$E_{\text{cin}}(\vec{G} + \vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_e} (\vec{G} + \vec{k})^2 \quad (\text{I.70})$$

Ainsi, lorsqu'une fonction d'onde sera étendue sur une base d'ondes planes pour chaque point k , la somme sera tronquée à chaque partie d'une certaine énergie cinétique $E_{\text{cut-off}}$.

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} (\vec{G} + \vec{k})^2 < E_{\text{cut-off}} \quad (\text{I.71})$$

I.3. Notions de cristallographie

La cristallographie étudie la formation, la croissance, la forme extérieure et la structure interne des cristaux. Elle permet la détermination, la classification et l'interprétation des structures géométriques des cristaux et l'étude de leurs propriétés physiques.

I.3.1. Les origines de la cristallographie

Sténon a énoncé la première loi fondamentale de la cristallographie dite *loi de la constance des angles* en 1669. La seconde loi dite *loi des caractéristiques entières* a été énoncée en 1774 par Haüy en déduit que le cristal d'origine peut être décrit par un empilement de molécules semblables qu'il nomme « molécule intégrante » selon laquelle il suggéra que l'aspect régulier des cristaux était la conséquence d'une organisation interne de leurs éléments, par la suite son élève Gabriel Delafosse remplaça le terme précédent par maille élémentaire. Ils ont admis que les cristaux étaient constitués de parallélépipèdes identiques [Rou07].

En 1830 Hessel formalisa les *lois de symétrie* et établit les 32 classes de symétrie, mais son travail fut ignoré à l'époque. A cette même époque, en appliquant la géométrie analytique Miller proposa l'indexation rationnelle des plans réticulaires pour désigner l'orientation des faces cristallographiques, c'est une notation simple et performante.

Dans la contribution de Auguste Bravais, où il démontra à l'aide d'une étude purement mathématique l'existence de 32 classes de symétrie (*symétrie d'orientation*) réparties en 14 réseaux de Bravais. Ces derniers on peut les regrouper en 7 systèmes cristallins ou 6 familles cristallines définissant la forme de la maille. Il a également introduit la notion fondamentale de réseau réciproque.

La naissance de *la symétrie de position*, d'axes hélicoïdaux et des plans de glissements a été fondée et proposée par Schöke en 1867. Le problème du dénombrement et du classement des groupes d'espaces a été résolu par Fédorov et Schönflies. En 1890 ils ont proposé, séparément les 230 groupes d'espace [Rou07]. A cette date tout était prêt pour l'utilisation des rayons X qui sont découverte par Röntgen en 1895 [Ash02].

L'année 1912 a vécu la naissance de la cristallographie avec l'expérience de Von Laue qui démontra l'existence des réseaux cristallins et leur symétrie, et par la suite, confirma la nature électromagnétique des Rayons X. La Naissance de la radiocristallographie suite à la

découverte de la loi de Bragg en 1913. Les mesures de diffraction ont apporté la preuve expérimentale directe de la nature ordonnée et périodique de l'arrangement cristallin.

Enfin, on doit beaucoup à Wulff d'avoir mis au service de la cristallographie un outil géométrique remarquable c'est le canevas de Wulff (projections stéréographiques) qui facilite les études morphologiques et simplifie les calculs sur les réseaux.

I.3.2. Fondements de la cristallographie

I.3.2.1. Définitions

Le cristal représente l'état de la matière le plus fréquemment rencontré dans les matériaux et la structure est la description complète de l'empilement des objets (atomes, ions ou molécule) constituant le cristal. La cristallographie décrit l'architecture des cristaux, c'est-à-dire la répartition des atomes dans l'espace et les lois géométriques qui en fixent la position.

La science moderne définit l'état cristallin comme l'un des états caractéristiques de la matière, caractère périodique et ordonné à l'échelle microscopique. Le cristal est obtenu par translation dans l'espace de trois vecteurs non coplanaires d'une unité de base appelée maille primitive, qui est l'unité de répétition. Deux concepts fondamentaux sont à la base de la description de la structure cristalline : le réseau et le motif. On choisit par convention le motif le plus simple possible qui permet, par périodicité, de reproduire l'ensemble de la structure. Le motif peut être un atome ou un groupe d'atomes ayant une orientation et une géométrie bien déterminées. Dans le cristal, chaque nœud du réseau possède un environnement identique pour une direction donnée. La structure cristalline est donc déterminée à la fois par son motif et par son réseau spatial.

Une maille primitive est complètement définie par six paramètres de maille, trois de dimensions (linéaires) (a, b, c) ce sont des longueurs de chaque vecteur de base et trois angulaires (α, β, γ) ce sont les angles entre les vecteurs de translation fondamentaux. Souvent, on utilise pour décrire le cristal la maille conventionnelle qui contient plusieurs nœuds car elle est représentative de la symétrie totale. La multiplicité de la maille est alors définie par le nombre de nœuds qu'elle contient. Dans l'espace réel, l'objet est défini en termes de distance, dans l'espace réciproque, il est défini en termes de vecteur d'onde.

Chaque maille représentative d'un système possède également un certain nombre de symétries

Le postulat fondamental de la cristallographie est que le réseau cristallin reste invariant lors de certains déplacements de l'espace, cette transformation est appelé opération de symétrie. Un groupe ponctuel de symétrie est un groupe au sens mathématique formé par l'ensemble des opérations de symétrie qui laissent invariant au moins un point de l'espace sur lequel ces

opérations de symétrie agissent. Il existe des opérations de symétrie qui laissent le réseau inchangé, notamment certaines translations.

On peut observer quatre autres types d'opérations de symétries cristallographiques :

- Les rotations d'ordre 2, 3, 4 et 6, une rotation d'ordre n est une rotation d'angle $\varphi = \frac{2\pi}{n}$ autour d'un axe, noté n . L'élément de symétrie est un axe.
- Les réflexions, noté m (miroir). l'élément de symétrie est un plan.
- L'inversion, notée $\bar{1}$, l'élément de symétrie est un point.
- La roto-inversion c'est une combinaison de deux opérations de symétrie (rotation suivie d'une inversion) appelée rotation impropre, notée $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$.

La cristallographie consiste à classer les cristaux en fonction de leur symétrie.

On recense ainsi 32 groupes ponctuels, qui sont toutes les combinaisons possibles des opérations citées auparavant, allant du groupe 1 celui du système triclinique au groupe $m\bar{3}m$ qui est le groupe le plus symétrique du système cubique. Parmi les 32 groupes ponctuels, 11 contiennent l'opération d'inversion sont appelés classe de Laue se sont les groupes centrosymétriques. Chaque maille représentative d'un système possède également un certain nombre fini de groupes ponctuels de symétrie. On distingue 14 réseaux de Bravais ces derniers on peut les classer en 7 systèmes cristallins (a : triclinique, m : monoclinique, o : orthorhombique, t : tétragonal, R : trigonal, h : hexagonal, c : cubique). Si on considère toutes les symétries possibles des 14 réseaux on dénombre 230 groupes d'espace, qui résultent de la combinaison des 32 groupes ponctuels avec les 14 réseaux de Bravais.

Le réseau de Bravais est symbolisé par P comme primitive, S comme à faces latérales (pour A, B et C), R comme rhomboédrique, F comme à faces centrées et I comme l'intérieur centré. La lettre S a été recommandée par une sous-commission de l'union internationale de cristallographie [Fer08].

Les éléments de symétrie d'orientation qui forment les groupes ponctuels, décrivent la symétrie des formes des mailles externes, ces opérations excluent toute composante de translation. La symétrie d'orientation d'un cristal est inférieure ou égale à la symétrie d'orientation de son réseau.

Les groupes ponctuels permettent de décrire les symétries macroscopiques des cristaux. Pour décrire la symétrie microscopique du cristal on a besoin de définir des opérations de symétrie supplémentaires. Parce que la périodicité infinie du réseau cristallin implique la présence de translations qui sont absentes. Il s'agit des axes hélicoïdaux et plans de glissements. Le produit d'un miroir par une translation donne un plan de glissement et le produit d'une

rotation par une translation parallèle à l'axe de rotation donne un axe hélicoïdal dit vis. Il faut alors utiliser le postulat de Schonflies-Féodorov qui conduit à la description des symétries par les groupes d'espace.

I.3.2.2. Groupes d'espace

Le groupe d'espace d'un cristal est une description mathématique de la symétrie du réseau microscopique. Il s'agit d'un groupe au sens mathématique du terme. On appelle groupe d'espace du cristal l'ensemble des opérations de symétries qui transforme un point quelconque du cristal en un point équivalent ou identique. Tout groupe d'espace résulte de la combinaison d'un réseau de Bravais et d'un groupes ponctuel de symétrie : toute symétrie de la structure résulte du produit d'une translation du réseau et d'une transformation du groupe ponctuel.

Le symbole de Hermann-Mauguin dit symbole internationale est la notation la plus utilisé. Les groupes d'espace sont nommés par un symbole combinant l'identificateur du groupe ponctuel de symétrie avec des lettres majuscules décrivant le type de réseau. On note également des translations à l'intérieur du réseau sous forme d'axes à vis et de plans de glissement donnant un groupe d'espace cristallographique complet.

Un plan de réflexion m à l'intérieur des groupes ponctuels peut être remplacé par un plan de glissement désigné par a , b ou c selon la direction parallèle au glissement. Il existe aussi le glissement n qui est un glissement le long de la moitié d'une diagonale d'une face de la maille, et le glissement de type d qui est le long d'un quart d'une diagonale d'une face.

L'union internationale de cristallographie publie des Tables internationales de cristallographie ; dans le volume A (Symétrie de groupe d'espace) de Theo Hahn [**Hah05**] chaque groupe d'espace et ses opérations de symétrie sont représentées graphiquement et mathématiquement.

Il n'est pas nécessaire de connaître la totalité des éléments de symétrie pour construire le groupe puisque la présence de certains d'entre eux (appelés générateurs du groupe) implique la présence des autres éléments [**Rou07**].

L'ensemble des 230 groupes d'espace en trois dimensions résulte de la combinaison des 32 groupes ponctuels avec les 14 réseaux de Bravais. La figure I.2 résume un classement des structures selon la cristallographie géométrique [**Rou07**].

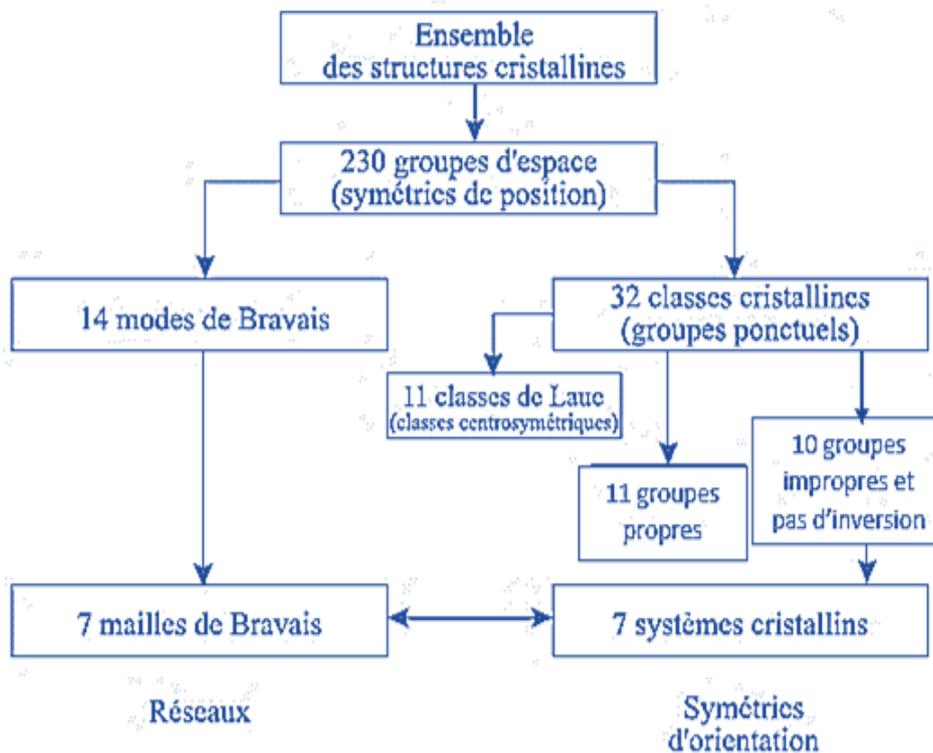


Figure I.2 : Classement des structures cristallographique

La position d'un point est donnée par ses coordonnées selon trois axes x , y et z , dans la base formée par les trois vecteurs fondamentaux de la maille cristalline. Sur chaque axe le module du vecteur fondamental est pris comme unité. Il résulte de la périodicité du cristal et de la définition de la maille que les coordonnées d'un point peuvent toujours être ramenées à trois nombres inférieurs à 1. On prend l'exemple du type ZnS blende qui a le réseau cubique à faces centrées, si l'on choisit l'origine des axes sur l'atome S, le motif est formé de S en $(0, 0, 0)$ et le Zn en $(1/4, 1/4, 1/4)$.

Les positions sont repérées par des lettres latines minuscules, dite lettre de Wyckoff dans les groupes d'espace.

I.3.2.3. Position de wyckoff

L'origine du terme position vient de la première collection anglaise de positions équivalentes dans les groupes spatiaux, qui apparaissait dans l'expression analytique des résultats de la théorie des groupes spatiaux par Ralph W.G. Wyckoff, qui peut être considéré comme un ancêtre des tables internationales pour la cristallographie. Chaque position de Wyckoff d'un groupe d'espace est étiquetée par une lettre latine minuscule qui s'appelle la lettre Wyckoff et chaque nombre de différentes positions de chaque groupe d'espace est fini, le nombre maximal étant de 27. Il y'a un total de 1731 positions pour les groupes tridimensionnels.

Une position de Wyckoff d'un groupe spatial G se compose de tous les points X pour lesquels les groupes de symétrie de site sont des sous-groupes conjugués de G .

Les points appartenant à une même position de Wyckoff sont dits équivalents par symétrie. Il existe des positions de Wyckoff générales et spéciales, qui se distinguent par leur symétrie et leur multiplicité.

La lecture du groupe spatial permet de retrouver tous les atomes équivalents dans la maille, les positions générales : x, y, z en dehors de tous éléments de symétrie et degré de symétrie de la classe correspondante.

Si un objet est situé sur un élément de symétrie non translatore, l'objet est alors en position particulière.

Pour les groupes avec mode de réseau non primitif, il faut ajouter les positions qui se déduisent par les translations du mode de réseau, comme exemple pour le mode de réseau intérieur centré $I(x + 1/2, y + 1/2, z + 1/2)$. On va donner l'exemple du groupe d'espace $Pnma$ qui a le numéro 62, tous les éléments de symétrie et les points équivalents avec leurs notations de Wyckoff sont donnés sur le tableau I.1.

Tableau I.1: Exemple d'une description du groupe d'espace $Pnma$ (N°62)

Nombre de sites	Notation de Wyckoff	Symétrie ponctuelle	Position équivalentes			
			(1) x, y, z	(2) $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$	(3) $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$	(4) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
8	d	1	(5) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(6) $x + \frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(7) $x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z$	(8) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$
4	c	.m.	$x, \frac{1}{4}, z$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, z + \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z}$	$x + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
4	b	$\bar{1}$	$0, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$
4	a	$\bar{1}$	$0, 0, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

Les groupes d'espace internationaux ne sont pas équiprobables. Une dizaine d'entre eux sont associés à des structures connues, alors que certains n'ont même jamais été observés.

I.3.2.4. Nomenclature et description d'une structure cristalline

Pour décrire une structure, il faut préciser : le système cristallin et le groupe d'espace, les paramètres de la maille directe, les coordonnées atomiques (position interne qui sont des fractions x, y et z) du motif, le nombre d'unités par maille noté Z et la densité du solide cristallin et la compacité. Plusieurs systèmes de nomenclature pour l'identification des structures cristallines sont en cours d'utilisation. Le prototype est le nom de la phase pour laquelle cette

structure cristalline a été d'abord déterminée. Les notations de Pearson et Strukturbericht sont largement utilisées.

I.3.2.4.1. Symboles de Pearson

Le symbole de Pearson ou la notation de Pearson est utilisée en cristallographie pour décrire la structure d'un cristal. Le symbole est composé de deux lettres en italiques suivies d'un nombre : une lettre minuscule désigne la première lettre du système cristallin de la phase considérée, suivie d'une lettre majuscule désigne le type de réseau et le chiffre donne le nombre d'atomes dans une maille.

I.3.2.4.2. Notation de Strukturbericht

Cette désignation commence par une lettre qui correspond globalement aux proportions d'atomes :

- A : un seul type d'atomes, à l'exception de la structure A15 qui a pour modèle Cr_3Si .
- B : deux types d'atomes en proportions égales.
- C : deux types d'atomes en proportion 2/1.
- D : composés du type A_mB_n .
- D0 : deux types d'atomes en proportion 3/1.
- E–K : types plus complexes.
- L : alliages.
- O : structures spécifiques aux cristaux organiques.
- S : silicates.

A cette lettre s'ajoute un nombre (par exemple A1), une lettre en indice (par exemple A_h), ou encore un nombre suivi d'un autre nombre ou d'une lettre en indice (par exemple L12, D0₂, C1_b)... qui correspond à un numéro d'ordre. Cette classification ne couvre pas toutes les structures cristallines car elle s'est arrêtée autour des cinquantes.

I.3.2.4.3. Symboles de Schönflies

Dans la notation de Schönflies, le symbole d'un groupe d'espace est représenté par le symbole du groupe ponctuel correspondant avec un exposant supplémentaire, c'est un numéro d'ordre arbitraire du symbole du groupe ponctuel. Cet exposant ne donne aucune information supplémentaire sur les éléments de symétrie du groupe d'espace. On utilise la notion de Schönflies dans la symétrie moléculaire.

Chapitre II



*Différents types de diagrammes de
phases d'alliages binaires et ternaires*



II.1. Généralités

La plupart des matériaux techniquement importants dans l'industrie sont rarement purs ou des alliages parfaitement homogènes, mais le plus souvent se sont sous forme d'alliages constitués d'atomes qui peuvent se regrouper dans différentes structures cristallines, ainsi que dans les deux arrangements non cristallins (liquide ou gaz) et sont nommés des phases.

II.1.1. Système

C'est un ensemble de corps simples ou composés entre lesquels des réactions physiques ou chimiques sont susceptibles de se produire.

II.1.2. Phase et constituant

Le mot phase qui désigne un corps homogène, pouvant contenir un nombre quelconque de substances composantes, qui se réfère uniquement à la composition chimique et à l'état thermodynamique de ce corps, sans considération ni de sa quantité ni de sa forme. Ainsi dans un même système plusieurs corps de même composition et de même état thermodynamique sont considérés comme une phase unique.

- On définit la phase comme une partie homogène d'un système, avec les mêmes compositions chimiques et propriétés physiques en tout point. Les différentes phases sont séparées par une interface. A l'état solide, une phase est caractérisée par sa structure cristallographique.
- Les phases sont constituées d'espèces chimiques appartenant au tableau de Mendeleev qui sont des constituants élémentaires. Les constituants indépendants sont des groupements chimiques nécessaires pour représenter toutes les phases. C'est une espèce chimiquement définie.

II.1.3. Alliage

Solide obtenu par cristallisation d'un mélange d'au moins de deux métaux liquides, certain solutions solides présentent une miscibilité en toute proportion des éléments A et B d'autres présentent une limite de solubilité.

II.1.4. Solution

C'est une phase condensée, liquide ou solide, formée à partir de deux constituants ou plus.

II.1.5. Solution solide

C'est une phase solide homogène constituée de plusieurs constituants. Il existe deux types de solutions solides.

II.1.5.1. Solution solide de substitution

Où l'élément prend la place d'un atome de l'élément principal (substitué) dans la maille cristalline qui reste inchangé, en général, mais le paramètre cristallin peut varier.

II.1.5.2. Solution solide d'insertion

L'élément étranger est incorporé dans la cellule primitive cristalline à côté ou entre deux atomes de l'élément d'origine.

La représentation de la formation des deux types de solutions solide est illustrée sur la fig.II.1.

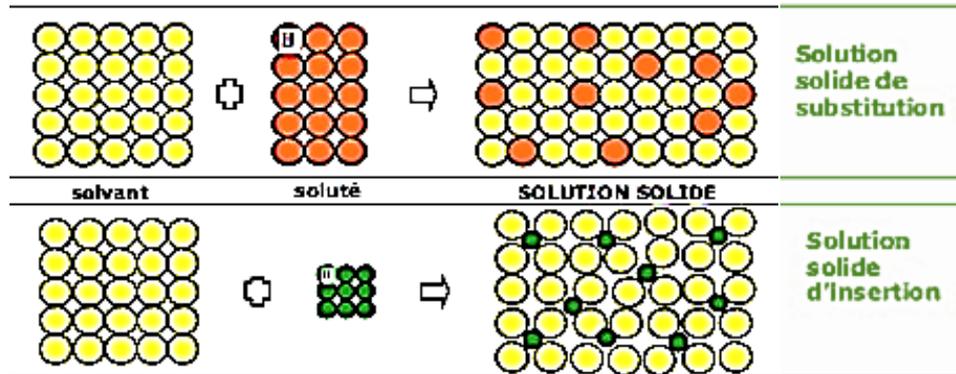


Figure II.1: Solution solide de substitution et d'insertion

II.2. Diagramme d'équilibre de phases

Les diagrammes de phases sont des courbes qui représentent les équilibres thermodynamiques des alliages d'un système (unaire, binaire, ternaire,...) en fonction des variables intensives (composition, température et pression). Dans tous les diagrammes d'équilibre binaires, la température T est portée en ordonnée et la composition en abscisse.

Le diagramme de phase d'un système thermodynamique quelconque peut être interprété comme une représentation graphique donnant les lieux géométriques des équilibres d'un liquide et d'une ou plusieurs phases solides.

II.2.1. Règles de miscibilité à l'état solide (règle de Hume-Rothery)

Généralement, pour que deux éléments A, B puissent être entièrement miscibles à l'état solide (soluble en toute proportion), les quatre conditions suivantes doivent être remplies:

- Les diamètres atomiques des deux éléments constituant le système ne diffèrent pas de plus de 15%.
- Les éléments doivent avoir la même structure cristalline.
- Les deux éléments doivent avoir la même valence (nombre d'électrons sur la couche extérieure de l'atome).
- Une électronégativité semblable.

Si tous les facteurs sont favorables, on observe le plus souvent une solution solide illimitée. C'est le cas de l'or et le cuivre. Les règles précédentes sont nécessaires mais non suffisantes.

Les diagrammes d'équilibre binaires sont les diagrammes les plus simples à établir. Leurs courbes déterminent les limites des domaines dans lesquels peuvent exister des phases, la composition et les proportions de ces différentes phases.

II.2.2. Règle des phases de Gibbs

Josiah Willard Gibbs vécu entre 1838 et 1903 a développé les bases mathématiques de la thermodynamique. Il a trouvé que le nombre de phases pouvant se former simultanément à l'équilibre dépend du nombre de constituants indépendants dans le système.

Le nombre de degrés de liberté d'un tel système, on l'appelle variance V . C'est le nombre de variables indépendantes nécessaires pour définir l'état d'équilibre d'un système. Elle peut être calculée à l'aide de la règle de Gibbs qui est donné par l'expression:

$$V = C + 2 - \varphi \quad (\text{II.1})$$

C : nombre de constituants du mélange indépendants.

φ : nombre de phases en équilibre.

2 : nombre de facteurs physiques de l'équilibre (la température et la pression).

Dans l'étude des systèmes qui intéressent la science des matériaux, la matière condensée et les équilibres liquide-liquide et liquide-solide, la pression est constante, ce sont donc des diagrammes isobares. Le nombre de variables indépendantes est fixé par la loi de Gibbs, donc l'expression devient:

$$V = C + 1 - \varphi \quad (\text{II.2})$$

Dans le cas d'un système binaire ($C = 2$) et à pression constante ce qui conduit à une représentation bidimensionnelle, l'expression de la variance devient:

$$V = 3 - \varphi \quad (\text{II.3})$$

Il y aura trois cas possibles qui sont:

II.2.2.1. Domaine monophasé

Dans le plan à deux dimension, x en abscisse et T en ordonnée. Dans le cas où le système n'est formé que d'une phase, ce système a deux degrés de liberté (bivariant $V = 2$): la température et la concentration qui peuvent être choisies arbitrairement donc les deux variables peuvent varier indépendamment. Les points et le domaine représentatifs de cette phase recouvrent une surface.

II.2.2.2. Domaine biphasé

Si le système est formé de deux phases donc, il a un seul degré de liberté. Il est décrit par trois variables la température et la concentration x_A^1 de A dans la première phase et la concentration x_A^2 du même élément dans la deuxième phase. Si on choisit la température, alors la composition des deux phases présentes est fixée, les domaines d'un système binaire monovariant sont des fuseaux plans qui s'alignent sur deux courbes conjuguées. Ces courbes limitent le domaine d'existence du système biphasé.

II.2.2.3. Domaine triphasé

La variance est nulle. La température et les compositions des trois phases présentes restent constantes. Un tel système est représenté par un segment isotherme appelé palier invariant sur lequel trois points fixes représentent les compositions des trois phases coexistent en équilibre sur une même horizontale.

Dans un système binaire ne peut exister simultanément plus de trois phases en équilibre. Les trois cas possibles sont rassemblés dans le tableau II.1:

Tableau II.1: Règle de phases de Gibbs dans le cas d'un système binaire.

Variance	Equilibre	Nombre de phases en équilibre	Domaine	Discussion	Cas
$V = 0$	Invariant	$\varphi = 3$	Triphasé	L'équilibre entre les trois phases ne peut avoir lieu qu'à une température déterminée (transformation isotherme)	1-Eutectique 2-Péritectique 3-Eutectoïde
$V = 1$	Monovariant	$\varphi = 2$	Biphasé	Les concentrations (C_1, C_2) des deux constituants et la température sont fixées dès que l'une des trois est imposée	Equilibre entre solide et liquide (fuseau)
$V = 2$	Bivariant	$\varphi = 1$	Monophasé	La concentration et la température sont deux variables indépendantes (on fixe T et la concentration)	1-Phase solide 2-Phase liquide

II.2.3. Diagrammes binaires présentant une miscibilité totale

Les métaux solubles l'un dans l'autre en toutes proportions à l'état solide sont rares car l'introduction d'un atome étranger dans le réseau d'un métal apporte des perturbations.

Dans ce cas, les deux constituants sont miscibles en toutes proportions aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide et le mélange solide formé par les cristaux de A et de B est appelé solution solide. Ces diagrammes se caractérisent par un domaine biphasé solide plus liquide. L'expérience montre que ces deux phases ont des compositions chimiques très différentes en gardant la même structure cristalline des deux constituants.

La réaction dans le domaine biphasé peut s'écrire de la façon suivante:



Il existe deux variétés de diagramme binaire à miscibilité totale à l'état solide:

II.2.3.1. Diagramme à un fuseau

Dans le cas des alliages bismuth-antimoine qui sont miscibles en toutes proportions en donnant une solution solide de structure rhomboédrique (trigonale). Les températures de solidification de tels alliages sont toujours intermédiaires entre celles des métaux purs constitutifs. Parmi les couples de métaux qui possèdent des diagrammes de cette forme on peut citer encore : (cuivre-palladium, cuivre-nickel, argent-or, argent-palladium, iridium-platine, germanium-silicium...). Le diagramme de phases du système Bi-Sb est représenté sur la figure II.2.

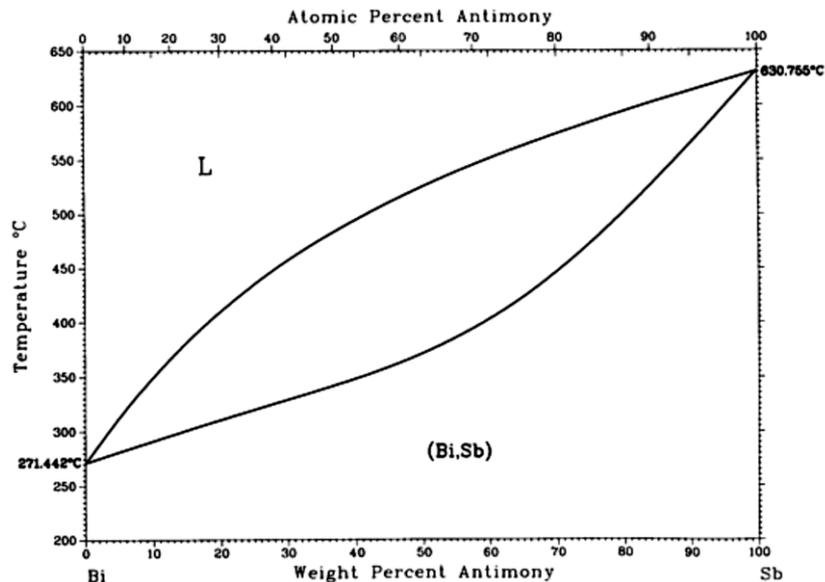


Figure II.2: Diagramme d'équilibre du système bismuth-antimoine présentant une miscibilité totale

II.2.3.2. Diagramme à deux fuseaux

Ce type de diagramme, possède un point de contact intermédiaire entre le liquidus et le solidus, sa température est inférieure à la température de fusion de chacun des deux constituants. A ce point qui s'appelle azéotrope le comportement de l'alliage est identique à celui d'un corps pur sans qu'on soit en présence d'un composé défini. Le point azéotrope peut être un maximum ou un minimum. Parmi les alliages présentant un diagramme de minimum de ce genre, on peut citer le système césium-rubidium qui est représenté sur la figure.II.3.

Ils existent d'autres couples de métaux qui possèdent des diagrammes de cette forme on peut citer : rubidium-potassium, antimoine-arsenic, fer-chrome, or-cuivre, cuivre-manganèse...

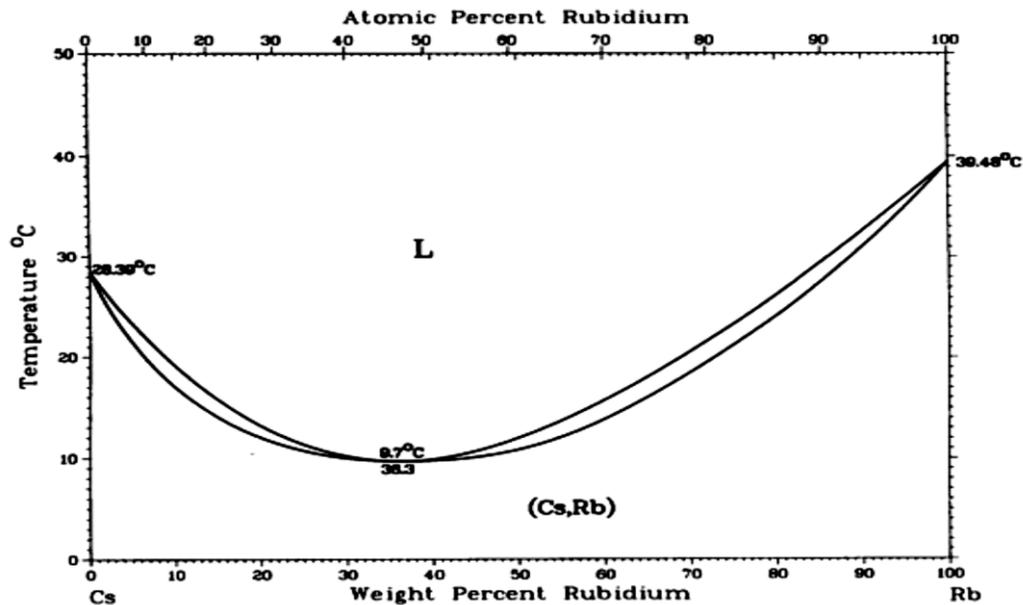


Figure II.3: Diagramme du système césium-rubidium à deux fuseaux

II.2.4. Diagrammes présentant une miscibilité partielle à l'état solide

Dans la majorité des alliages binaires, il n'existe pas de miscibilité des constituants en toutes proportions à l'état solide, le cas le plus fréquent est l'existence de deux solutions solides α solution primaire riche en métal A et β riche en métal B. dans ce type de diagramme les deux fuseaux de solidification se raccordent dans une région du diagramme en faisant apparaître un point d'équilibre entre une phase liquide commune et deux phases solides appartenant respectivement aux deux solutions solides.

On distingue deux types de diagramme à solubilité limitée.

II.2.4.1. Diagrammes présentant une réaction eutectique

Dans ce type de diagramme existe un point invariant dont la température est inférieure à la température de fusion des deux constituants. Trois phases sont en équilibre et le degré de

liberté du système est donc nul (équilibre invariant). On distingue deux phases primaires: α riche en élément A et β riche en élément B. E est un point invariant qui caractérise le point eutectique à la température T_E . A ce point trois phases sont en équilibre et la réaction eutectique peut s'écrire de la façon suivante :



A la température qui correspond au point eutectique la solubilité des deux constituants sera maximale. On présente comme exemple les alliages plomb-étain sur la figure II.4.

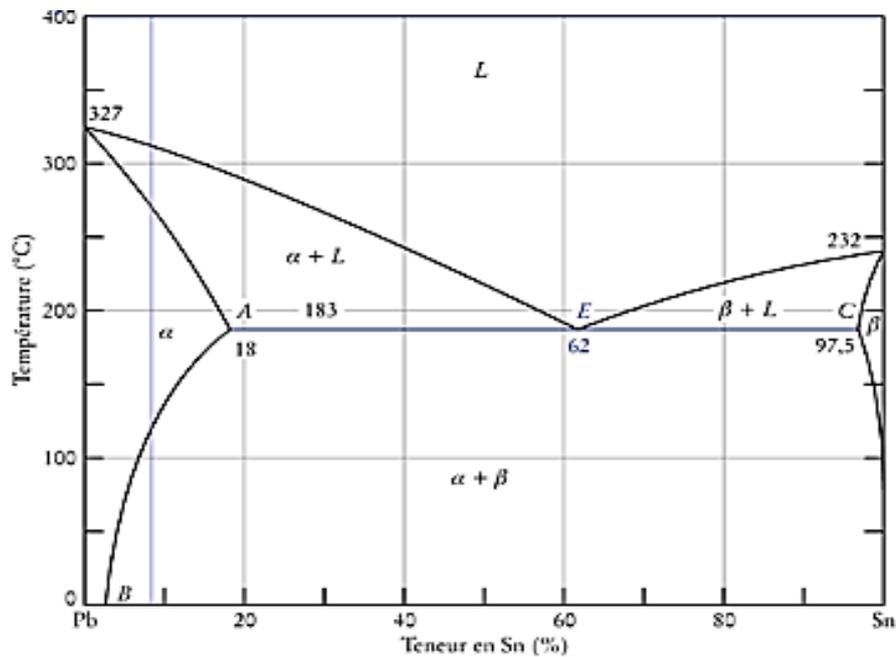


Figure II.4: Diagramme de phases plomb-étain

Nous avons au point eutectique, les conditions suivantes: deux phases solides, α (18 at.% Sn) et β (97.5 at.% Sn) sont en équilibre avec une phase liquide (62 at. % Sn) à 183°C.

II.2.4.2. Diagrammes présentant une réaction péritectique

Tout comme la réaction eutectique, la réaction péritectique présente une réaction invariante donc elle se produit à une température constante. La température du palier péritectique comprise entre les températures de fusion des deux constituants.

Nous présentons l'exemple du système Pt-Ag sur la figure.II.5, présentant une transformation péritectique à 1185°C et à 40.6 at.% Pt.

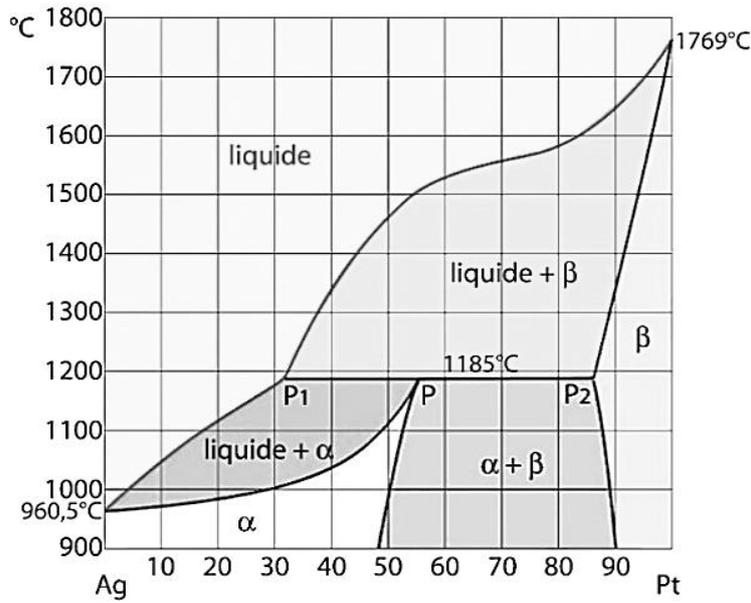


Figure II.5: Diagramme d'équilibre du système platine-argent présentant une réaction péritectique.

II.2.5. Diagramme à miscibilité nulle

Il y'a des cas où la miscibilité des deux constituants est faible et même négligeable, comme le cas des alliages argent-silicium dans lesquels les branches de solidus sont pratiquement confondues avec les axes de coordonnées comme le montre la figure II.6.

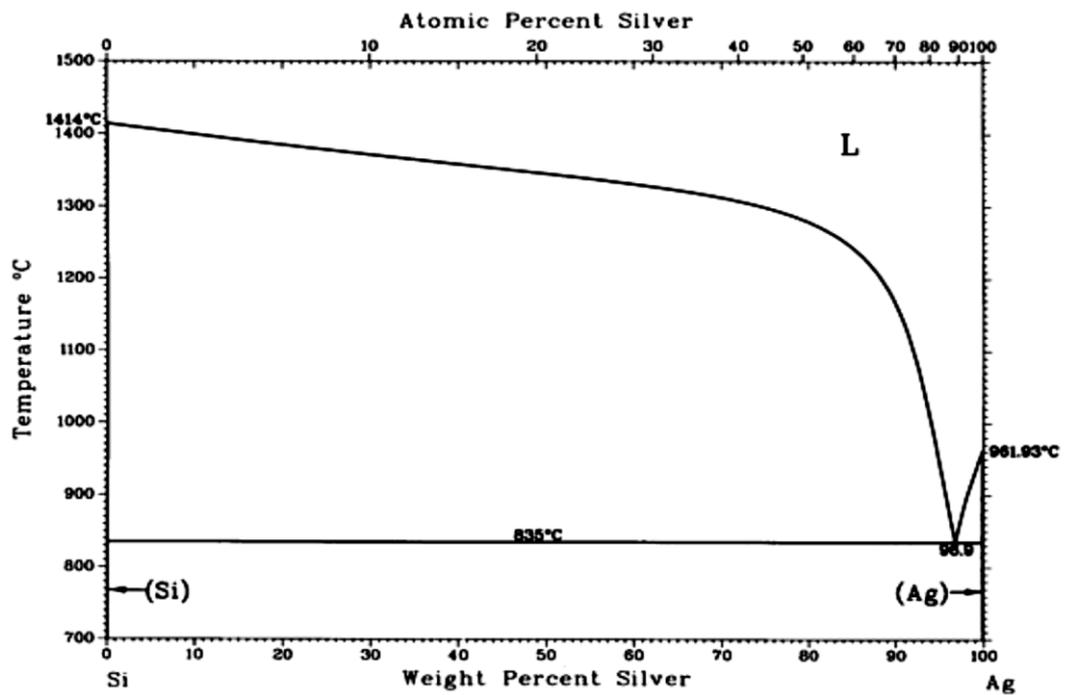


Figure II.6: Diagramme d'équilibre du système argent-silicium présentant une miscibilité nulle

II.2.6. Diagrammes présentant des phases intermédiaires

La plus part des diagrammes d'équilibre présentent entre leurs composants situés à chaque extrémité des phases intermédiaires. Elles sont souvent désignées par des lettres grecques dans leur ordre alphabétique sur le tracé du diagramme (figure II.7).

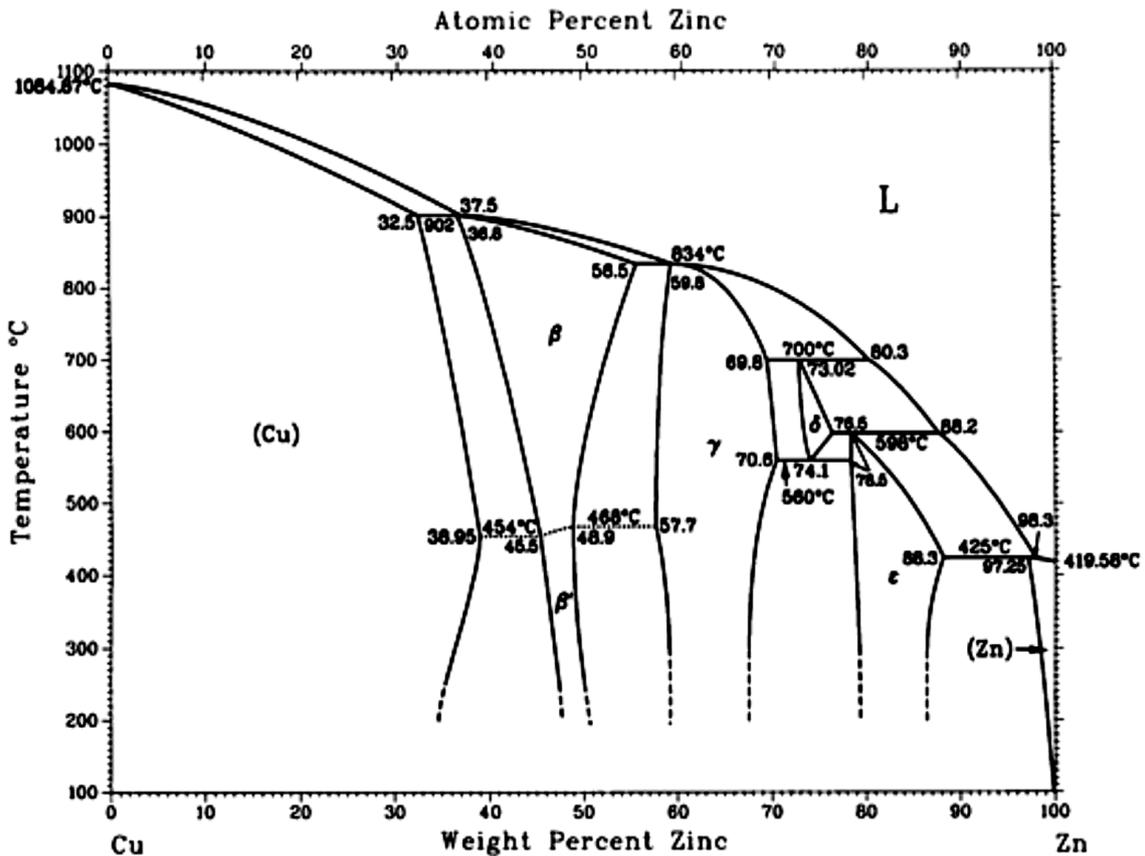


Figure II.7: Diagramme de phases cuivre-zinc

La structure des phases intermédiaires diffère de celle des métaux purs et des phases primaires, elles possèdent un domaine d'existence assez étendu dans l'échelle des concentrations. On les désigne généralement par la formule stœchiométrique la plus simple incluse dans leur domaine, formule qui correspond le plus souvent à la position du maximum de la courbe de liquidus.

II.2.6.1. Diagrammes présentant des composés définis

Il arrive souvent que pour des proportions particulières, les deux constituants réagissent entre eux pour former un composé défini. Il y a des composés stœchiométriques qui ont des points de fusion congruents et il existe par contre des cas où le composé se dissocie avant de parvenir à son point de fusion. La figure II.8 illustre le diagramme d'équilibre du système baryum-cuivre qui présente les deux variétés des composés définis.

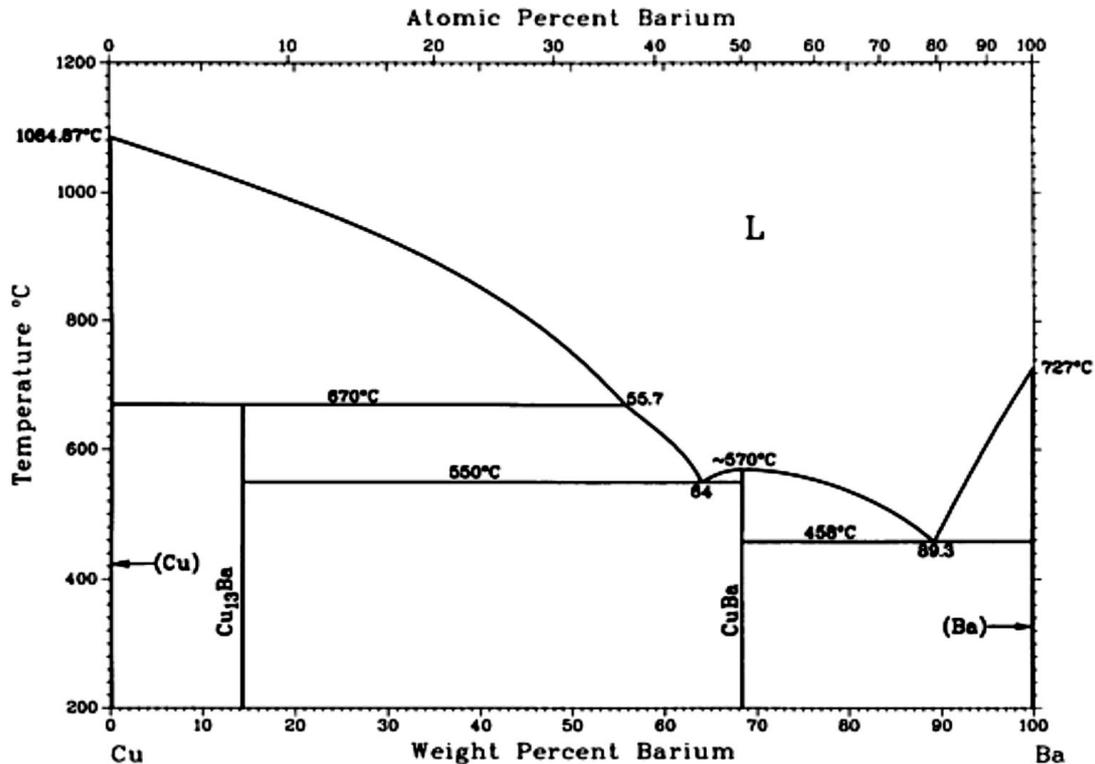


Figure II.8: Diagramme d'équilibre du système baryum-cuivre [Mas90]

II.2.6.2. Phases de Hume-Rothery (composés électroniques)

Ces composés correspondent à des concentrations électroniques par atome. Les structures cristallines des phases Hume-Rothery dans les systèmes à base de cuivre, ou d'argent comme les systèmes : Cu-Zn, Cu-Al et Cu-Sn, les alliages associés sont en corrélation avec la concentration en électrons par atome (valence de l'alliage). C'est ainsi que la première solution intermédiaire β de ces alliages a une concentration électronique (nombre d'électrons de valence par atome d'alliage) de 1.5 et apparaissent ensuite la deuxième phase γ avec une concentration électronique égale à 21/13 qui a une structure cubique complexe, avec une maille géante puis la phase ϵ de composition électronique 7/4 qui possède une structure hexagonale compacte, et enfin la phase η ou solution solide de A dans B de structure hexagonale compacte et la phase primaire α du solution solide de B dans A de structure cubique à faces centrées.

On présente l'exemple du système cuivre-zinc (figure II.7) où on remarque l'existence de deux solutions solides primaire α et η et l'existence de quatre phases intermédiaires non stœchiométriques stable dans un domaine de concentration très étendu [Mas90].

II.2.6.3. Phases de Laves

Ce sont des composés du type AB_2 ordonnées dans lesquels le rapport des rayons atomiques r_A/r_B varie assez peu autour d'une valeur idéale 1.225 ($1.17 \leq r_A/r_B \leq 1.29$) [Bén84].

On distingue trois types de composés, elles cristallisent dans trois structures possibles : cubique à faces centrées (C15), hexagonale (C14) qui sont majoritaires et une structure dihexagonale (C16) qui est minoritaire. Ces alliages ont une capacité d'insertion très élevée, cette propriété peut être expliquée grâce à l'existence de nombreux sites interstitiels au sein de la maille. Le tableau III.2 rassemble trois phases de laves avec leurs propriétés cristallographiques.

Tableau II.2: caractéristiques cristallographiques des phases de laves

Isotype	Structure	Empilement	Désignation strukturbericht	Groupe d'espace	Symbole de Pearson
MgZn ₂	Hexagonale	ABABAB....	C14	P6 ₃ /mmc	<i>hP12</i>
MgCu ₂	Cubique	ABCABC....	C15	Fd $\bar{3}$ m	<i>cF24</i>
MgNi ₂	Dihexagonale	ABACABAC...	C36	P6 ₃ /mmc	<i>hP24</i>

II.2.7. Diagramme monotectique

Il existe des métaux qui se séparent en deux liquides dans certaines limites de concentrations et de température on dit qu'ils présentent une lacune de solubilité à l'état liquide. Donc ce genre de diagrammes est caractérisé par l'existence d'un domaine à deux phases liquides non miscibles.

L'équilibre de deux phases liquides est régi, comme celui de deux phases solides par deux courbes conjuguées. La solubilité réciproque augmente avec la température et l'on admet que pour une température critique, les deux liquides ont la même composition. La figure II.9 présente l'exemple d'un diagramme binaire du système Al-In présentant une miscibilité partielle à l'état liquide

La réaction monotectique peut s'écrire de la manière suivante:



II.2.8. Conclusion

Les diagrammes de phases binaires sont faciles à interpréter. Les plus compliqués ne sont que la superposition des diagrammes cités en exemple auparavant et servent à construire les diagrammes ternaires et quaternaires.

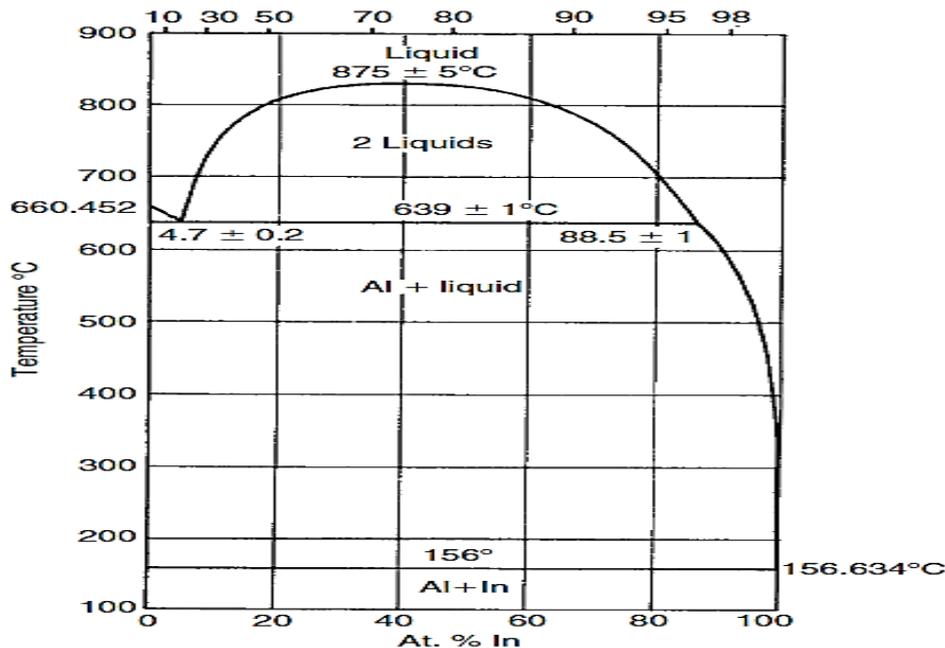


Figure II.9: Diagramme binaire du système aluminium-indium avec une lacune de miscibilité en phase liquide

II.3. Notions fondamentales sur la construction des diagrammes ternaires

II.3.1. Introduction

Pour construire un diagramme d'équilibre ternaire, il est nécessaire de connaître les trois systèmes binaires des trois composants dit les binaires limitrophes de ce ternaire.

La construction des diagrammes de phases des systèmes ternaires demande un certain savoir-faire pour définir le cheminement des phases depuis l'état liquide jusqu'à la cristallisation complète de toutes les phases en présence. Cette tâche s'avère très complexe même pour le spécialiste en science des matériaux.

II.3.2. Mode de représentation des systèmes ternaires

Les diagrammes ternaires ont la forme tridimensionnelle et ils ont un axe de température vertical. Ils sont représentés sous la forme d'un triangle équilatéral pour faciliter la présentation et l'interprétation. Les diagrammes d'équilibre des systèmes ternaires sont représentés dans l'espace par la combinaison de trois diagrammes binaires limitrophes, formant entre eux un prisme triangulaire (figure II.10).

Les sommets du triangle correspondent à ses constituants purs A, B ou C. Sur chaque arête (AB, BC ou CA) du triangle on peut indiquer la composition des mélanges binaires (entre 0% et 100% ou 0 et 1) et chaque point au cœur du triangle représente un mélange ternaire $A_xB_yC_z$. Il s'agit de positionner le point représentatif en fonction de la proportion de chaque constituant. Par exemple le point représentatif M se projette sur le triangle équilatéral de base

en m , la longueur mM indique la température, les hauteurs abaissées de m sur les côtés du triangle sont les concentrations des trois constituants. Ce type de représentation constitue le diagramme polythermique du ternaire.

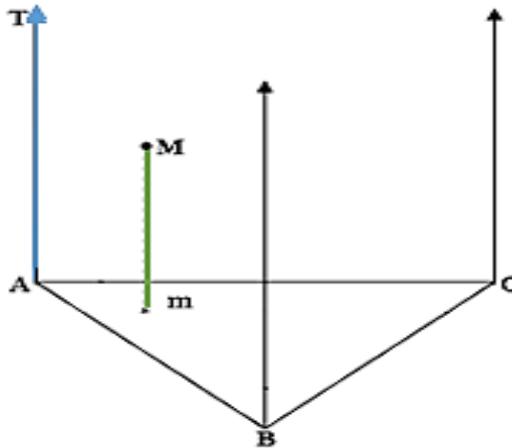


Figure II.10: Diagramme ternaire polythermique

Dans la pratique, il est plus commode de représenter le diagramme polythermique en projection sur le plan de la composition. Ce sont des coupes horizontales, ou encore des coupes verticales. Seules les nappes du liquidus sont projetées. Ceci permet une représentation simplifiée du système ternaire et des transformations invariantes [Pri66].

La représentation du plan des compositions la plus commode utilise une grille triangulaire équilatérale (figure II.11), donc les sommets sont les trois corps purs. Si le diagramme est compliqué dans un des angles ou on ne s'intéresse qu'aux alliages riches en un élément A, il est avantageux de prendre comme base un triangle rectangle isocèle afin de dilater les échelles de concentration de deux éléments B et C (figure II.12), ce qui revient à porter x_B et x_C en coordonnées cartésiennes à partir du point A.

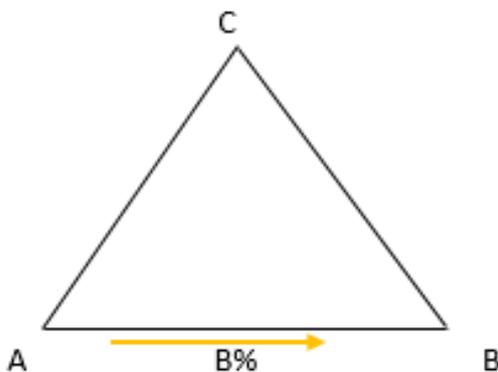


Figure II.11: Représentation du plan de compositions des ternaires dans un triangle équilatéral

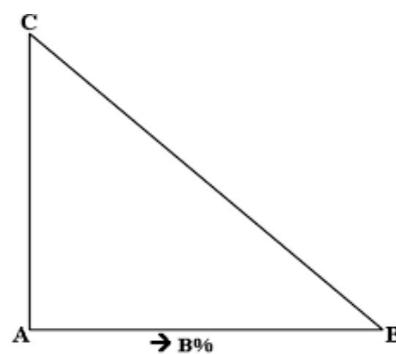


Figure II.12: Représentation dans un triangle rectangle isocèle

De manière plus générale, les systèmes ternaires peuvent former des composés définis binaires ou ternaires qui parfois jouent le rôle d'un corps pur, le système peut alors se décomposer en deux ou plusieurs triangles adjacents dont chacun est individuellement un système ternaire. La figure II.13 donne quelques exemples possibles de subdivision d'un système en plusieurs sous-systèmes adjacents. On voit ainsi que dans chacun des sous-systèmes ternaires, les angles formés par les axes ne sont plus ceux choisis pour le système global dont les sommets étaient les corps simples.

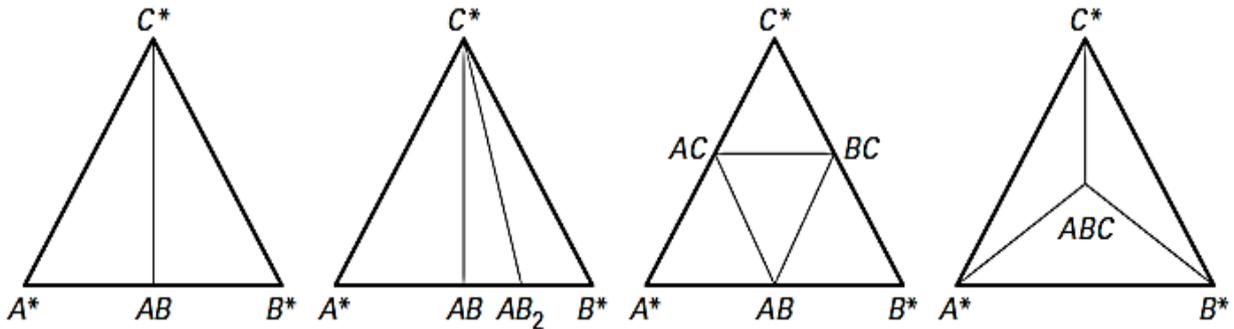


Figure II.13: Quelques exemples de triangulation des systèmes ternaires

II.3.2.1. Section isotherme

La section isotherme est une coupe horizontale du diagramme parallèle au plan de composition, à une température imposée T_0 comme montre la figure II.14. Elle représente les triangles triphasés, les segments de conjugaison ou conodes et même les invariants eutectiques, péritectiques et transitoire qui sont situés dans les coupes planes isothermes du diagramme, à la température de l'équilibre invariant.

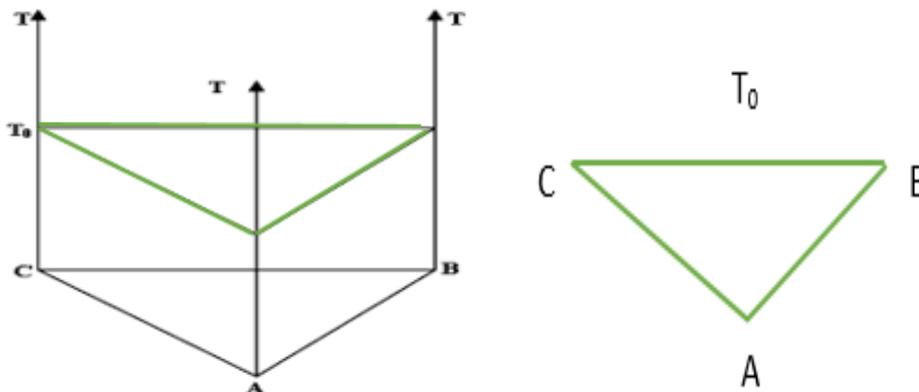


Figure II.14: Section isotherme d'un diagramme polythermique à la température T_0

II.3.2.2. Isoplèthe section ou isopléthique

Au sens strict, la coupe isopléthique d'un diagramme multiconstitué correspond à la condition imposée : fraction molaire $x_i = \text{constante}$ ou fraction massique $W_i = \text{constante}$. Mais on a pris l'habitude d'appeler aussi coupe isoplèthe d'un diagramme ternaire toute coupe plane qui établit une relation linéaire entre deux variables de composition. Les isoplèthes les plus utilisées en pratique sont, d'une part les coupes parallèles à une face binaire du diagramme $x_i = \text{constante}$ et d'autre part, celles qui passent par l'un des trois corps purs $x_i / x_k = \text{constante}$, un exemple du deuxième cas est illustré sur la figure II.15.

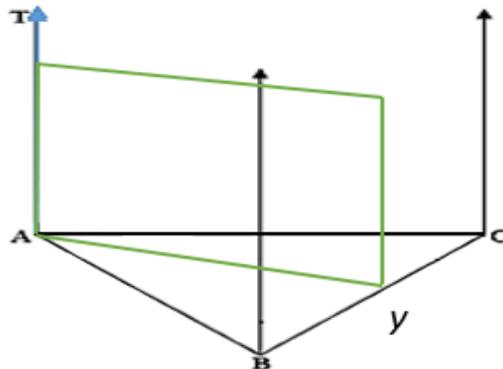


Figure II.15: Coupe isopléthique d'un diagramme polythermique

II.3.3. Détermination de la composition dans les systèmes ternaires

Une phase sera définie par ses concentrations x, y, z en chacun des éléments A, B et C respectivement. Les concentrations sont liées par les relations:

En pourcentage : $X + Y + Z = 100$; ou en fraction molaire: $x + y + z = 1$

Les compositions x, y, z en A, B et C du point L sont proportionnelles aux distances de ce point aux trois côtés du triangle ABC. Il existe deux façons de lire les concentrations sur le triangle qui représente la coupe isotherme.

II.3.3.1. Méthode des perpendiculaires

Le tracé des trois lignes perpendiculaires des trois côtés du triangle ABC se découpent au point L (figure II.16) et on a:

$$A\% = LM/HA$$

$$B\% = LN/HA$$

$$C\% = LP/HA$$

Il s'agit donc de positionner le point représentatif en fonction de la proportion de chaque constituant sachant que $A\%+B\%+C\%=100\%$

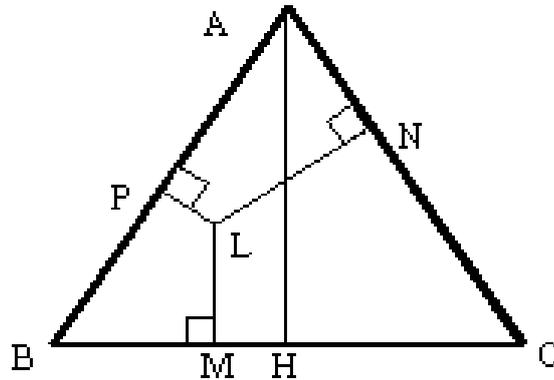


Figure II.16: Détermination de la composition d'un mélange L par la méthode des perpendiculaires

II.3.3.2. Méthode des parallèles

La détermination de la composition d'un mélange L est faite par le traçage des lignes passant par le point L (figure II.17) qui sont parallèles à chaque côté du triangle.

Le principe de cette représentation repose sur le fait que la somme des segments $LM+LN+LP=AB=AC=BC$

Les compositions de l'alliage L sont:

$$A\% = aB = PC$$

$$B\% = bC = NA$$

$$C\% = cA = MB ; \text{ Avec: } Ac + cP + PC = 1$$

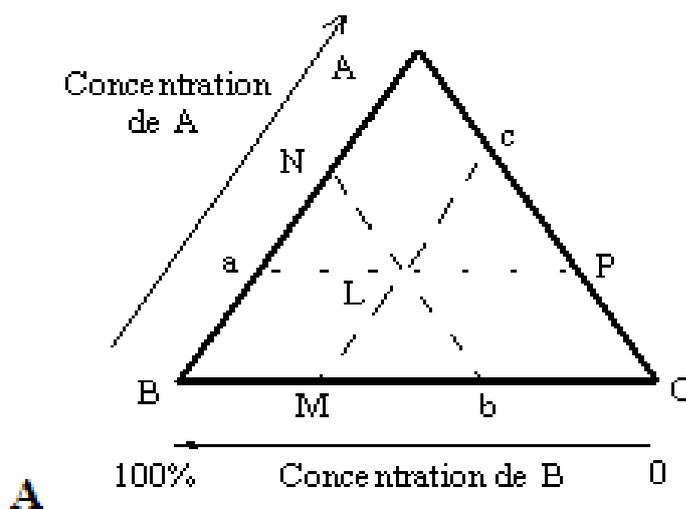


Figure II.17: Détermination de la composition d'un mélange L par la méthode des parallèles

II.3.4. Application de la loi de Gibbs dans le cas des systèmes ternaires

Les variables intensives qui définissent l'état du système (condensé) sont la température T et les concentrations x_A et x_B de deux éléments dans les diverses phases (x_C est automatiquement fixé puisque $x_A + x_B + x_C = 1$)

Avec trois constituants A, B et C, la règle des phases de Gibbs donne pour la variance :

$$V = 4 - \varphi \quad (\text{II.7})$$

Ce qui conduit à prévoir quatre cas seulement:

II.3.4.1. Domaine monophasé

Le système est trivariant, la monophasé occupe une fraction de volume dans l'espace du diagramme. Elle se trouve bordée par diverses surfaces qui correspondent à l'apparition d'une seconde phase au sein du système en équilibre. Dans tous les domaines où existe cette phase, on peut faire varier les deux concentrations x_A , x_B et la température de façon indépendante, sans modifier la nature de la phase considérée.

II.3.4.2. Domaine biphasé

Le système est bivariant, ce qui signifie qu'à toute température fixée, chacune des deux phases en équilibre occupe encore un espace monodimensionnel, qui est une courbe plane isotherme.

Pour un liquide L en équilibre avec un solide α comme sur la figure II.18, il existe quatre variables de composition chimique et pour fixer la position de ces deux phases dans le plan de composition, on peut choisir dans ce cas x_a et x_c pour le solide et x_b et x_b' pour le liquide. Les fractions molaires du troisième élément dans chaque phase s'obtiennent comme complément à 1 de la somme des deux autres à température fixe:

$$x_1 = 1 - x_2 - x_3 \quad (\text{II.8})$$

Les équilibres biphasés sont donc constitués par des bipoints, appelés segments de conjugaison ou conodes et qui s'appuient à chaque température sur deux courbes conjuguées bordant chacune une monophasé (fig.II.18). Ces courbes engendrent deux surfaces conjuguées lorsque la température varie.

Les espaces biphasés occupent donc dans le diagramme un volume constitué d'une infinité de bipoints isothermes et isobares.

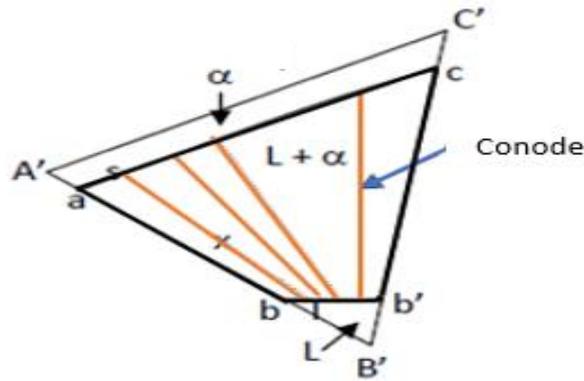


Figure II.18: Section isotherme avec l'existence d'un domaine biphasé

II.3.4.3. Domaine triphasé

Les domaines à trois phases ont un seul degré de liberté. Si l'on fixe la température, les compositions des trois phases sont donc fixées, le domaine triphasé forme un triangle isotherme et isobare bordé par trois domaines biphasés. Les conodes biphasées s'orientent parallèlement aux côtés du triangle en s'en approchant. En variant la température le triangle triphasé décrit un volume limité par trois courbes, lieu des trois sommets. Ces lignes sont appelées lignes monovariantes de l'équilibre triphasé. Le triangle triphasé est aussi connecté par ses sommets à trois domaines monophasés. La figure II.19 illustre un exemple de trois différents domaines existants sur une section isotherme.

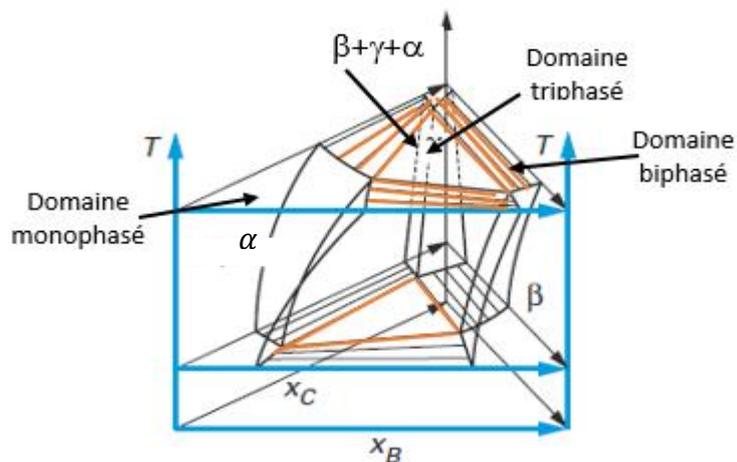


Figure II.19: Différents domaines d'une section isotherme au-dessous du point invariant eutectique ternaire [Her03]

II.3.4.4. Domaine quadriphasé

Le système quadriphasé est un invariant, constitué de quatre phases de compositions et de température fixes, représenté par un point dans un diagramme d'équilibre. Il s'agit là d'un

équilibre isotherme analogue aux cas d'une réaction eutectique ou péritectique dans le système binaire.

II.3.5. Règles concernant les coupes isothermes ou isopléthiques d'un ternaire

Prenons la relation de Palatnik et Landau [Pal64]:

$$|\Delta\varphi| = D - D_F$$

$$D - |\Delta\varphi| = D_F$$

où :

- D : la dimension géométrique du diagramme (2 pour un binaire T, x et 3 pour un ternaire T, x_A , x_B).
- D_F : la dimension d'une frontière (0 pour un point, 1 pour une ligne et 2 pour une aire,...).
- $\Delta\varphi$: la différence de nombre de phases en équilibre dans deux domaines adjacents suivant une frontière D_F .

Pour une coupe isotherme ou verticale, on aura toujours $D = 2$ puisqu'il s'agit d'une coupe plane.

II.3.5.1. Cas des sections isothermes

- Le passage d'un domaine monophasé à un domaine biphasé ou inversement se fait à travers une frontière dont la nature géométrique sera défini par:
 $D_F = 2 - (2 - 1) = 1$, cette frontière est donc une ligne.
- Le passage d'un domaine biphasé à un domaine triphasé ou inversement se fait à travers une frontière dont la nature géométrique sera défini par:
 $D_F = 2 - (3 - 2) = 1$, cette frontière est une ligne.
- Le passage d'un domaine monophasé à un domaine triphasé tel que:
 $D_F = 2 - (3 - 1) = 0$, cette frontière est donc un point.

II.3.5.2. Cas des sections isoplèthes

Compte tenu des différents domaines de stabilité de phases, on peut arriver à des plus complexes que les cas précédentes, ce qui laissent apparaître un nombre de phases qui peut varier de un à quatre. Ainsi:

- Le passage d'un domaine monophasé à un domaine biphasé se fera à travers une ligne, qui sera défini par : $D_F = 2 - (2 - 1) = 1$.
- Le passage d'un domaine biphasé à un domaine triphasé sera défini par:
 $D_F = 2 - (3 - 2) = 1$ cette frontière est donc encore une ligne.

- Le passage d'un domaine monophasé à un domaine triphasé se fera à travers un point tel que: $D_F = 2 - (3 - 1) = 0$.

II.3.6. Equilibre à deux phases (miscibilité totale)

Les systèmes donnant lieu à la formation de solutions solides ternaires illimitées sont peu nombreux, car il est rare de trouver trois métaux solubles l'un dans l'autre en toutes proportions [Gui64].

Le système décrit est constitué de trois composants A, B et C qui sont complètement solubles l'un dans l'autre, à la fois à l'état liquide et à l'état solide. Le liquidus et le solidus ternaires, représentés par des surfaces incurvées (voiles), qui s'appuient sur les trois fuseaux binaires limitrophes et se pincent sur les axes des corps purs aux trois points de fusion des trois constituants renferment un espace constituant la région biphasique des deux solutions solide et liquide. Les surfaces liquidus et solidus ternaires ont l'aspect de la figure II.20.

La détermination expérimentale des températures de liquidus et solidus pour une série d'alliages dans un système, fournit des données permettant de tracer des isothermes sur les surfaces de liquidus et de solidus. Ces isothermes peuvent être décrits de manière pratique sur une vue projetée à la base du modèle spatial, par exemple la Fig.II.21 montre une projection de liquidus du système Ag-Au-Pd sur le plan des compositions à différentes températures [Wes82].

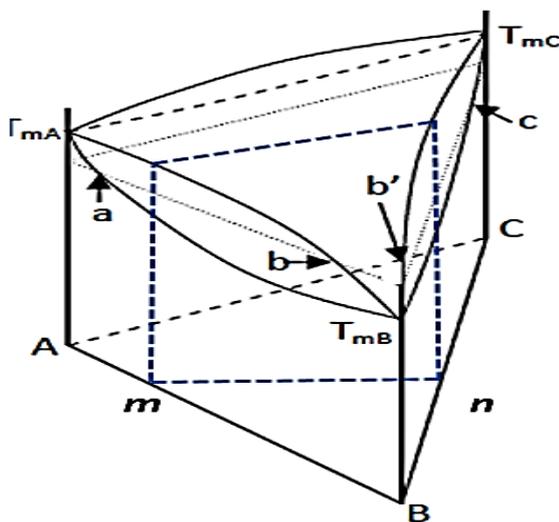


Figure II.20: Diagramme ternaire présentant une miscibilité totale

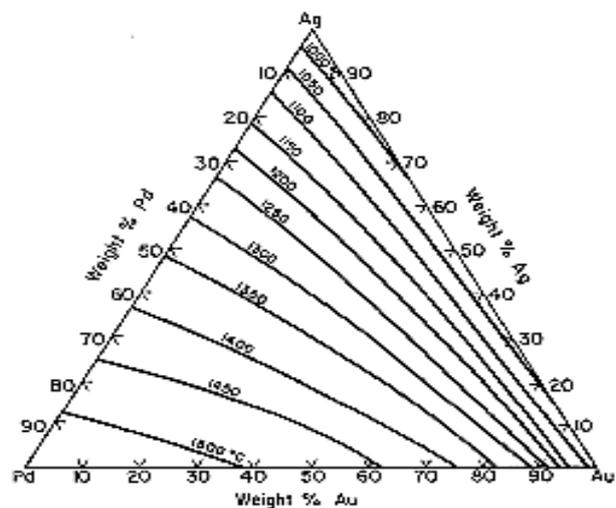


Figure II.21: Projection du liquidus du système Ag-Au-Pd sur le plan des compositions [Wes82]

Une coupe isotherme à une température T entre la température de fusion de l'élément B et celles des deux éléments A et C est représentée sur la figure II.22, et la figure III.23 présente une coupe isoplèthique du diagramme ternaire de trace mn . La région à deux phases consiste en un faisceau de lignes de jonction de direction variable, chaque ligne de jonction relie les points de composition du liquide et ceux du solide α coexistant en A avec C .

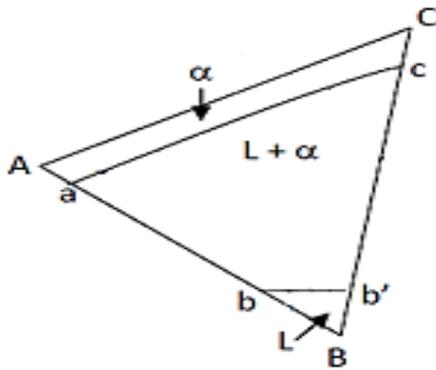


Figure II.22: Coupe isotherme du diagramme de la figure.II.19 à T tel que

$$T_B < T < T_A < T_C$$

Dans un système ternaire, quelles que soient la nature des systèmes binaires limitrophes on peut avoir au maximum quatre phases en équilibre qui engendre des réactions invariantes.

II.3.7. Equilibre à trois phases (monovariant)

Les cas suivants seront considérés:

- Le liquide plus deux solutions solides primaires donnant une réaction eutectique à trois phases: $Liq \rightleftharpoons \alpha + \beta$
- Le liquide plus deux solutions solides primaires donnant une réaction péritectique à trois phases: $Liq + \alpha \rightleftharpoons \beta$
- La transition entre réactions eutectique et péritectique
- Les deux liquides plus une solution solide primaire donnant une réaction monotectique à trois phases: $Liq_1 \rightleftharpoons Liq_2 + \beta$ (cas du ternaire Pb-Zn-Sn).
- Le système contenant une lacune de miscibilité à l'état solide qui se ferme dans le système.

II.3.7.1. Réaction eutectique avec une surface de solubilité (premier type)

Dans le diagramme ternaire A-B-C illustré sur la figure II.24, on suppose qu'il existe une miscibilité totale des liquides. Le système binaire A-C montre également une solubilité totale, tandis que les deux autres systèmes binaires A-B et B-C montrent une solubilité partielle,

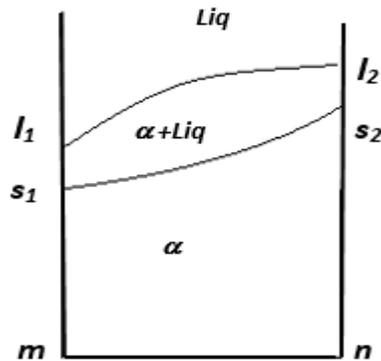


Figure II.23: Coupe isoplèthique du diagramme de la figure II.20

donc nous avons le cas où deux des trois systèmes binaires présentent un eutectique et le troisième un fuseau. Nous avons deux solutions solides primaires ternaires α et β , l'une riche en métal B et l'autre riche en métaux A et C. Leurs domaines sont limités par deux courbes conjuguées. Chacune représente une région monophasée séparée l'une de l'autre par une région biphasée $\alpha + \beta$. On suppose que la température du point eutectique M représentant la réaction eutectique dans le système A-B est supérieure à celle du point N représentant la réaction eutectique dans le système binaire B-C. La vue du modèle spatial (Fig.II.24) montre que le liquidus est constitué de deux surfaces (nappes) AMNC et BMN qui se rencontrent suivant une vallée MN. La courbe MN diminue progressivement lorsqu'elle traverse le système du côté AB au côté BC.

L'espace triphasé est associé à la réaction eutectique $\text{liq} \rightleftharpoons \alpha + \beta$ qui se produit sur une plage de température dans un système, pas à température constante comme dans un système binaire.

La figure II.25 montre des triangles typiques à plusieurs températures. Les coins de ces triangles représentent les compositions des phases coexistent en équilibre aux températures particulières concernées. On observe que la réaction eutectique se produit avec la baisse de la température et la composition liquide change le long de la courbe MN, les triangles à différentes températures illustrant l'avancement de la réaction eutectique.

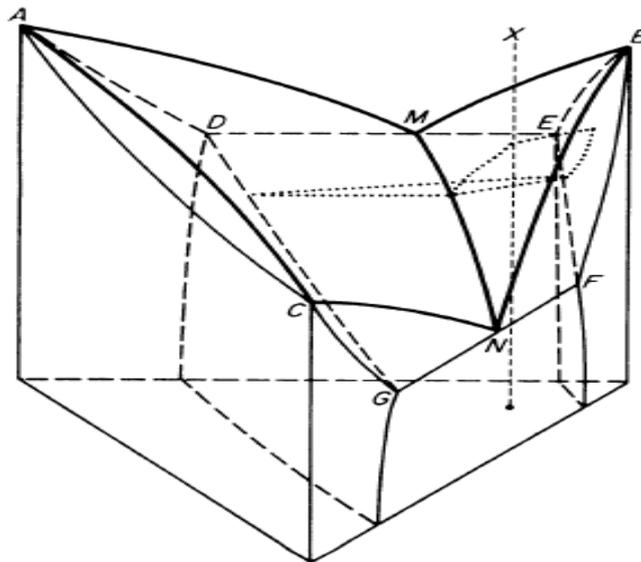


Figure II.24: Diagramme ternaire présentant une miscibilité limitée du premier type [Wes82]

La région triphasée peut être considérée comme constituée d'un empilement de triangles isotherme, et sa forme est illustrée à la figure II.25. La figure II.26 montre les projections du liquidus, avec la courbe mn représentant la vallée eutectique MN.

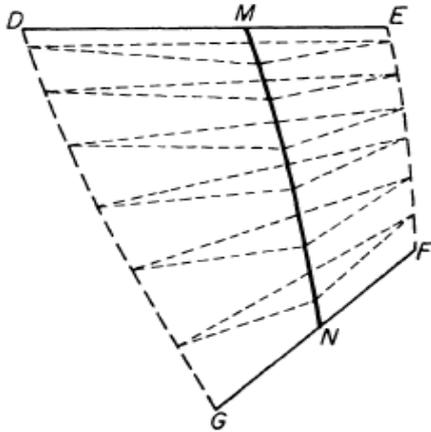


Figure II.25: Région triphasé (α , β et liquide)

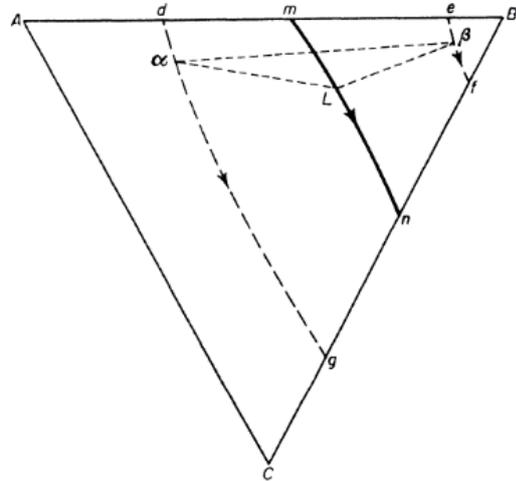


Figure II.26: Vue projetée sur la base du modèle spatial du système montré à la Fig. II.24

En principe, la vallée MN peut indiquer un point maximum ou minimum, dans l'exemple illustré, la courbe diminue progressivement lorsqu'elle traverse le système du côté AB au côté BC. La possibilité d'une courbe eutectique montrant un maximum ou un minimum a déjà été mentionnée. Dans une vue projetée, ces cas sont distingués par les directions des flèches sur la projection de la courbes eutectique par exemple, comme sur les deux figures II.27 et II.28.

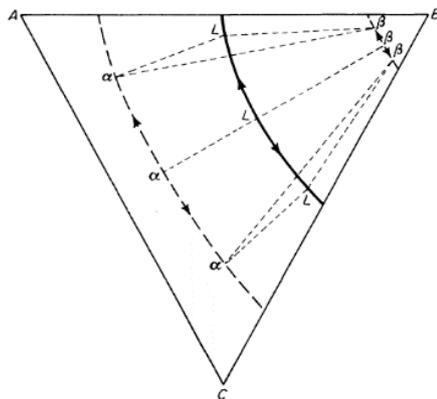


Figure II.27: Vue projetée du système sur laquelle la vallée eutectique montre un maximum

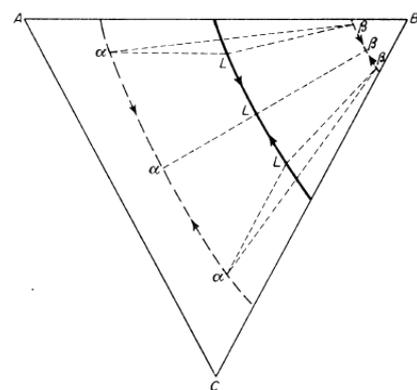


Figure II.28: Vue projetée du système sur laquelle la vallée eutectique montre un minimum

Une coupe isotherme représentative du modèle spatial illustré à la figure II.24 à une température comprise entre celles des deux eutectiques binaires est représentée à la figure II.29 à des lignes de jonction typiques sont représentées traversant les régions à deux phases. La figure II.30 montre une coupe isotherme à l'état solide c.-à-d. à basse température. La forme d'une section verticale passant par le coin B et traversant le système au milieu du côté AC est illustré à la figure II.31.

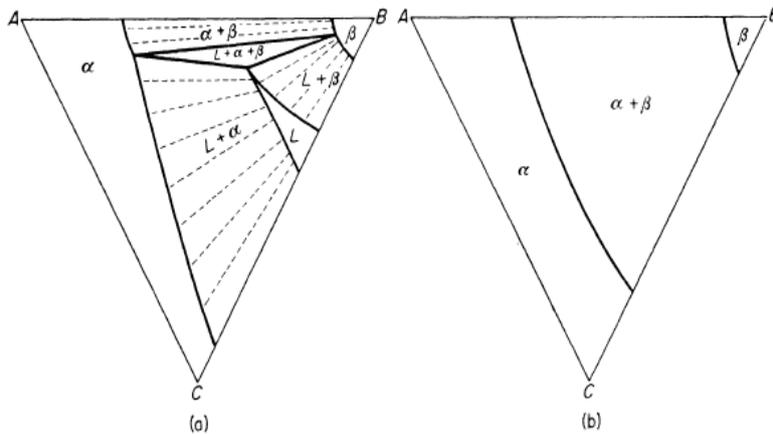


Figure II.29: Coupe isotherme du diagramme de la figure II.23 à $T_N < T < T_M$

Figure II.30: Coupe isotherme à l'état solide

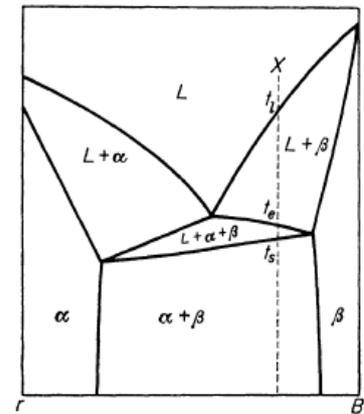


Figure II.31: Coupe isopléthique

II.3.7.2. Cas d'une réaction péritectique (deuxième type).

Le système ternaire dont les binaires limitrophes présentent deux péritectiques et un fuseau. C'est un équilibre monovariant péritectique du deuxième type. La figure II.32, représente le modèle spatial, dont le système binaire B-C montre une solubilité complète, alors que les deux systèmes A-B et A-C impliquent une solubilité partielle. Ce sont deux péritectiques binaires, les deux solutions solides sont α et β respectivement. L'espace triphasé est associé à la réaction péritectique $liq + \alpha \rightleftharpoons \beta$ qui se produit sur une plage de température. On voit que le liquidus du diagramme est constitué de deux nappes AMN et MBCN, auxquelles correspondent deux nappes de solidus. Ces surfaces de liquidus se coupent le long de la courbe péritectique monovariante MN, qui n'est pas une vallée comme dans le type de système eutectique, mais plutôt un « épaulement », la courbe du liquide est toute entièrement à gauche.

Les courbes EF et DG joignent les points représentant les compositions respectives de α et β . Les courbes MN, DG et EF ne se situent pas dans le même plan et la courbe DG se situe sous la surface EMNF. L'espace triphasé, représentant la coexistence de liquide, α et β et participant à la réaction péritectique, est délimité par les trois surfaces EMNF, DMNG et EDGF. La figure

II.33 présente une région triphasée peut être considérée comme constituée d'un empilement de triangles isothermes. La figure II.34, illustre les projections du liquidus, avec la courbe mn représentant la vallée monovariante péritectique MN.

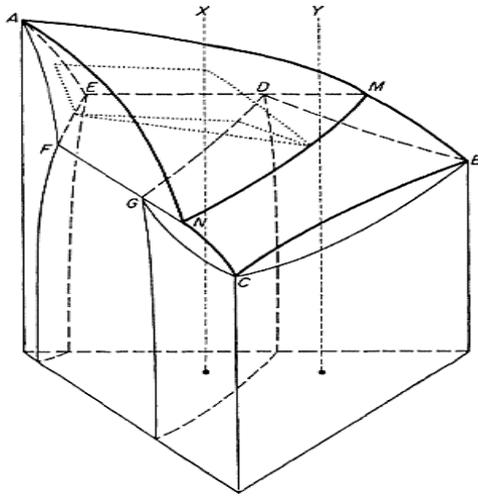


Figure II.32: Modèle spatial montrant une réaction péritectique d'un système monovariant

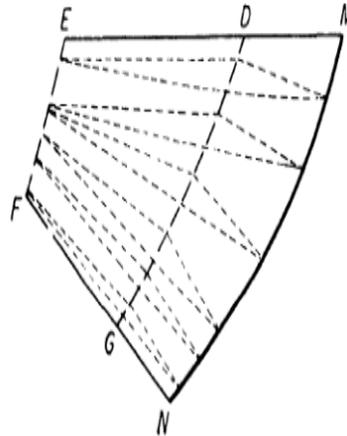


Figure II.33: Région triphasé (α , β et liquide) à plusieurs températures.

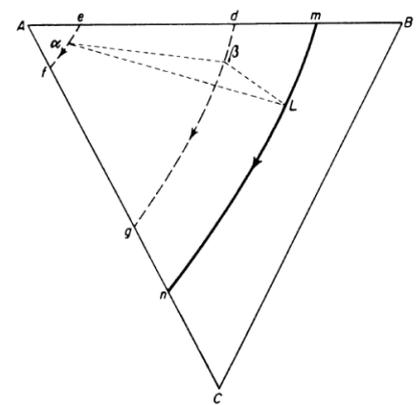


Figure II.34 : Vue projetée sur la base du modèle spatial illustré sur la Figure. II.32

La figure II.35 montre une coupe isotherme à une température comprise entre celles des deux réactions péritectiques binaires. La forme d'une coupe isotherme à une basse température est représentée sur la fig.II.36. Une coupe verticale à travers l'espace triphasé présente une section passant par le coin A et traversant le système au milieu du coté BC noté r est illustrée à la figure II.37. Lorsque l'espace se termine dans les systèmes binaires, il se réduit pour devenir une ligne, soit la ligne EDM ou FGN.

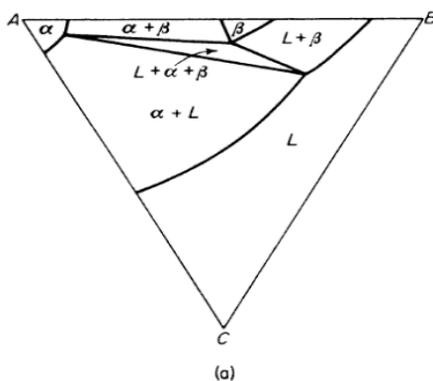


Figure II.35: Coupe isotherme à $T_N < T < T_M$

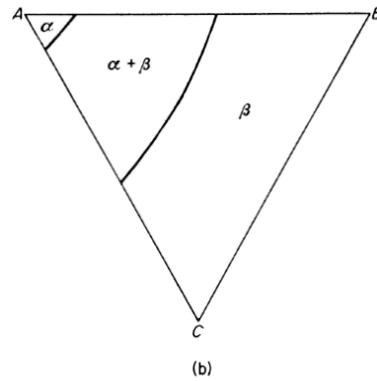


Figure II.36: Coupe isotherme à basses températures

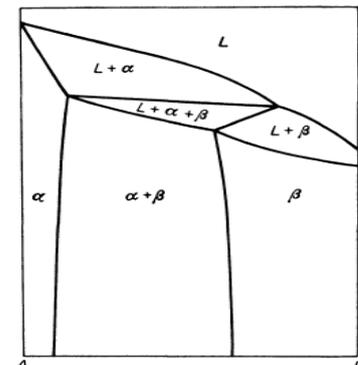


Figure II.37: Coupe isopléthique

II.3.7.3. Cas d'une transition entre les réactions eutectique et péritectique

Il est possible qu'au sein d'un système ternaire donné, une transition d'un type de réaction à trois phases à un autre se produise, par exemple d'une réaction péritectique $\text{Liq} + \alpha \rightleftharpoons \beta$ se transforme à une eutectique $\text{Liq} \rightleftharpoons \alpha + \beta$, ou inversement, par simple changement de composition de l'alliage ternaire. Une telle occurrence est illustrée par le système ternaire représenté à la figure II.38. Cette figure montre trois diagrammes binaires limitrophes. Dans ce cas le système binaire B-C présente une solubilité complète, A-B présente une réaction péritectique et le système AC présente une réaction eutectique, dans les quels la direction de la courbe de composition liquide change par rapport à celle des courbes de composition β au sein du système, de manière à conduire à une transition.

Dans notre cas la température de la réaction péritectique du système A-B est supérieure à celle de la réaction eutectique du système A-C. il convient de noter que les projections de la courbe du liquidus et de la courbe de solidus du côté de la phase β n'indiquent pas une intersection réelle de ses deux courbes. La dernière courbe de composition passe en fait sous la première dans le modèle spatial. La région triphasée du système est composée d'une série continue de triangle de formes diverses, c-à-d une partie de la région étant associée à la réaction péritectique et une autre partie associée à la réaction eutectique.

Parmi les alliages qui subissent la réaction en trois phases, certains, avec des compositions situées du côté AB du système, seront totalement péritectiques dans leur phases de solidification en trois phases, et d'autres vers AC seront entièrement eutectiques. Il existe cependant une gamme intermédiaire de compositions dans laquelle se produit un changement de la nature de la réaction en trois phases au cours de la solidification.

Si la température de la réaction eutectique dans le système A-C était supérieure à celle du péritectique du système binaire A-B, une transition d'eutectique à peritectique pourrait se produire dans le système ternaire. La figure II.39 présente une projection des liquidus sur le plan des compositions avec la courbe MN représentant la vallée monovariante.

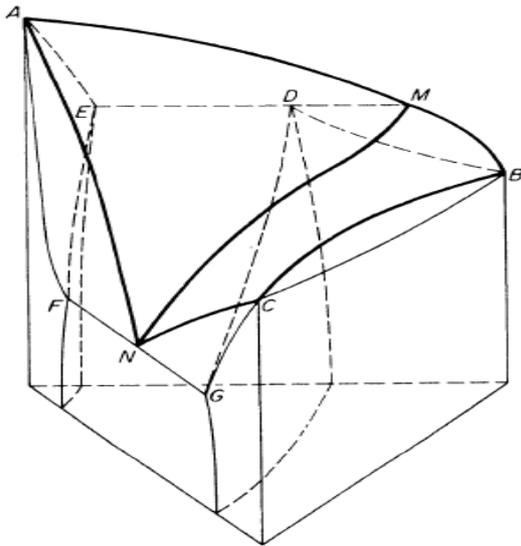


Figure II.38: Modèle spatial d'une transition entre une réaction péritectique et une eutectique

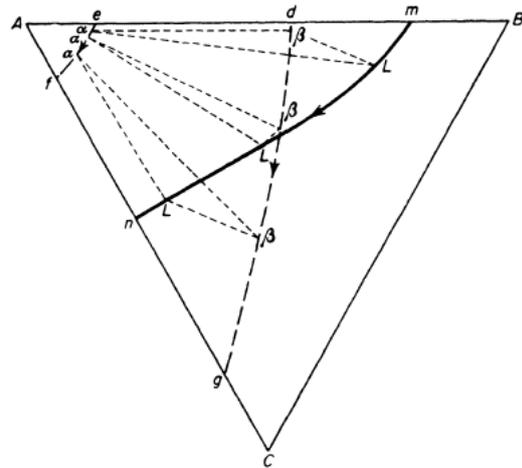


Figure II.39: Vue projetée des lignes monovariantes sur le triangle des compositions du système de la figure II.38

II.3.8. Cas d'une lacune de miscibilité à l'état solide qui se ferme dans le système

Dans certains systèmes, une région à deux phases de $\alpha+\beta$ peut ne pas recouvrir complètement le système, mais peut se fermer à l'intérieur du système d'une manière essentiellement analogue au cas de l'écart de miscibilité du liquide.

Deux exemples sont illustrés sur les deux figures II.40 et II.42.

II.3.8.1. Cas où les binaires limitrophes présentant un eutectique et deux fuseaux

Le premier exemple est un système ternaire dans lequel le système binaire A-B est de nature eutectique, montrant une solubilité partielle des deux constituants, tandis que les deux autres systèmes binaires : B-C et A-C présentent une solubilité complète. Ce système ternaire illustré sur la figure II.40, contient une région à l'état solide qui ne s'étend que partiellement sur le système et les coupes isothermes dans la région située au-dessous de la température du point N indiquent un point critique $\alpha+\beta$ se ferme également dans le système.

Ce type de système ternaire contient une région $\alpha+\beta$ à l'état solide qui ne s'étend que sur une partie du chemin à travers le système, et les coupes isothermes (voir figure II.41) dans la région située au-dessous de la température du point N indiqueront un point critique, où

l'espace triphasé ($liq+\alpha+\beta$) qui repose sur le dessus de la région $\alpha+\beta$ se ferme également dans le système.

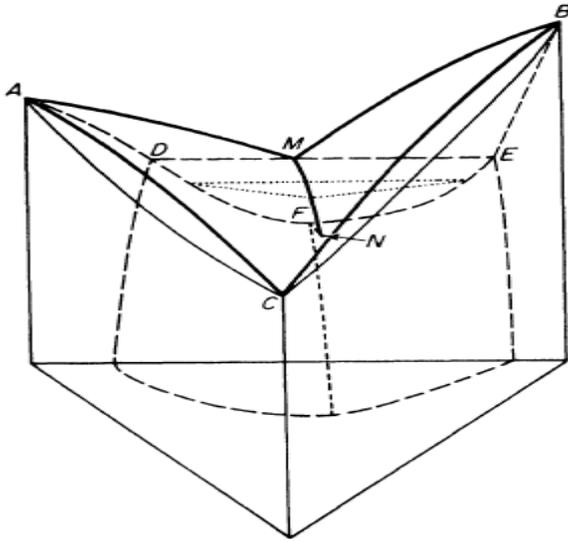


Figure II.40: Un système contenant une réaction eutectique dans lequel l'écart de miscibilité à l'état solide se ferme au sein du système

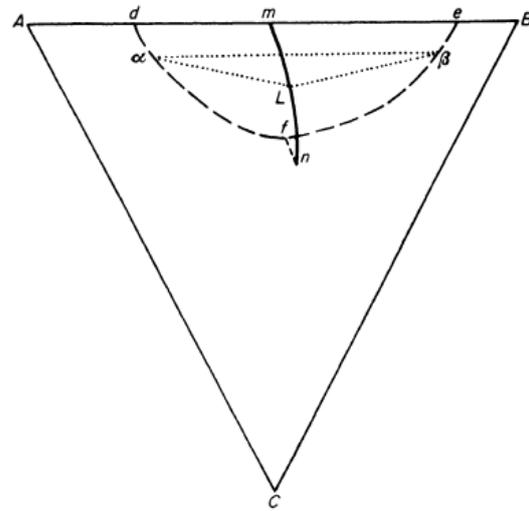


Figure II.41: Projection isotherme du modèle de la figure II.40

II.3.8.2. Cas où les binaires limitrophes présentent un péritectique et deux fuseaux

Le second exemple est un système ternaire dans lequel le système binaire A-B est de nature péritectique, montrant une solubilité partielle des deux constituants, alors que les deux autres systèmes binaires B-C et A-C montrent une solubilité totale à l'état solide (fig. II.42). La figure II.43 représente une coupe isotherme.

Dans les systèmes eutectique et péritectique discutés précédemment, la région $\alpha + \beta$ peut être désignée par un écart de miscibilité à l'état solide qui s'étend à travers le système. La coupe de liquidus donnant les compositions de liquide impliquées soit dans les réactions eutectiques ou péritectiques sont présentées en relation avec les triangles, représentant la coexistence des trois phases en équilibre (Liq, α et β). Les changements de α et les compositions au fur et à mesure de la réaction en trois phases se déroulent de manière analogue aux changements des compositions liquides dans une réaction monotectique.

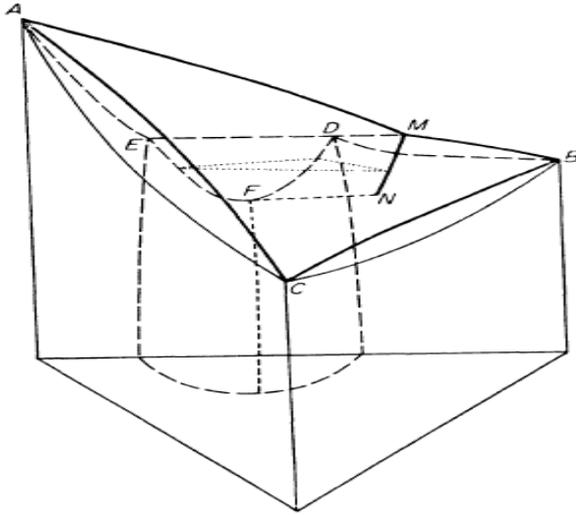


Figure II.42: Un système contenant une réaction péritectique dans lequel l'écart de miscibilité à l'état solide se ferme au sein du système

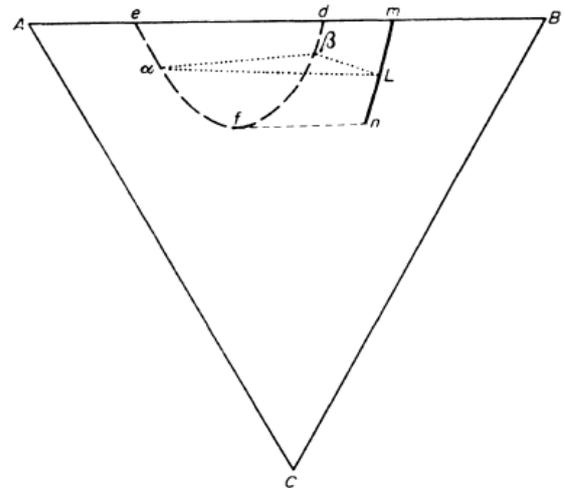


Figure II.43: Coupe isotherme du modèle spatial (fig.II.42)

Dans le cas de la réaction eutectique, la composition du liquide change le long de la courbe MN tandis que les compositions des solutions solides changent le long des deux courbes DF et EF respectivement. Il existe des particularités de chacun de ces systèmes en ce qui concerne la forme de l'espace triphasé et la solidification de certains alliages.

II.3.9. Equilibres à quatre phases (Invariants ternaires)

Le système quadriphasé est invariant, et correspond dans le diagramme à un plan horizontal (l'axe des températures étant vertical) situé à la température invariante. Il existe quatre points représentatifs déterminant les phases en équilibre et se trouvent sur ce plan. Ces phases s'inscrivent dans un plan isotherme unique, et il forme soit un quadrilatère isotherme convexe lorsque chaque phase est extérieure au triangle formé par les trois autres, soit un triangle avec un point intérieur relié aux trois sommets par trois conodes appelé quadrilatère concave. Dans le quadrilatère concave, la transformation est de type eutectique ou péritectique ternaire (figure II.44a et 44b). Dans le quadrilatère convexe, la transformation est transitoire ou intermédiaire (figure II.44c).

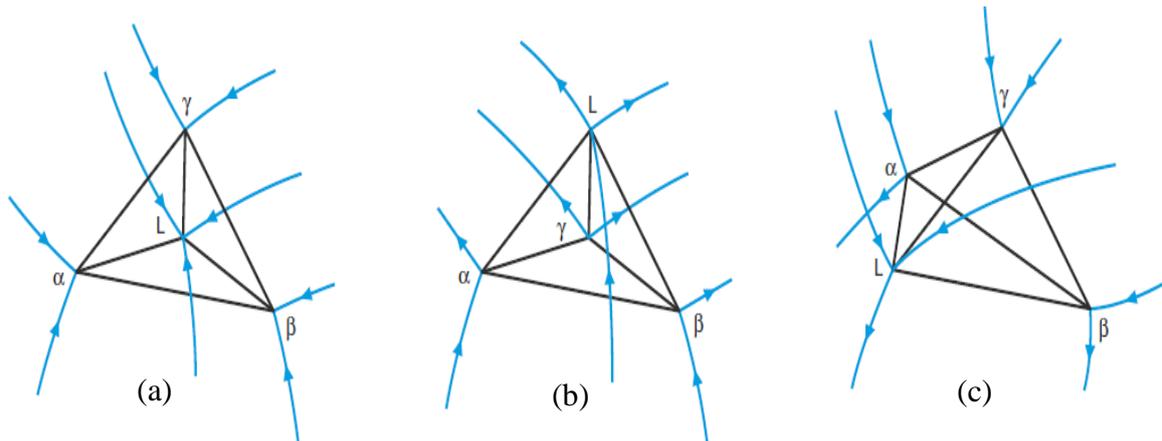


Figure II.44: Equilibre invariants à quatre phases dans un système ternaire [Her03]

(a) Eutectique

(b) Péritectique

(c) Transitoire (intermédiaire)

II.3.9.1. Eutectique invariant ternaire

La figure II.45 représente le modèle spatial d'un système ternaire A-B-C dans lequel chacun des systèmes binaires limitrophes est de type eutectique, avec une solubilité partielle des composants, les solutions solides primaires sont respectivement α , β , et γ , et aucune phase intermédiaire est présentée. Le liquidus se compose de trois nappes qui se rencontrent deux à deux suivant des courbes (vallées) eutectiques binaires DG, FG et EG partant des systèmes binaires pour atteindre des températures plus basses et se rencontrent au point eutectique ternaire G qui représente un équilibre de trois phases solides avec le liquide ($Liq \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma$) à une température fixe. Le diagramme polythermique de la figure II.45 est représenté par une projection du liquidus sur le plan des compositions par la figure II.46. La température du point invariant ternaire est inférieure aux températures des trois eutectiques binaires limitrophes

Dans le cas eutectique ternaire (Figure II.45), le point G représentant la phase liquide est situé à l'intérieur du triangle MNO dont les sommets sont les points figuratifs des solutions solides primaires α , β et γ . Les trois vallées sont situées au-dessus du plan horizontal du point G.

La réaction: $Liq \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma$ se produit à une température fixe T_E jusqu'à disparition totale du liquide. La zone d'équilibre des phases forme des triangles dont les sommets identifient les phases compatibles thermodynamiquement. Chaque côté relie deux phases qui sont en équilibre l'une par rapport à l'autre.

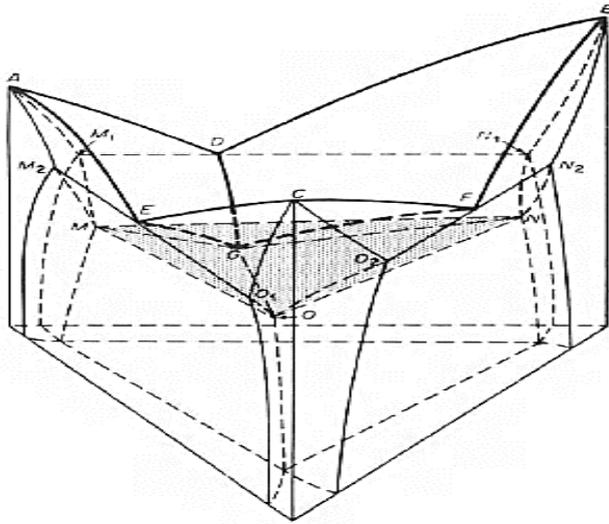


Figure II.45: Diagramme polythermique d'un eutectique invariant ternaire

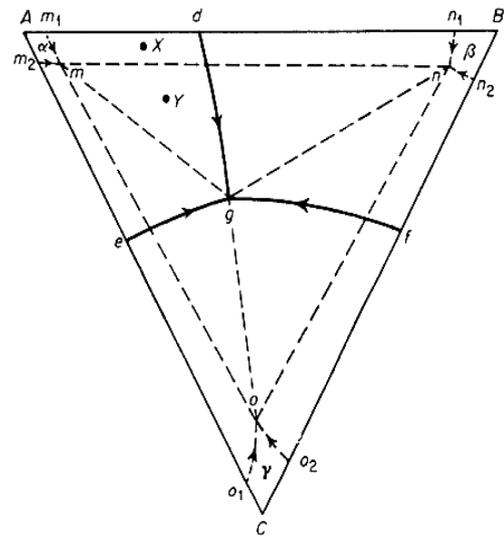


Figure II.46: Réaction eutectique en projection sur le plan de composition

Le schéma représentatif de la série de changement de phases apparaissant au cours du refroidissement est donné par la figure II.47.

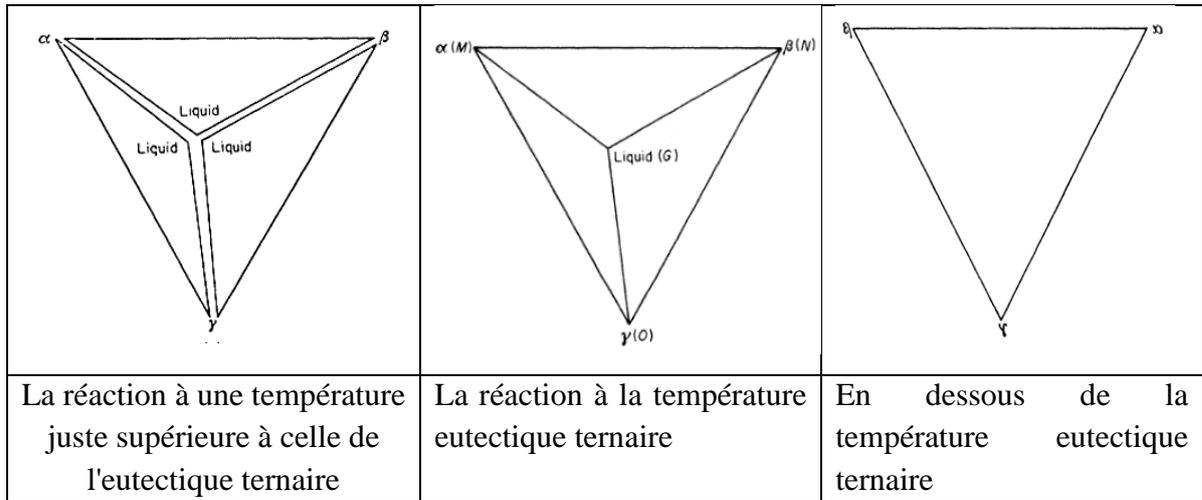


Figure II.47: Evolution de la réaction eutectique invariante d'un système ternaire.

La figure II.48 présente un schéma de réaction pour un système ternaire à l'équilibre eutectique à quatre phases.

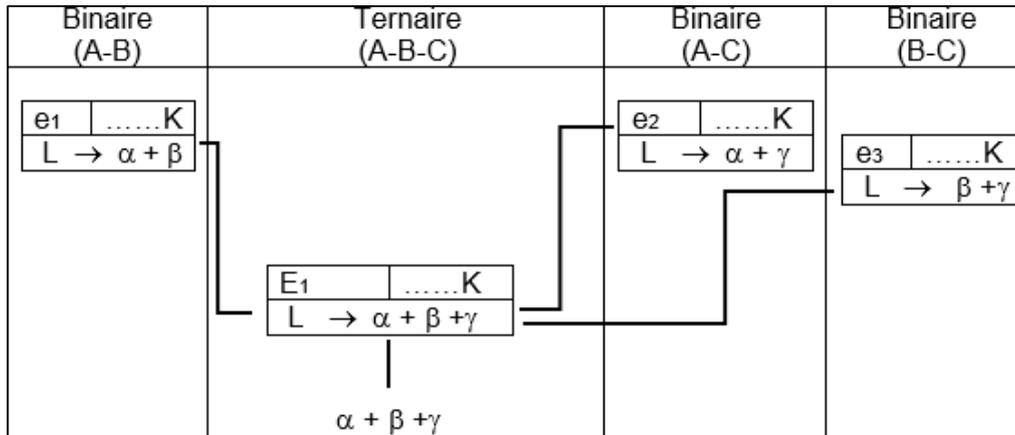


Figure II.48: Organigramme réactionnel d'un eutectique invariant ternaire.

II.3.9.2. Cas d'un péritectique premier type (invariant transitoire)

Si deux des trois systèmes binaires présentent un eutectique et le troisième un péritectique, le diagramme résultant est conforme à la figure II.49. Il résulte un invariant transitoire. Le type de réaction invariante décrit peut également se produire avec d'autres combinaisons de systèmes binaires.

Deux des trois vallées sont situées au-dessus du plan horizontal passant par le point G, la troisième est toute entière au-dessous comme la nappe de solidus correspond à la solution solide α dépasse vers la droite la nappe de liquidus conjuguée, le point G, qui représente la phase liquide et le point invariant forme un quadrilatère avec les points MNO qui concernent les solutions solides α , β , et γ . La projection de ces quatre phases sur le plan de composition est un quadrilatère adjacent à quatre domaines biphasés : pour que les conodes des domaines biphasés ne coupent pas l'invariant quadriphasé, il est nécessaire que ce quadrilatère soit convexe. La réaction transitoire correspond à la permutation du rôle des deux diagonales du quadrilatère, selon la réaction: $\text{Liq} + \alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma$. La figure II.50 présente une projection d'une liquidus sur le plan des compositions.

La réaction transitoire implique l'apparition de deux équilibres monovariants à trois phases aux températures situées en-dessus de l'invariant à quatre phases qui sont (liq, α , β) et (liq, α , γ) et deux différentes réactions monovariantes à trois phases en-dessous de ce plan qui sont (liq, β , γ) et (α , β , γ) (figure II.49).

nous allons voir que la réaction: $Liq + \alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma$, se poursuit jusqu'à disparition de l'une des deux phases réagissantes.

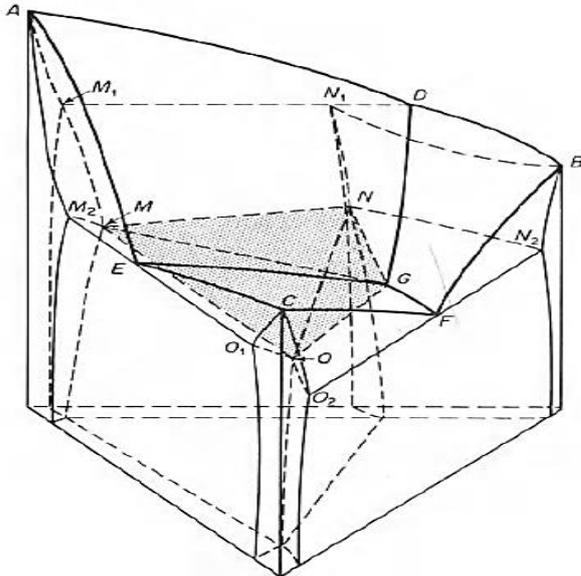


Figure II.49: Diagramme ternaire péritectique du premier type

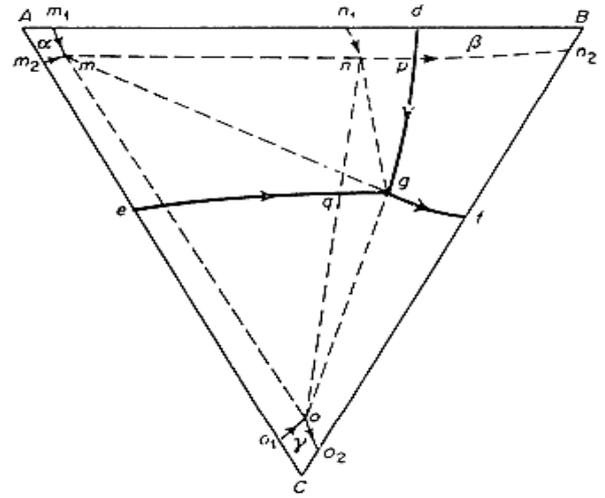


Figure II.50: La projection sur le plan des compositions

Le schéma représentatif de la série de changements de phases apparaissant au cours du refroidissement est donné par la figure II.51.

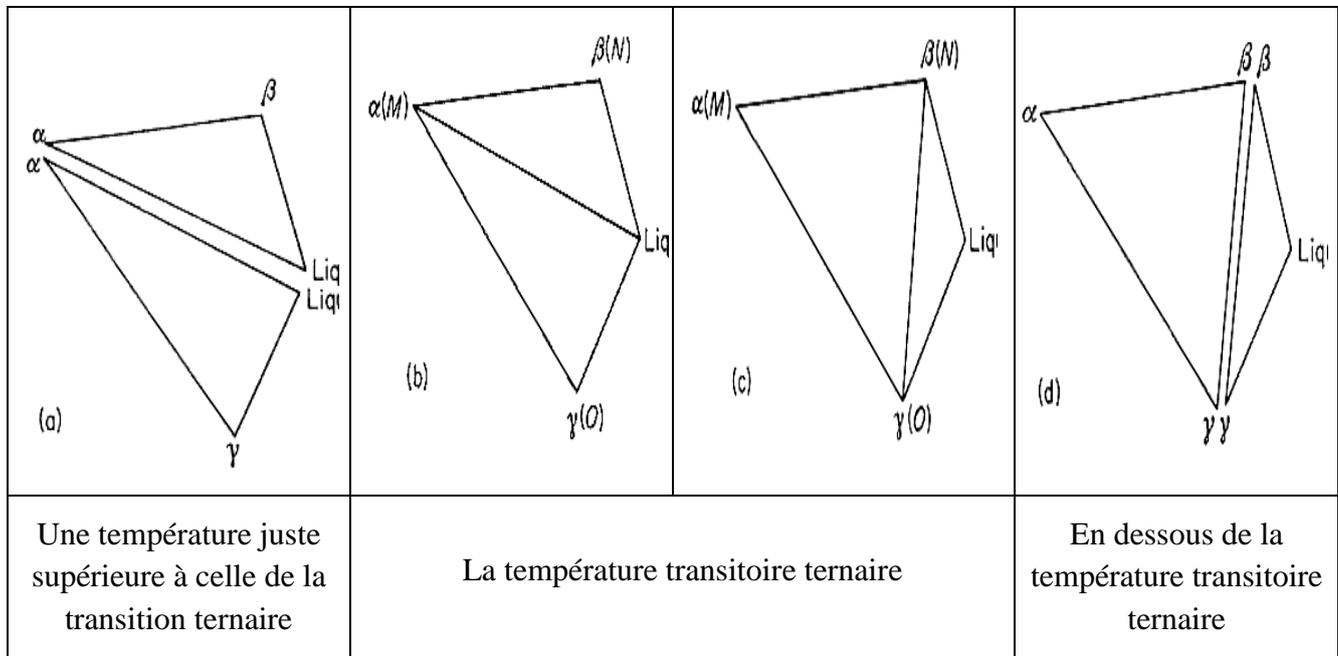


Figure II.51: Une série des changements de phases apparaissant au cours du refroidissement lors d'une réaction transitoire ternaire

La figure II.52 présente un schéma de réactions pour un système ternaire à l'équilibre à quatre phases (péritectique premier type appelé transitoire).

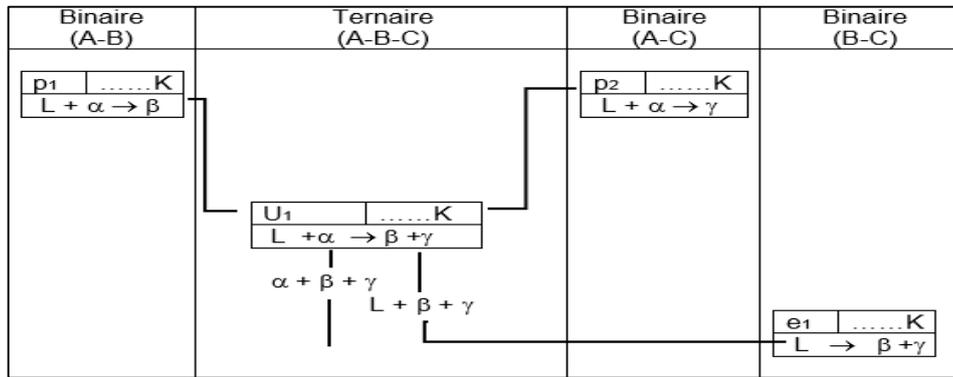


Figure II.52 : Organigramme réactionnel d'un transitoire.

II.3.9.3. Diagramme ternaire présentant un péritectique du second type

Si deux des trois systèmes binaires présentent un péritectique et le troisième un eutectique, le diagramme résultant est conforme à la figure II.53. Cette réaction n'a pas sa correspondante dans les systèmes binaires. Elle est obtenue par l'équilibre d'un liquide avec trois solutions solides. La projection de l'invariant sur le plan de composition (figure II.54) est aussi un triangle avec un point intérieur relié aux trois sommets par trois conodes, le liquide soit l'un des sommets et l'un des solides soit le point intérieur. Alors les trois nappes du liquidus se rencontrent suivant trois courbes, dont deux sont au-dessous de la température d'équilibre des quatre phases: G est situé à une température inférieure à celle de D, mais supérieure à celle de E et de F.

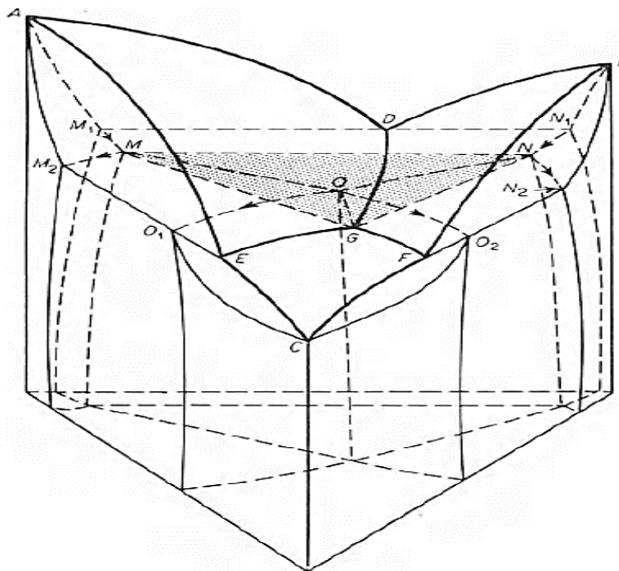


Figure II.53 : Diagramme ternaire péritectique du second type

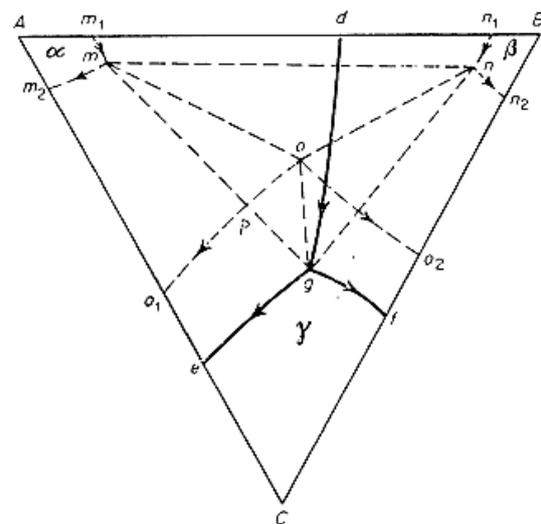


Figure II.54 : La projection sur le plan des compositions

Donc on observe une vallée monovariante liquide eutectique, située au-dessus de l'invariant ternaire, engendrant deux lignes de liquide monovariant péritectique, situées en-dessous de cet invariant ternaire. La vallée eutectique monovariante issue du binaire A-B, aboutit au triangle invariant péritectique, la phase solide γ prend naissance à l'intérieur de ce triangle selon la réaction: $Liq + \alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$, on voit cela clairement sur la figure II.55b.

La représentation schématique des changements au cours de la solidification aux températures décroissantes le long du plan à quatre phases est donnée par la figure II.55.

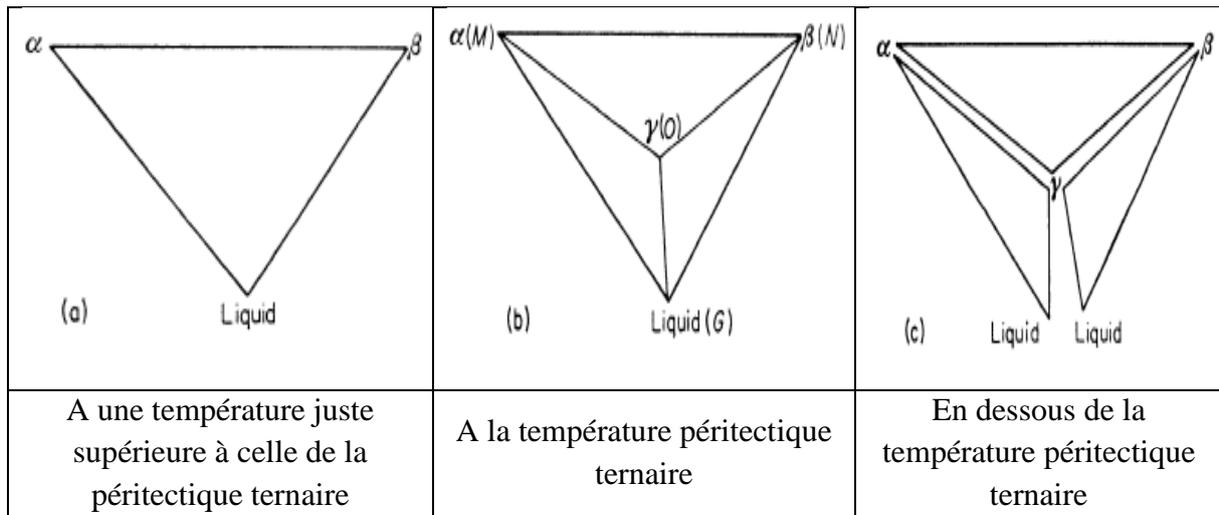


Figure II.55 : Représentation d'une série des changements de phases au cours du refroidissement dans le cas de péritectique du second type

La figure II.56 présente un schéma de réaction pour un système ternaire à l'équilibre péritectique à quatre phases.

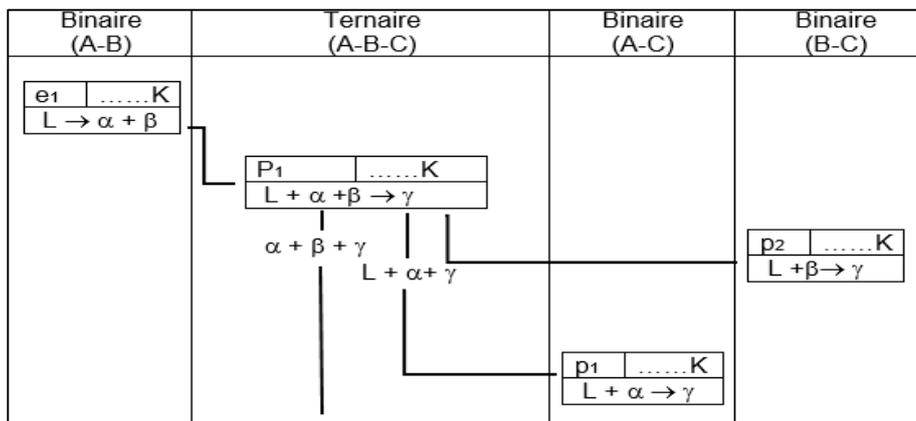


Figure II.56 : Organigramme réactionnel d'un péritectique ternaire du second type

Chapitre III



*Thermodynamique et modèles des
solutions métalliques polyconstituées*



III.1. Introduction aux principes fondamentaux de la thermodynamique

La thermodynamique est la science des bilans énergétiques. L'état d'équilibre d'un système est parfaitement défini par la connaissance d'un nombre V fini de données macroscopiques indépendantes, appelées variables d'état du système. Ce nombre V s'appelle la variance. L'existence des diagrammes d'équilibre découle des lois générales de la thermodynamique chimique et il est utile de rappeler les connaissances de base suffisantes pour comprendre le principe du calcul et d'établissement des diagrammes de phases souvent mené en utilisant l'approche connu sous le nom CALPHAD (CALculation PHase Diagrams), initiée par Lary Kaufman en 1970 [Kau70].

La modélisation par l'approche CALPHAD peut se faire selon le type de phases à modéliser et le type d'interactions chimiques entre les différents constituants dans la solution du système à étudier. Plusieurs modèles peuvent être choisis, comme le modèle de Hildebrand [Hil29] développé par Bragg et Williams [Bra35], le modèle des espèces associées de Sommer [Som78], le modèle quasi chimique modifié de Pelton [Pel86a], le modèle de Kaptay [Kap04] et le modèle des sous-réseaux de Hillert [Hil70], ...etc.

III.1.1. Equilibre thermodynamique entre phases

Un système isobare et isotherme fermé est à l'équilibre thermodynamique lorsque sa fonction enthalpie libre de Gibbs G :

$$G = H - TS \quad (\text{III.1})$$

est minimale et H désigne l'enthalpie qui représente la chaleur emmagasinée dans le système sous pression constante. T en Kelvin est la température thermodynamique et S l'entropie du système qui représente la mesure quantitative du désordre global du système.

Cette fonction de Gibbs est la somme de deux contributions, la première est l'enthalpie qui aura tendance à décroître pour minimiser la fonction G , le second terme entropique, cherchera au contraire à accroître l'entropie pour faire décroître G . L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque l'entropie du système est maximale, selon la relation de G , les variations de H et de S ne sont pas indépendantes et c'est au minimum de la fonction G que la balance s'équilibre. La mise en ordre fera décroître H et diminuera le terme entropique (TS). On déduit que :

- A basse température l'influence entropique sera faible est peu important et c'est la tendance énergétique qui est dominante et l'ordre sera élevé.
- A haute température (TS) devient dominant et la tendance énergétique s'estompe. La tendance au désordre augmente

La figure.III.1 illustre la variation de l'enthalpie H et l'énergie libre de Gibbs avec la température entre deux phases l'une solide S et la deuxième Liquide L . $\Delta_f H$ est la chaleur latente de fusion, T_m est la température de fusion d'équilibre. On observe sur cette figure que l'influence entropique sera faible vers les basses températures, tandis qu'aux très hautes températures c'est la tendance au désordre qui l'emportera.

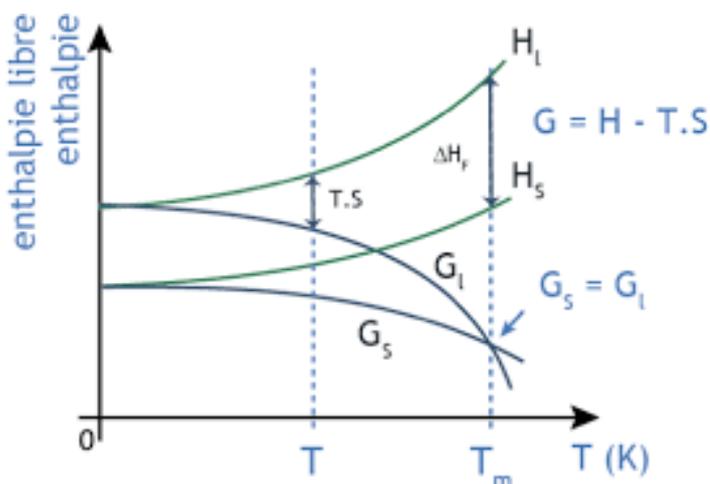


Figure III.1: Variation de l'enthalpie et l'énergie libre avec la température

La fonction de Gibbs sera toujours la fonction fondamentale de la thermochimie. Un système évolue spontanément lorsque la différence d'enthalpie libre entre l'état final et l'état initial est négative. Le cas $dG = 0$ représente un équilibre stable vers lequel le système tend à s'établir [Her99].

Pour un système fermé, isobare et isotherme, la fonction de Gibbs présente un extremum et l'égalité $dG = 0$ est appelée condition d'équilibre. Mais un extremum peut être un maximum qui représente un équilibre instable ou un minimum et c'est un équilibre stable vers lequel le système tend à s'établir. Donc les conditions de stabilité concernent les seconds dérivés de la fonction G et traduisent le fait que la forme quadratique sera positive ($d^2G > 0$) lors des échanges internes locaux de chaleur, de volume et de matière.

Donc pour exprimer le passage à minimum de la fonction de Gibbs d'un système quelconque, on doit d'une part exprimer que sa différentielle première est nulle, d'autre part que sa seconde différentielle est une forme quadratique positive.

III.1.2. Fonctions thermodynamique

III.1.2.1.1. L'énergie interne E

Gibbs a montré que lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint dans un système fermé, l'énergie interne E ne dépend que de ses grandeurs extensives indépendantes S, V et n_i , c'est ce que l'on appelle l'équation fondamentale de Gibbs dont toute la thermochimie découle :

$$E = E(S, V, n_i, \dots) \quad (\text{III.2})$$

E est une fonction d'état, elle ne dépend que de l'état initial et l'état final du système. En calculant la différentielle de E pour un système à N constituants:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (\text{III.3})$$

Les dérivées partielles de la relation (III.2) sont des grandeurs strictement locales indépendantes de la taille du système telles que:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, n_i} = T \\ \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -p \\ \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} = \mu_i \end{cases} \quad (\text{III.4})$$

En résumé la relation (III.3) peut prendre la forme suivante:

$$dE = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{III.5})$$

Avec T représente la température thermodynamique, -p est l'opposé de la pression et μ_i c'est le potentiel chimique de l'élément i. Ce sont des variables locales appelées grandeurs intensives. Ainsi chaque variable extensive est associé à sa variable intensive : S avec T, V avec -p et n_i avec μ_i .

III.1.2.2. L'enthalpie H

Il en est de même pour l'enthalpie H:

$$H = H(S, p, n_i, \dots) \quad (\text{III.6})$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, n_i} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, n_i} dp + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, p, n_j} dn_i \quad (\text{III.7})$$

où H est défini à partir de l'énergie interne par l'expression:

$$H = E + pV \quad (\text{III.8})$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{III.9})$$

III.1.2.3. L'énergie libre de Gibbs G

Rappelons la formule de l'énergie de Gibbs: $G = H - TS$ (III.1)

avec: $H = E + pV$ (III.10)

$G = G(T, p, n_i)$ est une fonction extensive qui est liée aux grandeurs intensives, T, P elles s'applique aux système fermés, isothermes et isobares.

Pour un système composé de N constituants subissant une transformation réversible au cours de laquelle, les variables T, p et n_i varient de manière infinitésimale. On a donc:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (III.11)$$

On en déduit les relations suivantes:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} = -S \\ \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} = V \\ \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \mu_i \end{cases} \quad (III.12)$$

La variation de G s'écrit donc :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (III.13)$$

III.1.2.4. L'énergie libre de Helmholtz F

La formule de l'énergie de Helmholtz est sous la forme:

$$F = E - TS \quad (III.14)$$

$$F = F(T, V, n_i) \quad (III.15)$$

F est une fonction extensive qui est liée aux grandeurs intensives T et V. Pour un système composé de N constituants subissant une transformation réversible au cours de laquelle, les variables T, V et n_i varient de manière infinitésimale. On a donc:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_i} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_i} dV + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (III.16)$$

On en déduit les relations suivantes:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_i} = -S \\ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_i} = -p \\ \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V, T, n_{j \neq i}} = \mu_i \end{cases} \quad (III.17)$$

La variation de F s'écrit donc:

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (III.18)$$

Les expressions (III.5, III.9, III.13, III.18) permettent d'identifier trois contributions énergétiques distinctes : la chaleur reçue par le système, le travail mécanique et le troisième terme ($\sum_i \mu_i dn_i$) est l'énergie chimique liée à l'échange du constituant i , ce sont des échanges réversibles. L'ensemble des fonctions précédentes sont résumées dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Les fonctions thermodynamiques

Fonction d'état	Expression	Variables naturelles	Différentielles
Energie interne	E	S, V, n_i	$dE = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$
Enthalpie	$H = E + pV$	S, p, n_i	$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$
Enthalpie libre de Gibbs	$G = H - TS$	T, p, n_i	$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$
Energie libre de Helmholtz	$F = E - TS$	T, V, n_i	$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$

III.1.2.5. Equation fondamentale entropique

L'équilibre thermodynamique d'un système isolé est atteint lorsque son entropie S est maximale, donc S prend une valeur maximale unique à l'équilibre, valeur qui ne dépend que des grandeurs extensives, l'expression mathématique qui lie l'entropie S aux autres grandeurs extensives E , V et n_i est dénommée équation fondamentale entropique:

$$S = S(E, V, n_i) \quad (\text{III.19})$$

E désignant son énergie interne, V son volume et n_i le nombre de moles de l'espèce i qu'il renferme, bien qu'elle soit en général inconnue, elle contient toute l'information sur le système. L'expression différentielle de S pour un système à N constituants est:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, n_i} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, n_i} dV + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{E, V, n_{j \neq i}} dn_i \quad (\text{III.20})$$

Et on déduit que:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i \quad (\text{III.21})$$

Les grandeurs intensives entropiques sont donc:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, n_i} = \frac{P}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, n_i} = \frac{1}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{E, V, n_{j \neq i}} = -\frac{\mu_i}{T} \end{array} \right. \quad (\text{III.22})$$

III.1.3. La loi d'action

Considérons une réaction chimique en milieu homogène du type:



A une température T donnée la vitesse de la réaction est $v = k[A]^a[B]^b$ (III.24)

A la même température, la vitesse de la réaction inverse s'écrit : $v' = k'[C]^c[D]^d$ (III.25)

k et k' sont deux constantes qui dépendent de la température, il y'a équilibre lorsque $v = v'$ donc:

$$\frac{k}{k'} = K(T) = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (\text{III.26})$$

Cette formule traduit la loi d'action de masse dans laquelle $K(T)$ est la constante d'équilibre qui en milieu condensé ne dépend que de la température. La connaissance de la constante d'équilibre d'une réaction à une température donnée permet la détermination de l'enthalpie libre de cette réaction suivant la loi:

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{éq}}(T) \quad (\text{III.27})$$

III.1.4. Grandeurs molaires partielles

Soit Y une grandeur extensive quelconque dans une phase ϕ , en fonction des variables intensives T et p et des variables extensives n_i on a: $Y = Y(T, p, n_i)$

L'expression différentielle de Y est définie comme suit:

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (\text{III.28})$$

On appelle grandeur molaire partielle relative au constituant i dans le mélange, l'expression :

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad (\text{III.29})$$

\bar{Y} est une grandeur intensive (unité de Y par mole). Les fonctions thermodynamique extensives dépendent non linéairement des concentrations des éléments.

Si on multiplie les variables extensives n_i par un nombre réel λ pour obtenir un nouveau système dans lequel se trouve λn_i variables extensives, nous pouvons écrire:

$$Y(T, p, \lambda n_i) = \lambda Y(T, p, n_i) \quad (\text{III.30})$$

Une telle fonction est dite homogène du premier degré.

$$\text{Posons :} \quad \lambda n_i = u_i \quad (\text{III.31})$$

$$\text{Elle vérifie le théorème d'Euler:} \quad Y(u_i) = \lambda Y(n_i) \quad (\text{III.32})$$

On dérivant par rapport à λ , il vient:

$$\sum \frac{\partial Y}{\partial u_i} \frac{du_i}{d\lambda} = Y(n_i) \quad (\text{III.33})$$

Mais nous avons aussi:

$$\frac{du_i}{d\lambda} = n_i \quad (\text{III.34})$$

Ce qui donne:

$$\sum \frac{\partial Y}{\partial u_i} n_i = Y(n_i) \quad (\text{III.35})$$

Puisque cette expression est valable pour toutes les valeurs de λ différentes de zéro ou de l'infini, on peut prendre $\lambda = 1$, ce qui donne (III.32):

$$\frac{\partial Y}{\partial u_i} = \frac{\partial Y}{\partial n_i} \quad (\text{III.36})$$

$$\text{Et :} \quad Y(n_i) = \sum \frac{\partial Y}{\partial n_i} n_i \quad (\text{III.37})$$

Donc :

$$\frac{\partial Y}{\partial n_i} = \bar{Y}_i \quad (\text{III.38})$$

Et en résumé, toute grandeur extensive Y peut se mettre sous la forme:

$$Y = \sum \bar{Y}_i n_i \quad (\text{III.39})$$

Il vient ainsi, à p et T constant, si on ajoute dn_i

$$Y + dY = \sum \bar{Y}_i (n_i + dn_i) \quad (\text{III.40})$$

Donc

$$dY = \sum \frac{\partial Y}{\partial n_i} dn_i = \sum \bar{Y}_i dn_i \quad (\text{III.41})$$

A température et pression constantes, les dérivés partielles \bar{Y}_i sont des fonctions homogènes et le degré zéro par rapport au nombre de moles de chaque élément. C'est pourquoi,

on préfère les exprimer au moyen des fractions molaires ou atomiques, qui sont aussi de degré zéro par rapport à ces mêmes variables.

$$N = \sum n_i \text{ et } x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{N} \quad (\text{III.42})$$

Donc nous pouvons écrire la fonction thermodynamique par atome-gramme:

$$Y = \sum \bar{Y}_i x_i \quad (\text{III.43})$$

Les grandeurs \bar{Y}_i sont des grandeurs de qualité indépendantes de la masse comme le sont la température et la pression.

III.1.5. Relation de Gibbs-Duhem

Différencions la fonction Y (III.39) . Nous obtenons:

$$dY = \sum \bar{Y}_i dn_i + \sum n_i \cdot d\bar{Y}_i \quad (\text{III.44})$$

Nous avons obtenu plus haut (III.41):

$$dY = \sum \bar{Y}_i dn_i \quad (\text{III.45})$$

Il en résulte de l'expression (III.44) que: $dY = dY + \sum n_i \cdot d\bar{Y}_i$

$$\text{Donc on aboutit à : } \sum n_i \cdot d\bar{Y}_i = 0 \quad (\text{III.46})$$

Cette relation a une grande importance pratique, en particulier pour les alliages binaires. Elle permet de calculer la fonction molaire partielle de l'un des deux éléments si l'on connaît celle de l'autre en fonction de la concentration.

III.1.6. Energie de Gibbs en fonctions molaires partielles

On peut ainsi exprimer l'énergie de Gibbs G, et toute grandeur extensive, d'un système monophasé comprenant les constituants i en fonction de sa grandeur molaire partielle:

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \bar{G}_i \quad (\text{III.47})$$

avec $\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}}$ énergie de Gibbs molaire partielle.

En comparant la définition du potentiel chimique μ_i faite à partir de G et celle de l'énergie de Gibbs molaire partielle \bar{G}_i , on vérifie que:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} \quad (\text{III.48})$$

Le potentiel chimique molaire d'un constituant pur i est donc égal à son enthalpie libre molaire.

III.1.7. Le potentiel chimique

III.1.7.1. L'Equation d'Euler

Pour un élément donné, dans une phase à pression et température constantes, le potentiel chimique représente la variation d'enthalpie libre (ou énergie libre de Gibbs) du système pour l'addition d'une mole de cet élément à un échantillon infini de la phase considéré.

Le potentiel chimique μ_i^φ est caractéristique d'un composé i dans une phase φ . Si un système est constitué de plusieurs phases, chaque composant est caractérisé par un potentiel chimique dans chaque phase où il est présent. Il découle de cette définition que l'enthalpie libre d'un système à pression et température constantes est une somme double des potentiels chimique de tous les composants et toutes les phases.

Le potentiel chimique en tant que dérivée partielle d'un potentiel thermodynamique peut donc être défini de diverses façons, toutes équivalentes

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,S,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} \quad (\text{III.49})$$

C'est toute fois la dernière de ces définitions, celle qui lie le potentiel chimique à l'enthalpie libre de Gibbs, qui est la plus importante, car les réactions chimiques sont généralement étudiées à pression et température constantes.

Le potentiel chimique est lié de façon particulière à l'enthalpie libre G , car il s'agit du seul potentiel thermodynamique dont le potentiel chimique est la grandeur molaire partielle

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} \quad (\text{III.50})$$

Nous constatons qu'il y a identité entre les \bar{G}_i et les potentiels chimiques μ_i , alors que ce dernier est le même dans toutes les phases du système en équilibre.

\bar{G}_i est la seule grandeur partielle molaire qui ne subisse pas de discontinuité en passant d'une phase à une autre phase dans un système polyphasé en équilibre. C'est pourquoi le potentiel chimique du constituant C_i dans une phase quelconque s'identifie au potentiel chimique du constituant i dans le système complet.

III.1.7.2. Identité d'Euler et relation de Gibbs-Duhem

Selon le théorème d'Euler sur les fonctions homogènes du premier ordre on peut écrire, pour toute grandeur extensive Y , la relation entre cette grandeur et les grandeurs molaires partielles.

$$Y = \sum_{i=1}^N n_i \bar{Y}_i \quad (\text{III.51})$$

Dans le cas particulier de l'enthalpie libre cela implique, étant donné l'identité des potentiels chimiques et des enthalpies libres molaires partielles.

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \bar{G}_i \quad (\text{III.52})$$

Donc $\mu_i = \bar{G}_i$

Identité d'Euler pour l'enthalpie libre du constituant i dans la phase φ :

$$G = \sum_{\varphi} \sum_i \mu_i^{\varphi} n_i^{\varphi} \quad (\text{III.53})$$

μ_i^{φ} potentiel chimique du constituant i dans la phase φ

n_i^{φ} nombre de moles du constituant i dans la phase φ

Pour simplifier les expressions, la relation précédente est généralement écrite:

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (\text{III.54})$$

D'après l'équation, la différentielle totale de G s'écrit:

$$dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{III.55})$$

Ce qui impose une condition aux variations de potentiel chimique des composants :

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{III.56})$$

Cette relation est connue sous le nom d'équilibre de Gibbs-Duhem des potentiels chimiques.

Si l'équilibre est isotherme et isobare, la condition d'équilibre est simplifiée.

$$dG = \sum \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{III.57})$$

Considérons un mélange de deux éléments de composition x_i , au sein duquel coexistent deux phases α et β de composition x_i^{α} et x_i^{β} . A température constante le système est à l'équilibre thermodynamique si le potentiel chimique de chaque constituant i est uniforme dans tout le système. Ce qui se traduit par l'égalité des potentiels chimiques dans les deux phases.

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \quad (\text{III.58})$$

III.1.7.3. Potentiel chimique en fonction du coefficient d'activité

Le potentiel chimique d'une phase φ s'exprime en deux manières distinctes :

- En fonction de l'énergie de Gibbs de la phase
- En fonction du coefficient d'activité de chaque constituant de la phase

Par définition, le potentiel chimique d'un constituant i , dans une phase φ , rapporté au constituant pur i à la température T et sous une pression P est donné par l'expression:

$$\mu_i^{\varphi} - \mu_i^* = RT \ln a_i^{\varphi} \quad (\text{III.59})$$

μ_i^{φ} est le potentiel chimique du constituant i dans la phase φ , μ_i^* est celui du constituant i pur dans l'état standard. a_i^{φ} est l'activité, elle n'a pas de dimension.

$$a_i^{\varphi} = \gamma_i^{\varphi} x_i^{\varphi} \quad (\text{III.60})$$

$$\mu_i^\varphi - \mu_i^* = RT \ln x_i^\varphi + RT \ln \gamma_i^\varphi \tag{III.61}$$

γ_i^φ est le coefficient d'activité du constituant i dans la phase φ .

Le potentiel chimique n'est autre que l'énergie de Gibbs partielle molaire:

$$\mu_i^\varphi = g_i^* + RT \ln x_i^\varphi + RT \ln \gamma_i^\varphi \tag{III.62}$$

La figure III.2 représente la grandeur intégrale liée aux potentiels chimiques d'un système binaire:

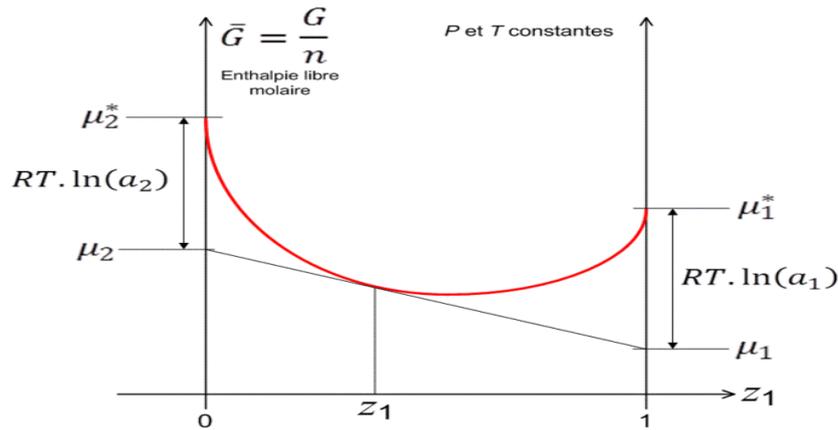


Figure III.2: Détermination géométrique des potentiels chimiques

III.1.7.4. Enthalpie libre molaire dans un système ternaire

La figure III.3 présente la variation de l'enthalpie libre d'une phase dans un alliage ternaire.

Les intersections du plan tangent avec les axes de compositions représentent les enthalpies libres partielles. Selon la règle des segments de conjugaison, l'enthalpie libre molaire de l'alliage sera dans ce plan tracé à partir de ces points. Ceci est également conforme avec l'équation bien connu:

$$G = \sum_{i=1}^N x_i \bar{G}_i \tag{III.63}$$

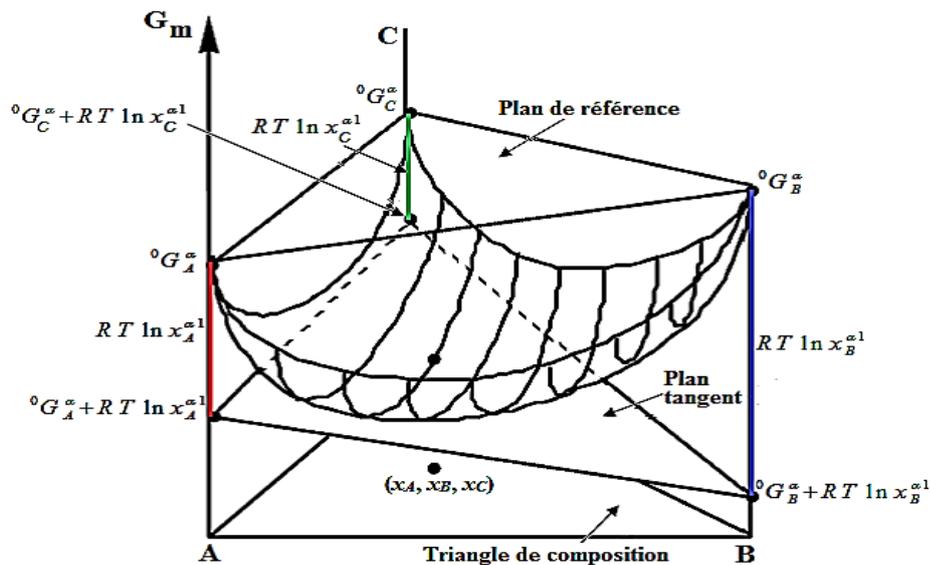


Figure III.3: Enthalpie libre molaire dans un système ternaire

$$\text{où :} \quad \mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} \quad (\text{III.50})$$

III.1.7.5. Potentiel chimique en fonction de l'énergie de Gibbs de la phase

Le potentiel chimique du constituant i dans un mélange est défini comme la dérivée partielle de l'enthalpie libre de Gibbs par rapport au nombre de moles de ce constituant, à température, pression et autres nombres de moles des autres constituants qui sont constants :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \bar{G}_i \quad (\text{III.64})$$

où n_i est le nombre de moles de constituant i , le potentiel chimique s'exprime en J/mol . De façon générale, la fonction enthalpie libre d'un système chimique peut s'écrire comme la somme de termes individuels.

$$G = \sum n_i \mu_i \quad (\text{III.65})$$

L'équation de Gibbs-Duhem (III.57) associé à la relation d'Euler permet d'établir sans difficulté les relations:

$$\begin{cases} \mu_1^m = G^m - x_1 \frac{dG^m}{dx_2} \\ \mu_2^m = G^m + x_2 \frac{dG^m}{dx_2} \end{cases} \quad (\text{III.66})$$

- Le terme $\frac{dG^m}{dx_2}$ désigne la pente de la tangente à la courbe G^φ en fonction de x_2 .
- Les potentiels chimique μ_i^φ correspondent aux valeurs de la tangente aux points extrêmes $x = 0$ pour μ_1^φ et $x = 1$ pour μ_2^φ .

III.1.8. Les états de références

Dans un même calcul des équilibres entre phases nécessite la modélisation algébrique des potentiels chimiques de chaque constituant dans chaque phase. L'état de référence de chaque corps pur doit rester le même pour toutes les phases coexistantes. Peu de phases seront donc représentées par référence aux corps purs isomorphes. Pour les éléments qui ne présentent pas de transformation allotropique et, pour les décrire il faut introduire des termes de changement d'état de référence.

La communauté internationale a établi des banques de données thermodynamiques qui représentent ces changements d'état de tous les corps purs, en particulier, la banque SGTE (Scientific Group Thermodata Europ) [Din91]. Aucun calcul thermochimique ne peut être effectué sans avoir défini au préalable les états de référence de chaque constituant.

III.1.9. Principe de détermination des équilibres entre phases

Nous considérons des exemples de diagrammes de solidification d'un système constitué d'une phase liquide et une ou deux phases solides à partir de leurs courbes d'enthalpies libres en appliquant le principe de tangente commune.

III.1.9.1. Diagramme à fuseau

Le diagramme d'équilibre de phases des constituants A et B solubles en toute proportion à l'état solide et à l'état liquide est représenté à la figure III.4g. L'énergie libre varie en fonction de la composition et de la température. Le diagramme présente trois domaines de l'état de phase. Aux basses températures T_1 (fig. III.4a) c'est la phase solide α qui est plus stable que la phase liquide, dans ce domaine, la phase α a une enthalpie libre plus basse que celle de la phase liquide. T_2 (fig. III.4b) représente la plus basse température à laquelle le liquide est en équilibre avec le solide, c'est le point de fusion de l'élément A.

À une température plus élevée, c'est-à-dire dans le domaine de température compris entre les points de fusion $T_f(A)$ et $T_f(B)$ des deux constituants purs on a la formation d'un domaine en forme de fuseau où le système se présente sous forme diphasique constitué d'une phase α et du liquide qui sont en équilibre, les deux courbes de l'enthalpie libre se croisent et le mélange liquide plus solide est plus stable que la phase liquide ou solide seule (fig. III.4c et d). Enfin, T_5 représente la plus haute température à laquelle le liquide est en équilibre avec un solide c'est-à-dire le point de fusion du métal B (fig. III.4e). Les compositions marquant la limite entre le domaine biphasé et la phase liquide d'une part, et celle marquant la limite entre la phase solide et le domaine biphasé d'autre part, sont déterminées en représentant la tangente commune aux courbes d'enthalpie libre des deux phases.

Au-dessus de la température T_5 (fig. III.4f), c'est la phase liquide qui devient stable, et son enthalpie libre étant inférieure à celle de la phase solide et à cette température tous les alliages du système sont à l'état liquide. La figure III.4g représente l'établissement du diagramme de phases à partir des positions relatives à différentes températures des deux courbes de l'enthalpie libre.

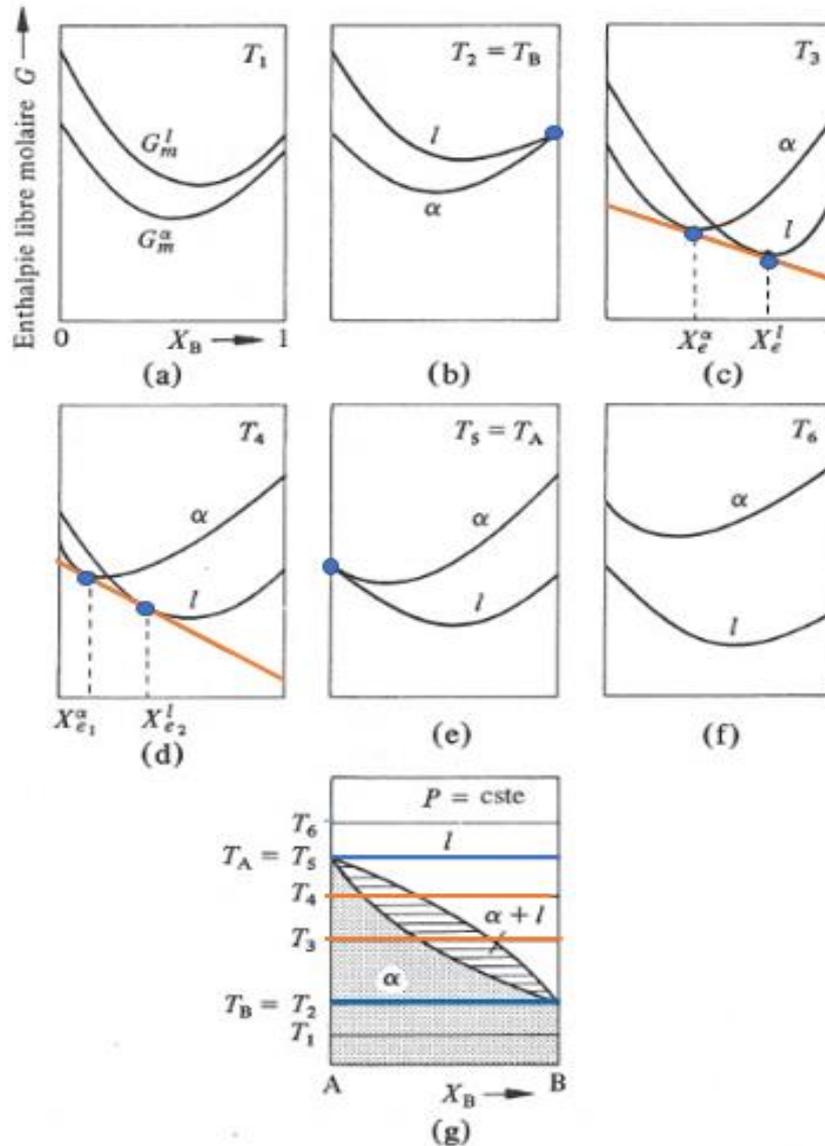


Figure III.4: Les courbes d'enthalpie libre à diverses températures dans le cas d'une miscibilité totale

III.1.9.2. Diagramme avec palier eutectique

Plusieurs alliages binaires présentent des diagrammes simples à une seule transformation eutectique. Ce type de système l'alliage peut se présenter sous forme de trois phases qui sont un liquide et deux solides α et β . La disposition des courbes d'enthalpie libre pour les trois phases existantes dans ce cas aux différentes températures (figure III.5) permet d'établir un diagramme d'équilibre à un palier eutectique.

A hautes températures $T > T_1$ c'est la courbe de l'enthalpie libre de la phase liquide qui est plus basse que celle des deux phases solide (α et β), donc la phase liquide est la plus stable.

A la température T_2 (fig.III.5b), il existe une tangente commune a deux courbes de l'enthalpie libre, celle de la phase liquide α et celle du liquide qui donne naissance à un domaine biphasé ($\alpha+L$). A une température T_3 plus basse encore, il existe deux tangentes communes à ces courbes

A la température $T_4=T_E$, on observe une tangente commune aux trois courbes d'enthalpie libres (fig.III.5d) et à cette température les trois phases liquide, α et β sont stable et en équilibre.

A une température plus basse et inférieure à la température eutectique on observe deux domaines monophasés α ou β dans les deux parties riches en A est celle riche en B séparés par un domaine biphasé ($\alpha+\beta$) dans sa partie centrale figure III.5e. Avec ces courbes d'enthalpie libre et ses tangentes communes on trace le diagramme d'équilibre fig.III.5f.

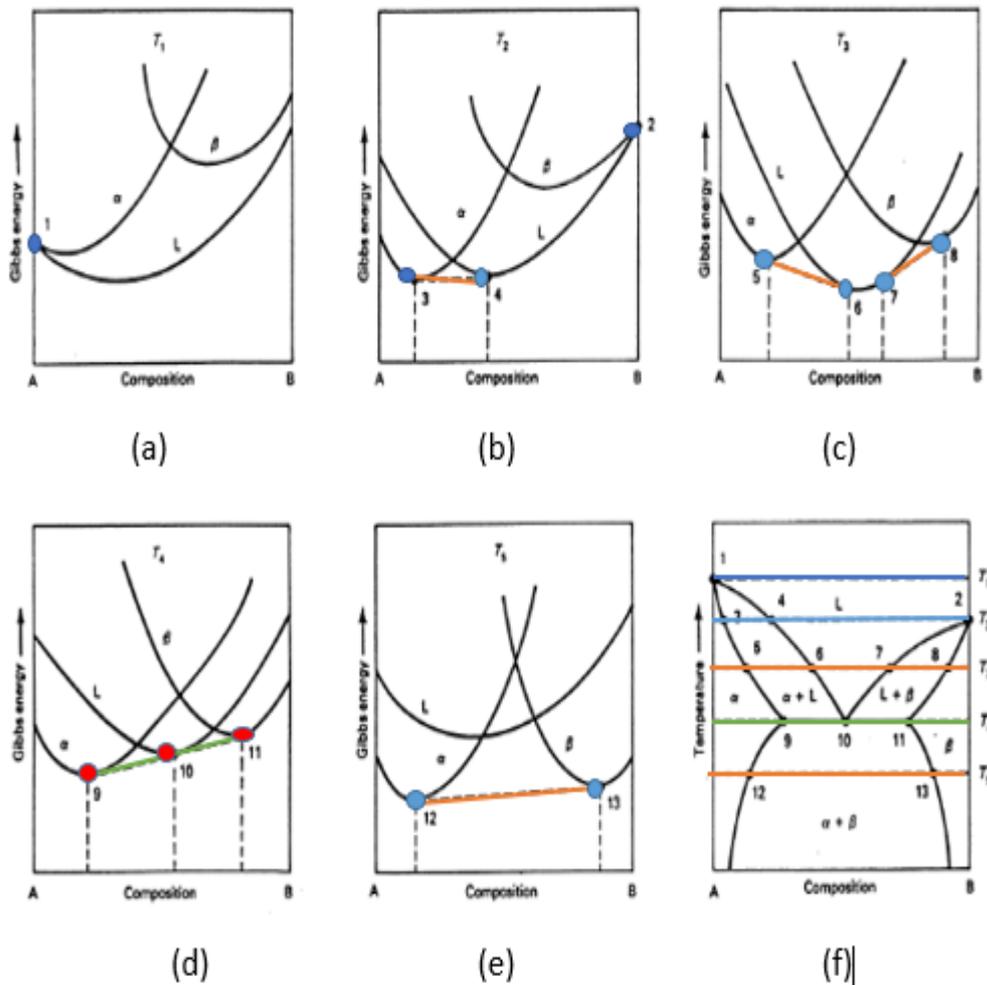


Figure III.5: Courbes d'enthalpie libres à diverses températures dans le cas d'une réaction eutectique

III.1.9.3. Diagramme avec palier péritectique

De la même manière que dans le cas du diagramme d'équilibre avec palier eutectique et à partir de ces courbes d'enthalpie libre on peut tracer le diagramme de phases à palier péritectique qui est schématisé sur la figure III.6a, avec une caractéristique des péritectiques si que la température du palier invariant comprise entre les températures de fusion des deux constituants, donc la position relative des trois courbes des trois phases en équilibre est inversée par rapport au cas d'un eutectique. La courbe de l'enthalpie libre du liquide étant cette fois à une extrémité du diagramme figure III.6d.

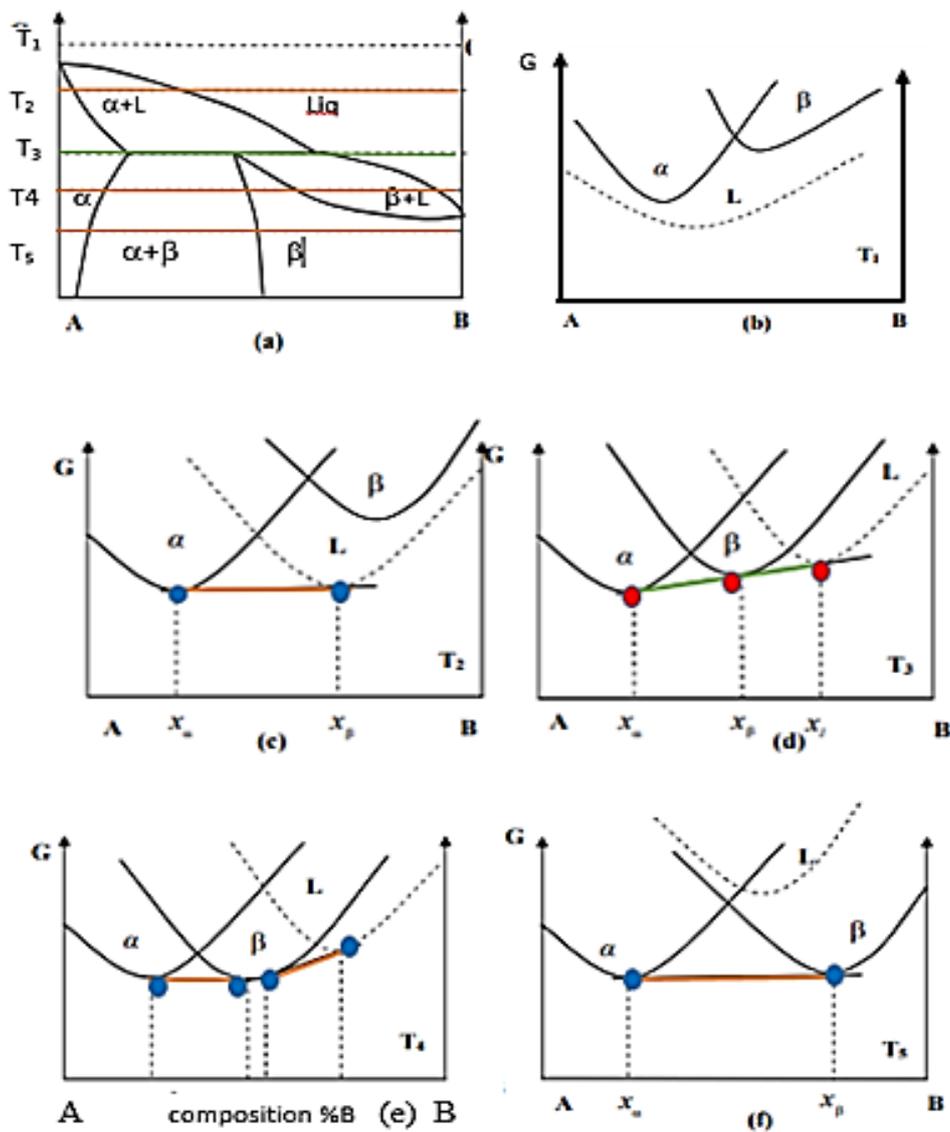


Figure III.6: Courbes d'enthalpies libres à diverses températures pour une réaction péritectique

III.1.10. L'entropie de configuration

La différence entre le modèle de solution de substitution et celui de solution d'insertion se résume dans l'entropie de désordre, déterminée en utilisant l'expression générale de Boltzmann:

$$S^{conf} = k \ln \Omega_p \quad (\text{III.67})$$

où k est la constante de Boltzmann et Ω_p est le nombre de permutations possibles des atomes lors du mélange.

III.1.10.1. Entropie de la solution de substitution

Dans le cas d'une solution solide de substitution notée $A_{x-1}B_x$ des atomes étrangers B remplacent des atomes natifs A du cristal. On prend l'exemple d'un système binaire constitué de N_A moles d'espèces A et N_B moles d'espèce B sont distribuées sur $N = N_A + N_B$ sites d'espèces, N nombre d'Avogadro. Donc, on a l'expression de l'entropie du constituant i dans un tel mélange due à la configuration et elle est liée à la probabilité d'échange des composants (III.67).

La valeur maximale du nombre Ω_p de distributions de N particules sur les divers niveaux énergétiques occupés est :

$$\Omega_p = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (\text{III.68})$$

où N_i est le nombre de constituants i ($i = 1, 2, \dots, c$) et N est le nombre total de constituants dans la phase φ , qui vaut une mole d'alliage.

Avec $N = \sum_i N_i$

$$\ln \Omega_p = - \sum_{i=1}^c N_i \ln \frac{N_i}{N} \quad (\text{III.69})$$

$$S^{conf} = -k \left(N_A \ln \frac{N_A}{N} + N_B \ln \frac{N_B}{N} \right) \quad (\text{III.70})$$

$$S^{conf} = -k N \left(\frac{N_A}{N} \ln \frac{N_A}{N} + \frac{N_B}{N} \ln \frac{N_B}{N} \right) \quad (\text{III.71})$$

$$S^{conf} = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (\text{III.72})$$

Sachant que R est la constante des gaz ($R = kN$). Cette formule s'écrit en faisant apparaître la fraction molaire x du constituant B.

$$S^{conf} = -R (x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)) \quad (\text{III.73})$$

III.1.10.2. Entropie des solutions solides d'insertion

Dans le cas d'une solution solide d'insertion, des atomes étrangers B se placent dans les sites interstitiels du cristal natif constitué d'atome A. Une telle solution est saturée en atomes interstitiels lorsque $x = 0.5$ (dans les structures compactes le nombre de sites interstitiels

octaédriques est égal au nombre de motifs par maille). Dans ce cas le nombre de permutation possible sera :

$$\Omega_p = \frac{(N_B + N_A - N_B)!}{N_B!(N_A - N_B)!} \quad (\text{III.74})$$

$$\Omega_p = \frac{N_A!}{N_B!(N_A - N_B)!} \quad (\text{III.75})$$

De la même façon que le cas précédent en utilisant l'approximation de Stirling, on obtient

$$S^{conf} = +k(N_A \ln N_A - N_B \ln N_B - (N_A - N_B) \ln(N_A - N_B)) \quad (\text{III.76})$$

Cette formule s'écrit en faisant apparaître la fraction molaire x du constituant B :

$$S^{conf} = -R \left(x \ln \frac{x}{1-x} - (1-x) \ln \left(\frac{1-x}{1-2x} \right) \right) \quad (\text{III.77})$$

III.2. Modèles thermodynamiques des solutions solides

III.2.1. Solution régulière en modèle de Bragg-Williams

L'énergie libre de Gibbs d'un système chimique est reliée à son enthalpie H et à son entropie S par la relation fondamentale :

$$G = H - TS \quad (\text{III.78})$$

Dans les études des équilibres dans lesquels n'interviennent que des phases solides ou liquides sous une pression voisine de la pression atmosphérique on peut prendre comme critère l'énergie libre de Helmholtz F car les variations de volume qui accompagnent les changements d'état sont faibles. E est l'énergie interne et S sont entropie, F est défini par:

$$F = E - TS \quad (\text{III.79})$$

L'énergie interne est la somme des énergies individuelles cinétiques et potentielles de tous les atomes qui composent le cristal à la température considérée. Les atomes vibrent autour de leurs positions d'équilibre. L'amplitude de ces vibrations dépend de la température et leurs fréquences dépendent de l'intensité des forces interatomiques. A la température T , la quantité d'énergie accumulée sous forme de vibrations thermiques est $\int_0^T C_p dT$, C_p étant la chaleur spécifique du cristal. L'énergie potentielle d'une paire d'atomes est en fonction de leur distance. L'énergie interne totale à la température T , est donnée sous la forme :

$$E = E_0 + \int_0^T C_p dT \quad (\text{III.80})$$

E_0 Étant l'énergie interne à zéro absolu égale à l'énergie potentielle due aux liaisons interatomiques car à cette température l'amplitude de vibration des atomes est nulle.

Pour calculer l'énergie interne E_0 d'un cristal biatomique à zéro absolu, on suppose que l'énergie interne du cristal soit la somme des énergies d'interaction entre plus proches voisins et que l'énergie d'une paire d'atomes voisins est une constante qui ne dépend que de leur nature.

L'énergie qui relie deux atomes de même nature (V_{AA}, V_{BB}) est différente de celle qui relie deux atomes de nature différente (V_{AB}). Notons par Z le nombre des premiers plus proches voisins d'un atome quelconque (coordinence) dans un cristal qui contient N atomes, tel que le nombre d'atomes de type A est égale à N_A et celui des atomes B qui vaut: $N_B = N - N_A$ de proportion x et $(1 - x)$ successivement. On a en tout Nx atomes de type A. Pour un atome quelconque, il doit y avoir Zx atomes A plus proches voisins et $Z(1 - x)$ atomes B.

Les fractions molaire de chaque type des deux variétés d'atomes est :

$$x_A = x = \frac{N_A}{N} ; x_B = \frac{N_B}{N} = \frac{N - N_A}{N} = (1 - x) \quad (\text{III.81})$$

Donc le nombre de paires de plus proches voisins de type AA, BB et AB est respectivement :

$$N_{AA} = \frac{1}{2} Nx \cdot Zx = \frac{1}{2} NZx^2 \quad (\text{III.82})$$

En multipliant par un $\frac{1}{2}$ pour éviter la répétition du comptage des liaisons.

$$N_{BB} = \frac{1}{2} N(1 - x) \cdot Z(1 - x) = \frac{1}{2} NZ(1 - x)^2 \quad (\text{III.83})$$

$$N_{AB} = Nx \cdot Z(1 - x) = NZx(1 - x) \quad (\text{III.84})$$

N_{AA}, N_{BB} et N_{AB} les nombres respectifs de liaisons de chacun des types. L'énergie interne totale à 0 K vaut :

$$E_0 = N_{AA}V_{AA} + N_{BB}V_{BB} + N_{AB}V_{AB} \quad (\text{III.85})$$

En remplaçant les quantités N_{AA}, N_{BB} et N_{AB} ça donne:

$$E_0 = \frac{1}{2} NZ [x^2 V_{AA} + (1 - x)^2 V_{BB} + 2x(1 - x)V_{AB}] \quad (\text{III.86})$$

$$E_0 = \frac{1}{2} NZ [x^2 V_{AA} - xV_{AA} + xV_{AA} + (1 - x)^2 V_{BB} - (1 - x)V_{BB} + (1 - x)V_{BB} + 2x(1 - x)V_{AB}] \quad (\text{III.87})$$

où :

$$x^2 V_{AA} - xV_{AA} = -x(1 - x)V_{AA} \quad (\text{III.88})$$

$$E_0 = \frac{1}{2} NZ [x V_{AA} - x(1 - x)V_{AA} + (1 - x)V_{BB} - x(1 - x)V_{BB} + 2x(1 - x)V_{AB}] \quad (\text{III.89})$$

En se basant sur les hypothèses précédentes A.H. Cottrell [Cot55] a abouti à la relation suivante:

$$E_0 = \frac{1}{2} NZ \left[x V_{AA} + (1 - x)V_{BB} + 2x(1 - x) \left[V_{AB} - \frac{(V_{AA} + V_{BB})}{2} \right] \right] \quad (\text{III.90})$$

Dans la matière condensée à 0 K la variation de l'enthalpie et la variation de l'énergie interne sont pareille donc : $\Delta H = \Delta E$

$$H = \frac{1}{2}NZ \left[x H_{AA} + (1-x)H_{BB} + 2x(1-x) \left[H_{AB} - \frac{(H_{AA}+H_{BB})}{2} \right] \right] \quad (\text{III.91})$$

$$H = \frac{1}{2}NZx H_{AA} + \frac{1}{2}NZ(1-x)H_{BB} + NZx(1-x) \left[H_{AB} - \frac{(H_{AA}+H_{BB})}{2} \right] \quad (\text{III.92})$$

Dans l'expression de l'enthalpie le premier terme représente l'enthalpie des atomes de type A, le second l'enthalpie des atomes B et le troisième est l'enthalpie de dissolution:

$$\Delta H = NZx(1-x) \left[H_{AB} - \frac{(H_{AA}+H_{BB})}{2} \right] \quad (\text{III.93})$$

$$\Delta H_m = x(1-x)\Omega \quad (\text{III.94})$$

$$\text{Avec } \Omega = NZ \left[H_{AB} - \frac{(H_{AA}+H_{BB})}{2} \right] \quad (\text{III.95})$$

Le changement d'énergie libre lors du mélange d'une solution régulière est donné par :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{III.96})$$

$$\Delta G_m = x(1-x)\Omega + RT(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) \quad (\text{III.97})$$

On peut distinguer trois cas, ceci est illustré à la figure III.7 pour différentes valeurs de Ω et de température. L'énergie interne de la solution est donc supérieure ou inférieure à celle du mélange des phases selon le signe du troisième terme $\left[V_{AB} - \frac{(V_{AA}+V_{BB})}{2} \right]$, c'est-à-dire selon l'importance relative de V_{AB} et de $\frac{(V_{AA}+V_{BB})}{2}$. On peut distinguer trois cas:

- $V_{AB} = \frac{(V_{AA}+V_{BB})}{2}$; ($\Omega = 0$) l'énergie interne est indépendante de la distribution des atomes, c'est-à-dire qu'on est en présence d'une solution idéale. Cela signifie que chaque atome d'une espèce s'entoure indifféremment d'atomes de même espèce ou d'atomes d'espèce différente.
- $V_{AB} < \frac{(V_{AA}+V_{BB})}{2}$; ($\Omega < 0$) cela signifie que les atomes dissemblables s'attirent fortement et il y a tendance à formation d'un composé. ΔE est négative, ce qui est en faveur d'une plus grande stabilité de la solution solide.
- $V_{AB} > \frac{(V_{AA}+V_{BB})}{2}$; ($\Omega > 0$) l'énergie interne de la solution est supérieure à celle du mélange des constituants purs, ce qui signifie que le système constitué des agrégats d'atomes de même espèce tend à être plus stable. Ces conditions sont favorables à la démixtion

Nous rappelons ci-dessous les modélisations les plus couramment mises en œuvre dans les systèmes métalliques binaires.

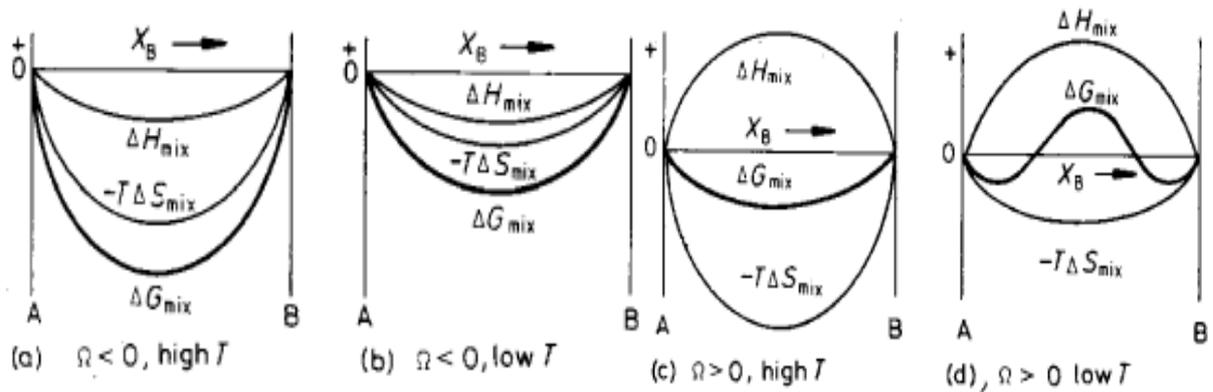


Figure III.7: L'effet de la température et l'enthalpie de mélange sur l'énergie libre de Gibbs

III.2.2. Modèle de la solution idéale

Dans une solution dite idéale les interactions entre molécules d'une même espèce sont identiques aux interactions entre les molécules d'espèce différentes. De cela résulte un bilan énergétique très voisine de 0 (aucune chaleur ne soit dégagée du système) et l'entropie du constituant i dans un tel mélange due à la configuration et elle est liée à la probabilité d'échange des composants, elle est définie selon Boltzmann par :

$$S_m^{id} = S^{conf} = k \ln \Omega_p \quad (\text{III.98})$$

L'entropie molaire de mélange est donnée par:

$$S_m^{id} = -R \sum_i x_i \ln x_i = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (\text{III.99})$$

où R est la constante des gaz et x_i est la fraction molaire du constituant i , et l'énergie idéale de mélange est donnée par:

$$G_m^{id} = -TS_m^{id} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (\text{III.100})$$

L'énergie libre de Gibbs molaire d'une solution idéale sera donnée sous la forme:

$$G_m^\varphi = x_A {}^0G_A^\varphi + x_B {}^0G_B^\varphi + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (\text{III.101})$$

III.2.3. Modèle de la solution régulière

Le modèle de la solution régulière a été pour la première fois introduit par Hildebrand [Hil29] puis développé par Bragg et Williams en 1935 [Bra35]. C'est le type de solutions qui apparaît plus souvent dans les systèmes métalliques qui dérivent légèrement de l'idéalité. Elle prend en compte des faibles interactions énergétiques entre les constituants c'est à dire l'enthalpie de mélange est différente de zéro. Les faibles interactions énergétiques n'affectent pas le désordre maximal.

L'expression de la fonction d'enthalpie libre de mélange contient un terme d'entropie de la solution qui est considérée comme idéale et un terme enthalpique qui doit s'annuler pour $x_B = 0$ et $x_B = 1$ (si la solution est un corps pur). La fonction algébrique la plus simple satisfaisant ces deux conditions est la fonction parabolique symétrique :

$$H_m = H_m^M = Ax_Ax_B \quad (\text{III.102})$$

A est une constante indépendante de la température et l'expression de l'enthalpie libre prend la forme:

$$G_m^M = Ax_Ax_B - TS_m^{id} \quad (\text{III.103})$$

La constante A est introduite par Darken sous forme αRT qui permet d'avoir la forme suivante de l'enthalpie libre intégrale de mélange c'est le modèle des solutions quasi-régulière

$$G_m^M = RT(\alpha x_Ax_B + (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)) \quad (\text{III.104})$$

où α est la constante de Darken.

III.2.4. Développement polynomiaux de l'enthalpie libre d'excès

III.2.4.1. Développement de Margules

La méthode de Margules est un modèle très simple, et ne peut donc s'appliquer pour modéliser des équilibres impliquant des mélanges fortement non-idéaux.

Cette propriété avait été formulée en 1895 par Margules [Mar95], qui considère que les potentiels chimiques d'excès isobares-isothermes peuvent être représentés par des développements polynômiaux finis des fractions molaires qui compte tenu de la liaison $x_A + x_B = 1$ pourront toujours s'écrire à l'aide d'une seule fraction molaire dans un système binaire.

$$\begin{cases} \ln(\gamma_A) = A_0 + A_1x_B + A_2x_B^2 + \dots + A_nx_B^n \\ \ln(\gamma_B) = B_0 + B_1x_A + B_2x_A^2 + \dots + B_mx_A^m \end{cases} \quad (\text{III.105})$$

Les termes constantes A_0, A_1, \dots et B_0, B_1, \dots sont des coefficients à ajuster.

L'inconvénient des développements linéaires, par rapport aux coefficients ajustables, sur la base polynomiale de Margules $(1, x, x^2, x^3, \dots, x^n)$ est de ne pouvoir attribuer aucun sens physique à ces coefficients A_i et B_i , cette base choisie ne constitue pas une base vectorielle orthogonale. En effet, si l'on change d'une unité le degré n choisi, tous ces coefficients changent.

III.2.5. Modèle polynomial de Legendre

Pour pouvoir réellement représenter $\ln(\gamma_i)$ et $G^{ex}(x)$ avec des coefficients ajustables qui soient d'importance décroissante avec le degré n, on doit utiliser une base vectorielle polynomiale orthogonale. Les polynômes orthogonaux de Legendre satisfont cette propriété, ils

sont définis sur l'intervalle $y \in [-1, 1]$ parfaitement adaptable à celui des fractions molaires x . Ces polynômes apparaissent les plus fiables pour développer l'enthalpie libre d'excès. Dans un diagramme de phases en faisant le changement de variable

$$y = x_B - x_A = x - (1 - x) = 2x - 1 \quad (\text{III.106})$$

On génère le polynôme $L_n(x)$ par récurrence à l'aide de la relation :

$$\begin{cases} L_n(x) = \frac{(2n-1)(2x-1)L_{n-1}(x) - (n-1)L_{n-2}(x)}{n} \\ L_0(x) = 1 \quad \text{et} \quad L_1(x) = (2x - 1) \end{cases} \quad (\text{III.107})$$

$L_n(x)$ est le polynôme de Legendre d'ordre n , et x la fraction atomique du constituant B .

La relation de l'enthalpie libre d'excès développée sur la base orthogonale de Legendre s'écrit alors:

$$G^{exc}(x, T) = f(x) \sum_{i=0}^n A_i(T) L_i(x) \quad (\text{III.108})$$

$A_i(T)$: sont des fonctions linéaires de la température, elles s'écrivent sous la forme :

$$A_i(T) = a_i + b_i T \quad (\text{III.109})$$

Les constantes a_i et b_i sont des coefficients à ajuster.

pour joindre le modèle des solutions régulières de Hildebrand, comme il est souhaitable que G^{exc} satisfasse à la loi de Raoult en solution dilué, et pour donner plus de sens physique au formalisme on prend $G^{exc}(0, T) = G^{exc}(1, T) = 0$, la fonction $f(x)$ doit prendre la forme suivante : $f(x) = x(1 - x)$.

La relation (III.108) prend la forme : $G^{exc}(x, T) = x(1 - x) \sum_{i=0}^n (a_i + b_i T) L_i(x)$ (III.110)

Généralement l'enthalpie libre d'une phase φ s'écrit :

$$G^\varphi(x, T) = (1 - x) {}^0G_A^\varphi + x {}^0G_B^\varphi + RT(x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)) + x(1 - x) \sum_{i=0}^n (a_i + b_i T) L_i(x) \quad (\text{III.111})$$

III.2.6. Modèle polynomial de Redlich-Kister

La base de développement des polynômes de Redlich et Kister [Red48] est une puissances croissantes de $(x_A - x_B) = (1 - 2x)$ pour un système (A, B) quelconque. Cette base n'est pas formée de vecteurs orthogonaux, sauf au degré 1 où elle coïncide avec les vecteurs de base des polynômes de Legendre. Mais la bonne adaptation de son écriture au cas des systèmes multiconstitués (ternaires, quaternaires, ...), lui assure le succès dans le calcul des diagrammes d'équilibres. Ce mode de développement a été adopté dans un bon nombre de logiciels de calcul de diagramme de phases.

L'enthalpie libre d'excès des systèmes binaires s'écrit alors:

$$G^{exc} = x(1 - x)[a_0 + a_1(1 - 2x) + a_2(1 - 2x)^2 + \dots + a_n(1 - 2x)^n] \quad (\text{III.112})$$

$${}^{exc}G^{liq} = x_A x_B \sum_{v=0}^n {}^v L_{A,B}^{liq} (x_A - x_B)^v \quad (\text{III.113})$$

III.2.7. Description du modèle de Kaptay pour les paramètres ajustables

Pendant les procédures d'optimisation par l'approche CALPHAD, l'énergie libre de Gibbs des phases de la solution est décrite par les polynômes de Redlich-Kister [Red48] qui comprend des paramètres d'interaction L_i^ϕ , généralement décrits comme des fonctions linéaires de la température :

$${}^i L_{A,B}^\phi = a_i + b_i T \quad (\text{III.114})$$

Les coefficients a_i et b_i sont les paramètres à optimiser, leur évaluation nous conduit à la description thermodynamique des solutions. Ces paramètres ayant généralement les mêmes signes. L'énergie de Gibbs changera de signe à une certaine haute température, ceci conduit à une stabilisation artificielle de phase dans certains diagrammes de phases calculés, tels que l'apparition d'une lacune de miscibilité inversée n'ayant pas de température critique maximale. Pour éviter ce problème Kaptay propose la forme suivante utilisée pour l'énergie d'interaction des phases de la solution [Kap04, 08a, 08b]:

$${}^i L_{A,B}^\phi = h_{0i} \cdot \exp\left(-T \frac{s_{0i}}{h_{0i}}\right) \quad (\text{III.115})$$

$${}^i L_{A,B}^\phi = h_{0i} \cdot \exp\left(-\frac{T}{\tau_{0i}}\right) \quad (\text{III.116})$$

Le paramètre h_{0i} ($i = 0, 1, 2, \dots$) est la partie enthalpique à $T = 0$ K, peut avoir n'importe quel signe, alors que le paramètre τ_{0i} (K) avec $\tau_{0i} = \frac{h_{0i}}{s_{0i}}$ est la température à laquelle changerait de signe s'il était extrapolé linéairement à partir de $T = 0$ K il doit être toujours positif, en voit qu'elle présente la partie entropique donc $s_{0i} = \frac{h_{0i}}{\tau_{0i}}$. La nouvelle équation peut être étendue pour décrire un comportement plus complexe dans certains systèmes comme suit :

$${}^i L_{A,B}^\phi = h_{0i} \cdot \exp\left(-\frac{T}{\tau_{0i}}\right) \cdot \left[1 + \sum_{j=1}^m a_{ij} \cdot \left(\frac{T}{\tau_{0i}}\right)^j\right] \quad (\text{III.117})$$

a_{ij} étant des paramètres semi-empiriques ajustables pour donner ${}^i L_{A,B}^\phi$.

III.2.8. Modèle des espèces associées

Ce modèle concerne les solutions désordonnées ayant un ordre à courte distance, en particulier les liquides métalliques. Pour illustrer le modèle de la solution associée développé par Sommer [Som78] et basé sur des observations faites sur l'alliage (Al, Li). Nous prenons l'exemple d'une solution binaire obtenue en mélangeant n_A moles d'un constituant A et n_B moles d'un autre constituant B et de fraction molaire x_A et x_B respectivement, et supposons

que des forces d'attractions entre les deux éléments soient importantes. Le modèle d'association s'appuie sur l'hypothèse de la formation de complexes stœchiométriques C au sein d'une solution constituée des éléments A et B selon la réaction:



où i et j sont les coefficients stœchiométriques se sont des entiers positifs et petits du complexe C. Au sein du liquide binaire formé initialement de n_A et n_B moles d'espèces A et B respectivement, la formation de N_C moles du complexe C entraîne une évolution des nombres de moles d'espèces monomères qui deviennent N_A et N_B telle que:

$$\begin{cases} N_A = n_A - iN_C \\ N_B = n_B - jN_C \end{cases} \quad (\text{III.119})$$

La formation du complexe C diminue le nombre total d'espèces dans la solution donc le nombre total de moles en solution s'écrit:

$$N = N_A + N_B + N_C < n = n_A + n_B = N_A + N_B + (i + j)N_C \quad (\text{III.120})$$

N et n étant le nombre total de moles respectivement après et avant la réaction d'association.

On définit les fractions molaires des espèces initialement contenues dans le liquide par:

$$x_A + x_B = 1 \quad (\text{III.121})$$

Et nouvellement formées par:

$$y_A + y_B + y_C = 1 \quad (\text{III.122})$$

L'enthalpie libre standard de cette réaction s'écrit:

$${}^0\Delta G^C = {}^0\Delta H^C - T {}^0\Delta S^C \quad (\text{III.123})$$

Les deux contributions ${}^0\Delta H^C$ enthalpique et ${}^0\Delta S^C$ entropique sont indépendantes de T, la modélisation de la solution ternaire (A, B, C) peut se poursuivre de façons variées.

A partir des équations précédentes (III.119, III.121, III.122), on peut établir une relation entre les compositions du bain considéré avant et après l'association, et qui traduit la conservation du bilan matière :

$$\begin{cases} \frac{N_A}{N} = \frac{n_A - iN_C}{N} = y_A = \frac{n}{N} x_A - i y_C \\ \frac{N_B}{N} = \frac{n_B - jN_C}{N} = y_B = \frac{n}{N} x_B - j y_C \end{cases} \quad (\text{III.124})$$

$$\begin{cases} y_A + i y_C = \frac{n}{N} x_A \\ y_B + j y_C = \frac{n}{N} x_B \end{cases} \quad (\text{III.125})$$

Donc:
$$\frac{y_A + i y_C}{x_A} = \frac{y_B + j y_C}{x_B} \quad (\text{III.126})$$

$$x_A (y_B + j y_C) = x_B (y_A + i y_C) \quad (\text{III.127})$$

On traduit l'équilibre interne dans la solution par la loi d'action de masse relative à l'équilibre chimique (III.118) par:

$$\frac{\gamma_C \gamma_C}{(\gamma_A \gamma_A)^i (\gamma_B \gamma_B)^j} = K(T) = \exp\left(-\frac{{}^0\Delta G^C}{RT}\right) \quad (\text{III.128})$$

où γ_A , γ_B et γ_C sont les coefficients d'activités de A, B et C dépendant du modèle de solution adopté et ${}^0\Delta G^C$ l'enthalpie libre standard de la réaction (III-118) avec:

$${}^0\Delta G^C = {}^0\Delta H^C - T {}^0\Delta S^C \quad (\text{III.129})$$

Les deux termes ${}^0\Delta H^C$ et ${}^0\Delta S^C$ sont deux variables à déterminer lors de l'optimisation.

Appliquons le modèle sur un exemple où le complexe est équiatomique $A_1B_1 = C$, nous adopterons une solution ternaire (A, B, C) idéale qui implique que $\gamma_A = \gamma_B = \gamma_C = 1$

$$\begin{cases} N_A = n_A - N_C \\ N_B = n_B - N_C \end{cases} \quad (\text{III.130})$$

L'expression de la constante d'équilibre K est une fonction de la fraction molaire d'espèces associées et en fonction de la composition initiale du bain.

$$\gamma_C^2 x_A x_B - \gamma_C \left(x_A^2 + x_B^2 + \frac{1}{K}\right) + x_A x_B = 0 \quad (\text{III.131})$$

Ce modèle s'applique bien à tous les systèmes présentant des rebroussements enthalpiques prononcés pour des stœchiométries bien déterminés.

Dans le modèle des espèces associées, l'énergie de Gibbs de la phase liquide s'obtient par la somme des contributions de référence, de formation, d'idéalité et d'excès tel que:

$$G_m^{liq} = {}^{ref}G^{liq} + {}^{id}G^{liq} + {}^{exc}G^{liq} + {}^{form}G^{liq} \quad (\text{III.132})$$

Dans le cas d'une solution binaire (A, B, $A_iB_j = C$), l'énergie de Gibbs est alors donnée en mole d'espèces formées par les termes suivants:

$${}^{ref}G^{liq} = (x_A^0 G_A^{liq} + x_B^0 G_B^{liq})(\gamma_A + (i+j)\gamma_C + \gamma_B) \quad (\text{III.133})$$

$${}^{id}G^{liq} = RT \sum_{i=A} y_i \ln(y_i) \quad (\text{III.134})$$

$${}^{form}G^{liq} = \gamma_C {}^0\Delta G^C \quad (\text{III.135})$$

$${}^{exc}G^{liq} = \sum_{i=A}^C \sum_{j>i} y_i y_j \sum_{v=0} {}^v L_{i,j}^{liq} (y_i - y_j)^v \quad (\text{III.136})$$

où ${}^0\Delta G^C$ est l'enthalpie libre de formation du composé C en référence aux constituants purs liquides. Le terme d'excès est décrit par un modèle de Redlich-Kister-Muggianu où les ${}^v L_{i,j}^{liq}$ décrivent les interactions entre deux espèces de la solution et sont données par l'expression:

$${}^v L_{i,j}^{liq} = a_v + b_v T \quad (\text{III.137})$$

- **Le cas du liquide ternaire**

Le modèle d'association s'appuie sur l'hypothèse de la formation de deux complexes stœchiométriques C et E au sein d'une solution constituée des éléments A, B et D, donc la solution est de type $(A, B, A_i B_j = C, D, E = B_k D_l)$ et la formation de N_C moles du complexe C et de N_E moles du complexe E entraîne une évolution des nombres de moles d'espèces monomères qui deviennent N_A et N_B et N_D telle que:

$$\begin{cases} N_A = n_A - iN_C \\ N_B = n_B - jN_C - kN_E \\ N_D = n_D - lN_E \end{cases} \quad (\text{III.138})$$

Les fractions molaires de chaque espèce sont déterminées à l'aide de l'équation:

$$y_A + y_B + y_C + y_D + y_E = 1 \quad (\text{III.139})$$

Avec:

$$x_A + x_B + x_D = 1 \quad (\text{III.140})$$

$$\begin{cases} \frac{N_A}{N} = \frac{n_A - iN_C}{N} = y_A = \frac{n}{N} x_A - i y_C \\ \frac{N_B}{N} = \frac{n_B - jN_C - kN_E}{N} = y_B = \frac{n}{N} x_B - j y_C - k y_E \\ \frac{N_D}{N} = \frac{n_D - lN_E}{N} = y_D = \frac{n}{N} x_D - l y_E \end{cases} \quad (\text{III.141})$$

$$x_D (y_A + i y_C) = x_A (y_D + l y_E) \quad (\text{III.142})$$

$$x_A (y_B + j y_C + k y_E) = x_B (y_D + l y_E) \quad (\text{III.143})$$

$$\frac{y_E y_E}{(y_B y_B)^k (y_D y_D)^l} = K(T) = \exp\left(-\frac{{}^0\Delta G^E}{RT}\right) \quad (\text{III.144})$$

Dans le cas d'une solution ternaire $(A, B, A_i B_j = C, D, E = B_k D_l)$, les formes de différentes termes de l'énergie de Gibbs sont alors données en mole d'espèces formées par les termes suivants :

$${}^{ref}G^{liq} = (x_A^0 G_A^{liq} + x_B^0 G_B^{liq} + x_D^0 G_D^{liq}) (y_A + (i + j) y_C + y_B + (k + l) y_E + y_D) \quad (\text{III.145})$$

$${}^{form}G^{liq} = y_C {}^0\Delta G^C + y_E {}^0\Delta G^E \quad (\text{III.146})$$

Les deux termes idéals et d'excès sont de même forme que celle d'une solution binaire.

III.2.9. Modèle quasi-chimique modifié

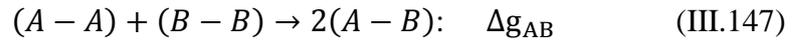
Il existe plusieurs systèmes qui présentent de fortes interactions entre les atomes constituant la solution qui présente un problème au cours d'une modélisation.

Dans une série d'articles Pelton avec Blander [Pel84, Pel86a, Ble87, Pel88] ont présenté une forme modifiée du modèle quasi-chimique classique de Guggenheim [Gug35] et de Fowler et Guggenheim [Fow39] pour une application aux liquides ioniques. Le modèle considère que le liquide a une forte tendance à ordonner autour de compositions spécifiques, associées à des phénomènes physiques ou chimiques spécifiques. Le modèle a été modifié pour permettre de

choisir librement la composition du maximum ordonnancement à court terme dans un système binaire et pour étendre le modèle aux systèmes à plusieurs composants.

Dans les années 2000 d'autres améliorations du modèle quasi-chimique modifié dans l'approximation de paires pour la mise en ordre à courte portée dans les solutions liquides et solides sont présentées dans une nouvelle série d'articles [Pel00, Pel01a, Cha00, Cha01, Pel01b]. L'énergie de la formation de paires a été développée sous forme d'un polynôme dans les fractions de paires plutôt que dans les fractions de composants. De plus, les nombres de coordination sont autorisés à varier avec la composition. Ces deux modifications offrent une grande flexibilité et une grande facilité d'adaptation. Enfin, un formalisme est introduit dans lequel les paires sont traitées comme des associations fractionnaires. Ce formalisme permet de réaliser des calculs utilisant le modèle quasi-chimique avec des logiciels relativement simples.

Considérons d'abord un liquide binaire A-B dans lequel les atomes A et B se mélangent par substitution sur un quasi-réseau de numéro de coordination Z_i . Il est possible que les paires A-B soient formées à partir des paires A-A et B-B, donc le modèle est basé sur la réaction quasi-chimique de l'équation suivante:



Le changement d'énergie de Gibbs pour la formation de 2 moles de paires (A- B) est Δg_{AB} . Dans un premier temps, il faut s'assurer de respecter le bilan de masse lors de la définition des fractions molaires de paires. Si n_A et n_B sont les nombres de mole de A et B et n_{AB} est le nombre de mole de paires (A-B) et Z_A et Z_B sont le nombre de coordinations de A et B, le bilan de masse dans le modèle quasi chimique donne:

$$\begin{cases} Z_A n_A = 2n_{AA} + n_{AB} \\ Z_B n_B = 2n_{BB} + n_{AB} \end{cases} \quad (\text{III.148})$$

avec:
$$n_A + n_B = n \quad (\text{III.149})$$

L'énergie libre de Gibbs molaire pour la phase liquide, dérivée de la théorie quasi chimique [Pel00], est décrite par l'équation suivante:

$$G = (n_A g_A^0 + n_B g_B^0) - T \Delta S^{\text{config}} + \frac{n_{AB}}{2} \Delta g_{AB} \quad (\text{III.150})$$

où n_A et n_B sont le nombre de moles de la composante A et B, n_{AB} est le nombre de paires (A-B), ΔS^{config} est l'entropie configurationnelle du mélange donnée pour la distribution aléatoire des paires (A-A), (B-B) et (A-B).

Aucune expression exacte n'est connue pour l'entropie de cette distribution en trois dimensions, l'équation (III.151) est une équation approximative. Pelton a montré que cette expression est une expression exacte pour un réseau unidimensionnel [Pel84].

$$\Delta S^{config} = -R[n_A \ln(X_A) + n_B \ln(X_B)] - R \left[n_{AA} \ln\left(\frac{X_{AA}}{Y_A^2}\right) + n_{BB} \ln\left(\frac{X_{BB}}{Y_B^2}\right) + n_{AB} \ln\left(\frac{X_{AB}}{2Y_A Y_B}\right) \right] \quad (\text{III.151})$$

où X_A et X_B sont les fractions molaires totales des composantes A et B, respectivement.

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = 1 - X_B \quad (\text{III.152})$$

et les fractions des paires sont donnés par:

$$X_{ij} = \frac{n_{ij}}{n_{AA} + n_{BB} + n_{AB}} \quad (\text{III.153})$$

où $ij = AA, BB$ ou AB .

Lorsque $\Delta g_{AB} = 0$, alors la distribution des particules est aléatoire sur les sites de quasi-réseau, Ceci implique que:

$$X_{AA} = Y_A^2 ; X_{BB} = Y_B^2 ; X_{AB} = 2Y_A Y_B \quad (\text{III.154})$$

Les nouvelles fractions molaires équivalentes de coordination du modèle sont alors définies par:

$$Y_A = \frac{Z_A n_A}{Z_A n_A + Z_B n_B} \quad (\text{III.155})$$

$$Y_A = \frac{Z_A X_A}{Z_A X_A + Z_B X_B} = \frac{Z_A X_A + Z_B X_B - Z_B X_B}{Z_A X_A + Z_B X_B} = 1 - Y_B \quad (\text{III.156})$$

Les fractions équivalentes ne sont plus définies en fonction de la composition molaire, mais bien en fonction de la fraction molaire des paires de premiers ou seconds voisins. On substituant les équations (III.148) dans les équations (III.155) donne:

$$Y_A = \frac{Z_A n_A}{Z_A n_A + Z_B n_B} = \frac{2n_{AA} + n_{AB}}{2(n_{AA} + n_{AB} + n_{BB})} = X_{AA} + \frac{X_{AB}}{2} \quad (\text{III.157})$$

Alors :

$$\begin{cases} Y_A = X_{AA} + \frac{X_{AB}}{2} \\ Y_B = X_{BB} + \frac{X_{AB}}{2} \end{cases} \quad (\text{III.158})$$

La constante d'équilibre de la réaction III.147 est donnée par:

$$\Delta g_{AB} = -RT \ln \left(\frac{X_{AB}^2}{4X_{AA}X_{BB}} \right) \quad (\text{III.159})$$

Donc:
$$\frac{X_{AB}^2}{X_{AA}X_{BB}} = 4 \exp \left(-\frac{\Delta g_{AB}}{RT} \right) \quad (\text{III.160})$$

Le terme $\Delta^{exc} g_{ij}^{liq}$ en tant que polynôme en fonction de la fraction de paire X_{ii} , X_{jj} et X_{ij} est représentée par l'équation suivante :

$$\Delta^{exc} g^{liq} = \Delta g_{AB}^0 + \sum_{i \geq 1} g_{AB}^{i0} X_{AA}^i + \sum_{j \geq 1} g_{AB}^{0j} X_{AB}^j \quad (\text{III.161})$$

Les paramètres, Δg_{AB}^0 , g_{AB}^{m0} , g_{AB}^{j0} doivent être optimisés à l'aide de données expérimentales.

Pelton et Chartrand [Pel00] ont modifié le modèle quasi chimique, afin de permettre au numéro de coordination de varier avec les compositions, comme suit :

$$\begin{cases} \frac{1}{Z_A} = \frac{1}{Z_{AA}^A} \left(\frac{2n_{AA}}{2n_{AA}+n_{AB}} \right) + \frac{1}{Z_{AB}^A} \left(\frac{n_{AB}}{2n_{AA}+n_{AB}} \right) \\ \frac{1}{Z_B} = \frac{1}{Z_{BB}^B} \left(\frac{2n_{BB}}{2n_{BB}+n_{AB}} \right) + \frac{1}{Z_{AB}^B} \left(\frac{n_{AB}}{2n_{BB}+n_{AB}} \right) \end{cases} \quad (\text{III.162})$$

où Z_{ii}^i et Z_{ij}^i sont les valeurs du nombre de coordination du $i^{\text{ème}}$ atomes tous les voisins les plus proches sont i et j , respectivement. La substitution de l'équation (III.148) dans l'équations (III.162) donne :

$$\begin{cases} n_A = \frac{2n_{AA}}{Z_{AA}^A} + \frac{n_{AB}}{Z_{AB}^A} \\ n_B = \frac{2n_{BB}}{Z_{BB}^B} + \frac{n_{AB}}{Z_{AB}^B} \end{cases} \quad (\text{III.163})$$

Le modèle permet une totale liberté de choix pour traiter tout sous-système ternaire avec un modèle symétrique ou asymétrique. Une forme fonctionnelle générale améliorée pour les termes ternaires dans l'expression d'énergie en excès de Gibbs peut être proposée.

III.2.10. Modèles en sous-réseau de Hillert

Une phase en sous-réseau peut être envisagée comme étant composée de sous-réseaux imbriqués, sur lesquels les différents composants peuvent se mélanger. Il est possible de définir des relations de paramètres internes reflétant la structure par rapport à différents types de cristaux, mais ces conditions doivent être formulées de manière externe et imposées au modèle.

L'énergie de Gibbs des états de référence est basée sur l'hypothèse du mélange aléatoire des constituants sur le réseau simple. L'entropie de configuration est décrite pour les cations et les anions séparément. Le modèle a ensuite été utilisé pour les systèmes métalliques par Hillert et al. [Hil70, Hil77, Hil78] et adapté pour plusieurs sous-réseau par Sundman et Agren [Sun81].

Une phase intermétallique est souvent non-Stœchiométrique donc elle peut présenter un domaine de composition bien étendu.

- Le modèle de solution régulière est développé pour les phases stœchiométriques du type $(A, B, \dots)_a (C, D, \dots)_c$ par une méthode formelle. La validité des équations des réactions d'échange est discutée en termes de ce modèle.
- Une phase stœchiométrique peut généralement être considérée comme composée de deux sous-réseaux, les sites de chacun étant occupés par un certain élément

Dans un composé $A_x B_y$, les sous-réseaux normalement occupés par les atomes A et B seront appelés respectivement le sous-réseau A et le sous réseau B. La déviation à la stœchiométrie peut se produire par la formation de défauts tels que les atomes d'anti structure (les atomes A occupent les sites de B ou l'inverse). Les lacunes, les atomes occupant des sites

interstitiels, Généralement, un type de défauts sera prédominant pour des solutions ayant un excès de B

Selon le modèle de multiples sous réseau une phase intermétallique peut être schématisée comme suit : $(A, B, \dots)_a(C, D, \dots)_c$

Chaque sous-réseau est symbolisé par une paire de parenthèses, Elles contiennent, pour chaque sous-réseau, les espèces présentes sur les sites cristallographique associé au sous-réseau. Ces espèces peuvent être des atomes, des charges ou des lacunes, dépendant du type de la phase considérée. Le premier sous-réseau contient les espèces A, B, ... alors que le deuxième sous-réseau contient les espèces C, D, et ainsi de suite, a, c, représente le nombre de sites par maille unitaire sur le premier et le second sous-réseau etc.

Les coefficients dans $(A, B, \dots)_a(C, D, \dots)_c$ expriment le nombre de sites dans chaque sous-réseau et, pour plus de commodité, la taille des sous-réseaux peut être choisie de telle sorte que $a + c = 1$.

III.2.10.1. Fractions molaires

De manière générale, les fractions molaires des constituants dans une phase s'écrivent par l'expression suivante :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^c n_j} = \frac{n_i}{n} \quad (\text{III.164})$$

$$\text{Avec : } \sum x_i = 1 \quad (\text{III.165})$$

Où n_i et n_j sont les nombres de moles des éléments i et j, respectivement et n est le nombre total de moles dans la phase et c'est le nombre des espèces.

$$\text{Si A, B, C et D sont 4 corps simples réels on aura : } x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + n_D}, \quad (\text{III.166})$$

$$\text{Mais si D représente les lacunes, on écrira simplement : } x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C} \quad (\text{III.167})$$

III.2.10.2. Fractions molaires de sites

Sur chaque sous-réseau le nombre de moles de chaque type d'atome est lié par l'équation suivante

$$n^s = \frac{n_A}{a} + \frac{n_B}{a} = \frac{n_C}{b} + \frac{n_D}{b} \quad (\text{III.168})$$

où n^s représente la taille du système

Pour utilisé les modèles de sous-réseau, il est nécessaire de définir ce que l'on appelle des fractions de site y_i^s . Il s'agit essentiellement de l'occupation fractionnée des sites de chacun des composants des différents sous- réseaux où :

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{n^s} \quad (\text{III.169})$$

$$\text{Avec } \sum_i y_i^s = 1 \quad (\text{III.170})$$

L'exposant s désigne le sous-réseau considéré, y_i^s représente la fraction de sites de l'espèce i du sous-réseau s , n_i^s est le nombre d'espèce i du sous-réseau s et n^s est le nombre total de sites du sous-réseau s .

L'inclusion des sites vacants dans le cas des phases interstitielles est très importante et l'équation devient :

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{n_{va}^s + \sum_i n_i^s} \quad (\text{III.171})$$

Où n_{va}^s est le nombre total de sites vacants dans le sous-réseau

s . On peut définir la fraction de sites vacants et obtenir la relation :

$$y_{va}^s = 1 - \sum_i y_i^s \quad (\text{III.172})$$

. Les fractions molaires sont directement liées aux fractions de site par la relation suivante

$$x_i = \frac{\sum_s n^s y_i^s}{\sum_s n^s (1 - y_{va}^s)} \quad (\text{III.173})$$

III.2.10.3. L'énergie de Gibbs

On définit l'expression de l'énergie de Gibbs molaire dans le modèle en sous-réseau d'une mole de sites de la phase φ par une équation similaire à celle employée pour les solutions de substitution :

$${}^0G_{ms}^\varphi = {}^{ref}G^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{exc}G^{l\varphi} \quad (\text{III.174})$$

III.2.10.4. Entropie idéale de mélange

Entropie idéale du mélange. L'entropie idéale du mélange est constituée des contributions de configuration par composants se mélangeant sur chacun des sous-réseaux. Elle représente les permutations de A et B entre eux sur le premier sous-réseau et de C et D entre eux sur le second sous-réseau. Le nombre de permutations possibles, en supposant des échanges idéaux au sein de chaque sous-réseau, est donné par l'équation suivante

$$\Omega_p = \prod_{s=1}^q \frac{n^s!}{\prod_{i=1} n_i^s!} \quad (\text{III.175})$$

L'entropie de configuration est égale à :

$$S = -k \ln \Omega_p \quad (\text{III.176})$$

L'énergie de Gibbs de mélange idéale est liée à l'entropie par l'expression :

$$G_m^{id} = -T S_M^{id} \quad (\text{III.177})$$

$$G_m^{id} = RT \sum_s N^s \sum_i y_i^s \ln y_i^s \quad (\text{III.178})$$

où y_i^s comprend la contribution des postes vacants.

III.2.10.5. L'énergie de Gibbs des états de référence.

L'état de référence de l'énergie de Gibbs est défini lorsque seuls les composants purs existent sur le sous-réseau. Envisager une phase de sous-réseau avec simple formule très simple. Il est possible qu'il existe quatre points d'occupation complète, où A pur existe sur le sous-réseau 1 et B ou C pur sur le sous-réseau 2 ou inversement, B pur existe sur le sous-réseau 1 avec B ou C pur sur le sous-réseau 2. Comme représente la figure III.8b, la phase peut alors être considérée comme composée de quatre composés, appelés «membres terminaux» [Sau98], situés au coin de chaque carré. La composition de la phase est ensuite comprise dans l'espace entre les quatre composés «d'extrémité» (figure III.8a) et la surface d'énergie de référence ressemblera à la figure III.8c. Elle peut être représentée par l'équation suivante.

$$G_m^{ref} = y_A y_C {}^0G_{A:C} + y_B y_C {}^0G_{B:C} + y_A y_D {}^0G_{A:D} + y_B y_D {}^0G_{B:D} \quad (III.179)$$

Où ${}^0G_{A:C}$ représente l'énergie libre de Gibbs du »terminal membre « AC et les autres grandeurs ont une définition similaire.

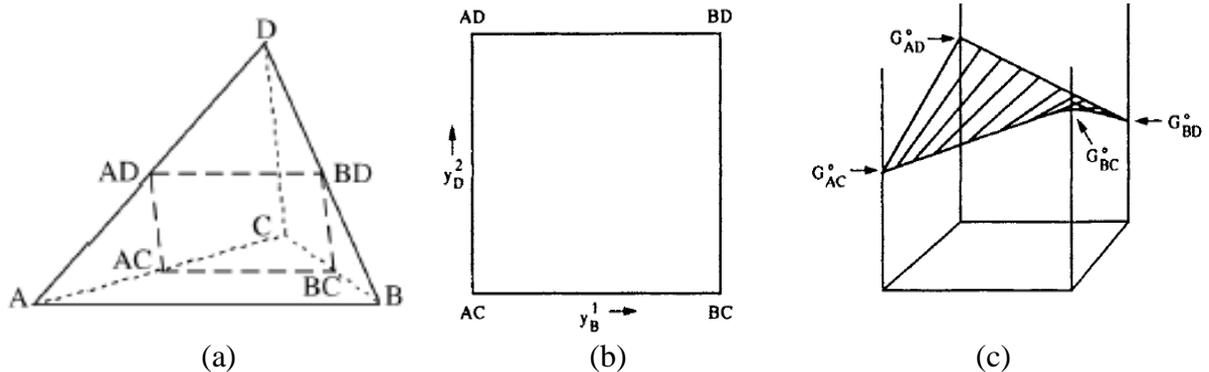


Figure III.8: Espace de composition englobé par le système et (b) la surface d'énergie de référence décrite par l'équation (III.5) d'après Hillert et Steffansson [Hil70, Hil80, Sau98]

L'équation (III.167) est valable pour le cas simple d'une phase de formule (A, B)₁(C, D)₁. Mais pour des phases plus complexes, la fonction de la surface d'énergie de référence de Gibbs peut être généralisée en disposant les fractions du site dans une matrice (l × c) s'il existe l sous-réseau et c constituants tel que :

$$Y = \begin{pmatrix} y_1^1 & y_2^1 & y_3^1 & \dots & y_c^1 \\ y_1^2 & y_2^2 & y_3^2 & \dots & y_c^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ y_1^l & y_2^l & y_3^l & \dots & y_c^l \end{pmatrix} \quad (III.180)$$

III.2.10.6. Energie libre d'excès

La méthode de description de l'excès d'énergie de Gibbs peut être mieux illustrée en utilisant un système à deux sous-réseaux (A, B)₁(C, D)₁ avant de se généraliser en un système

à plusieurs composants. Dans cet alliage, les interactions A-C, A-D, B-C et B-D sont contrôlées par l'énergie de Gibbs des composés AC, BC, AD et BD. Le mélange sur les sous-réseaux contrôle les interactions A-B et C-D et la forme la plus simple d'interaction est un format de solution standard tel que :

$$G_m^{exc} = y_A^1 y_B^1 L_{A,B:*}^0 + y_C^1 y_D^1 L_{*:C,D}^0 \quad (\text{III.181})$$

où $L_{A,B:*}^0$ et $L_{*:C,D}^0$ désignent des paramètres de solution réguliers pour le mélange sur les sous-réseaux, quelle que soit l'occupation du site de l'autre sous-réseau. Un modèle sub-régulier peut être introduit en rendant les interactions dépendantes de la composition des paramètres d'interaction, en tenant en compte l'occupation du site dans l'autre sous-réseau :

$$G_m^{exc} = y_A^1 y_B^1 y_C^2 L_{A,B:C}^0 + y_A^1 y_B^1 y_D^2 L_{A,B:D}^0 + y_C^1 y_D^1 y_A^2 L_{A:C,D}^0 + y_C^1 y_D^1 y_B^2 L_{B:C,D}^0 \quad (\text{III.182})$$

Enfin, il est possible d'ajouter une dépendance de la fraction de site à ces paramètres, de sorte qu'on utilise le développement polynomial du type Redlich-Kister. Ces paramètres peuvent être ajoutée tel que :

$$L_{A,B:C}^0 = \sum_n L_{A,B:C}^n (y_A^1 - y_B^1)^n \quad (\text{III.183})$$

$$L_{A,B:D}^0 = \sum_n L_{A,B:D}^n (y_A^1 - y_B^1)^n \quad (\text{III.184})$$

$$L_{A:C,D}^0 = \sum_n L_{A:C,D}^n (y_C^2 - y_D^2)^n \quad (\text{III.185})$$

$$L_{B:C,D}^0 = \sum_n L_{B:C,D}^n (y_C^2 - y_D^2)^n \quad (\text{III.186})$$

Il est clair que cela peut être étendu à n'importe quel nombre de sous-réseaux et de constituants.

III.3. Modèles d'extrapolation aux diagrammes ternaires

L'estimation des propriétés thermodynamiques, dans le cas des alliages métalliques ternaires, à partir des propriétés thermodynamiques des alliages binaires et de quelques mesures relatives au ternaire, est d'une importance primordiale. En effet, s'il est peut-être possible d'envisager la mesure des grandeurs thermodynamiques, relatives à toutes les solutions métalliques à deux composants, il s'avère illusoire de nourrir un tel espoir vis-à-vis des systèmes à trois constituants ou plus. Nous rappelons ci-dessous les modélisations les plus couramment mises en œuvre dans les systèmes métalliques ternaires.

L'entropie de mélange idéale pour des espèces permutable entre elles est donnée par l'expression:

$$S^{conf} = -R \sum_{i=1}^c x_i \ln(x_i) \quad (\text{III.187})$$

L'enthalpie libre de mélange idéal pour une solution ternaire idéale vaut donc :

$$\Delta G_m^{id} = RT(x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B) + x_C \ln(x_C)) \quad (\text{III.188})$$

Hillert [Hil80] a dressé une revue générale des méthodes analytiques pour les systèmes ternaires. Par exemple si on néglige les interactions ternaires entre les constituants le développement de Redlich-Kister s'écrira :

$$G_m^{exc} = x_A x_B [a_0 + a_1(x_B - x_A)^1 + a_2(x_B - x_A)^2 + \dots + a_n(x_B - x_A)^n] + x_B x_C [b_0 + b_1(x_C - x_B)^1 + b_2(x_C - x_B)^2 + \dots + b_n(x_C - x_B)^n] + x_C x_A [c_0 + c_1(x_C - x_A)^1 + c_2(x_C - x_A)^2 + \dots + c_n(x_C - x_A)^n] \quad (\text{III.189})$$

Dans la plupart des solutions ternaires, les interactions binaires sont dominantes et on peut négliger le terme ternaire.

Pour une raison plus objective est la facilité d'extension de la représentation de Redlich-Kister aux solutions ternaires. La solution régulière ternaire introduira un terme d'excès qui ne prendra en compte que des interactions binaires.

$$\Delta G^m = (A_{AB} x_A x_B + A_{BC} x_B x_C + A_{AC} x_A x_C) \quad (\text{III.190})$$

La relation III.188 peut être établie par dénombrements du nombre de liaisons de paires de premiers voisins (A,B), (B,C) et (C,A), en modèle de Bragg Williams idéalement désordonné.

La solution sera strictement régulière si les coefficients A_{ij} sont des constantes indépendantes de température.

Dans le cas contraire A_{ij} sera linéarité en T avec une composante enthalpique et une composante d'origine entropique. La formule III.182 permet d'accéder à une évolution du ternaire à partir des trois binaires limitrophes en acceptant les A_{ij} des solutions binaires.

III.3.1. Modèle polynomial en solution ternaire

Pour un système ternaire A-B-C l'enthalpie libre d'une phase φ s'écrit en général :

$$\Delta G^\varphi = \sum_{i=1}^3 x_i^0 G_i^\varphi + RT \sum_{i=1}^3 x_i \ln(x_i) + {}^{exc}G_{bin}^\varphi + {}^{exc}G_{ter}^\varphi \quad (\text{III.191})$$

Avec ${}^{exc}G_{bin}^\varphi$ la contribution de l'enthalpie libre d'excès des trois binaires elle s'écrit selon le modèle de Redlich-Kister.

$${}^{exc}G_{bin}^\varphi = \sum x_i x_j \sum_{v=0}^n {}^v L_{ij}^\varphi (x_i - x_j)^v \quad (\text{III.192})$$

Selon Schmid-Fetzer [Sch01], pour compte tenir des interactions ternaires on peut ajouter un terme ou peut être soit une constante, soit un développement polynomial de degré 1 en x_i, x_j et x_k qui prend la forme pour une solution régulière :

$${}^{exc}G_{ter}^\varphi = G_{ijk} = x_i x_j x_k L_{ijk} \quad (\text{III.193})$$

où L_{ijk} est un paramètre ternaire qui sera calculé à partir des informations expérimentales ternaires. Ces paramètres ne doivent pas être utilisés comme paramètres ajustables. Une catégorie d'équation a été développée pour estimer le terme d'excès ternaire.

III.3.1.1. Expression de Muggianu

Muggianu [Mug75] propose pour l'enthalpie libre d'excès :

$$\Delta G^{exc} = \frac{4x_A x_B}{(2x_A + x_C)(2x_B + x_C)} (\Delta G_{AB}^{exc})_{x_A^{(AB)}=x_A+\frac{x_C}{2}} + \frac{4x_A x_C}{(2x_A + x_B)(2x_C + x_B)} (\Delta G_{AC}^{exc})_{x_A^{(AC)}=x_A+\frac{x_B}{2}} + \frac{4x_C x_B}{(2x_B + x_A)(2x_C + x_A)} (\Delta G_{BC}^{exc})_{x_B^{(BC)}=x_B+\frac{x_A}{2}} \quad (\text{III.194})$$

où $(\Delta G_{ij}^{ex})_{x_i^{(ij)}}$ représente l'enthalpie libre d'excès de mélange dans le système binaire i-j calculée pour la composition binaire définie par l'indice $x_i^{(ij)}$. Cette composition $x_i^{(ij)}$ est obtenue en projetant la composition de la phase ternaire perpendiculairement à l'axe représentant le binaire i-j, comme l'indique la figure III.9a.

III.3.1.2. Expression de Köhler

Köhler exprime l'énergie de Gibbs d'excès par la formule symétrique suivante [Köh60]:

$$\Delta G^{ex} = [(x_A + x_B)^2 (\Delta G_{AB}^{ex})]_{\frac{x_A}{x_B}} + [(x_A + x_C)^2 (\Delta G_{AC}^{ex})]_{\frac{x_A}{x_C}} + [(x_B + x_C)^2 (\Delta G_{BC}^{ex})]_{\frac{x_B}{x_C}} \quad (\text{III.195})$$

Une telle formulation s'applique en particulier dans le cas où il se produit un équilibre entre une solution ternaire et un élément ou un composé intermétallique. La pondération géométrique est effectuée le long des sections $\frac{x_i}{x_j}$ selon la figure III.9b, tel que x_i, x_C et x_k sont les fractions molaires des constituants ternaires.

III.3.1.3. Expression de Toop

Selon Toop on peut définir la variation d'enthalpie libre d'excès du ternaire A-B-C par la relation suivante [Too65]: (figure III.9c).

$$\Delta G^{ex} = \left[\frac{x_B}{1-x_A} \Delta G_{AB}^{ex} + \frac{x_C}{1-x_A} \Delta G_{AC}^{ex} \right]_{x_A} + (1-x_A)^2 (\Delta G_{BC}^{ex})_{\frac{x_B}{x_C}} \quad (\text{III.196})$$

Cette équation s'applique avec succès, quand les binaires considérés sont réguliers, conduisant ainsi à un ternaire régulier.

III.3.1.4. Expression de Bonnier

Bonnier et Gaboz [Bon60] proposent, pour la variation de l'enthalpie libre d'excès de mélange d'un système ternaire l'expression:

$$\Delta G^{ex} = \left[\frac{x_B}{1-x_A} \Delta G_{AB}^{ex} + \frac{x_C}{1-x_A} \Delta G_{AC}^{ex} \right]_{x_A} + (1-x_A) (\Delta G_{BC}^{ex})_{\frac{x_B}{x_C}} \quad (\text{III.197})$$

Cette formule non symétrique par rapport aux choix des constituants, tout comme celle de Toop, a été appliquée à des systèmes constitué de deux binaires ont des interactions importantes par rapport au troisième

III.3.1.5. Expression de Colinet

La relation de l'enthalpie libre d'excès proposée par Colinet [Col67] est donnée par la formule générale :

$$\Delta G^{ex} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \left(\frac{x_i}{1-x_j} \right) (\Delta G_{ij}^{ex})_{x_j} \quad (\text{III.198})$$

Qui peut être écrite sous la forme:

$$\Delta G^{ex} = \frac{1}{2} \left[\frac{x_A}{1-x_B} (\Delta G_{AB}^{ex})_{x_B} + \frac{x_A}{1-x_C} (\Delta G_{AC}^{ex})_{x_C} + \frac{x_B}{1-x_A} (\Delta G_{AB}^{ex})_{x_A} \right] + \left[\frac{x_B}{1-x_C} (\Delta G_{BC}^{ex})_{x_C} + \frac{x_C}{1-x_A} (\Delta G_{AC}^{ex})_{x_A} + \frac{x_C}{1-x_B} (\Delta G_{BC}^{ex})_{x_B} \right] \quad (\text{III.199})$$

Cette expression s'applique aussi bien aux systèmes polyconstitués à faibles interactions qu'à fortes interactions.

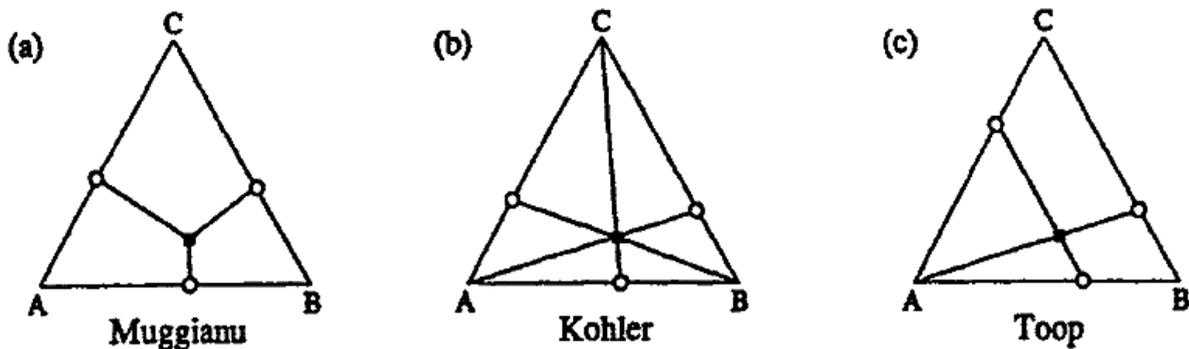


Figure III.9: Modèles géométriques d'estimation des propriétés ternaires à partir des propriétés des sous-systèmes binaires.

Ces modèles nécessitent toujours une conformation expérimentale pour leurs validations.

Chapitre IV



*Etudes et résultats relatifs aux systèmes:
Al-Ba, Ba-Ge, Ca-Ga et Ba-Al-Ge*



IV.1. Introduction

Nous présenterons dans ce chapitre les évaluations thermodynamiques que nous avons effectuées sur l'ensemble des domaines de composition et de température des trois systèmes binaires: Al-Ba, Ba-Ge et Ca-Ga parmi lesquels, le système Ba-Ge est optimisé pour la première fois. Nous avons mené des calculs des enthalpies de formation par la méthode ab-initio des phases existantes dans les deux systèmes à base de baryum. Les énergies de Gibbs de référence des éléments purs utilisées dans ce travail sont celles publiées par Dinsdale [Din91]. Pour décrire les solutions liquides des trois systèmes nous avons utilisé le développement polynomial de Redlich-Kister [Red48].

L'optimisation du système Ca-Ga est basée sur des informations purement diagrammatique expérimentales et les enthalpies de formation des composés calculées avec le premier principe par Li et al. en utilisant l'approche CALPHAD [Li13]. Les résultats des systèmes binaires vont permettre une étude du diagramme de phases ternaire Ba-Al-Ge.

IV.2. La méthode CALPHAD

Elle est basée sur l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans toutes les phases du système en équilibre à une température donnée et l'utilisation de la méthode des tangentes communes aux courbes d'enthalpies libres de Gibbs des différentes phases et de déterminer à chaque température les domaines monophasés, biphasés et triphasés du système binaire.

IV.2.1. Modèles thermodynamiques

La méthode CALPHAD permet de réaliser des calculs thermodynamiques sur des systèmes chimiques complexes et multi phases. Cette méthode repose sur l'extrapolation d'une modélisation de systèmes binaires et ternaires aux systèmes d'ordres supérieurs. Chaque type de phase doit être modélisé en utilisant à chaque fois un modèle adéquat.

IV.2.1.1. Phase liquide

Pour la phase liquide, l'enthalpie libre molaire d'excès est exprimée sous la forme de polynômes de Redlich-Kister [Red48]. Nous avons donc utilisé pour définir l'énergie de Gibbs molaire de cette phase l'expression suivante :

$$G_m^{liq} = {}^{ref}G^{liq} + {}^{id}G^{liq} + {}^{exc}G^{liq} \quad (IV.1)$$

Les trois contributions de l'enthalpie libre de la phase liquide sont:

- Le terme de référence: relative aux métaux purs:

$${}^{ref}G^\varphi = \sum_i x_i {}^0G_i^{liq} = x_A^0 G_A^{liq} + x_B^0 G_B^{liq} \quad (IV.2)$$

- Le terme idéal: suppose que les liaisons de même type, ou de types différents sont les mêmes:

$${}^{id}G^{liq} = RT(x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)) \quad (IV.3)$$

- Le terme d'excès où ν est l'ordre du développement: représente l'écart de l'idéalité où $(x_A - x_B)^\nu$ sont les polynômes de Redlich-Kister d'ordre ν :

$${}^{exc}G^{liq} = x_A x_B \sum_{\nu=0}^n {}^\nu L_{A,B}^{liq} (x_A - x_B)^\nu \quad (IV.4)$$

En général pour toute phase étendue φ son enthalpie libre peut s'écrire:

$${}^{exc}G^\varphi = x_A x_B [{}^0 L_{A,B}^{liq} + {}^1 L_{A,B}^{liq} (x_A - x_B) + {}^2 L_{A,B}^{liq} (x_A - x_B)^2 + \dots + {}^n L_{A,B}^{liq} (x_A - x_B)^n] \quad (IV.5)$$

où R est la constante des gaz parfaits, x_A et x_B sont respectivement les fractions molaires des éléments purs du système à étudier. ${}^0 G_i^{liq}$ est l'enthalpie libre molaire de l'élément i (i=Al, Ba, Ge, Ca et Ga), ν est le $i^{\text{ème}}$ paramètre d'interaction entre l'élément A et B. ${}^\nu L_{A,B}^{liq}$ est en fonction de la température, et peut être écrite comme:

$${}^\nu L_{A,B}^{liq} = a_\nu + b_\nu T \quad (IV.6)$$

Les coefficients a_ν et b_ν sont les paramètres à optimiser, leur évaluation nous conduit à la description thermodynamique des solutions solides ou liquides étendues.

IV.2.1.2. Elements purs

Selon le SGTE l'enthalpie libre de Gibbs d'un élément i pur, ${}^0 G_i^\varphi(T)$, est référée à l'enthalpie de son état stable SER (Stable Element Reference) à 298.15 K,

$H_i^{SER}(298.15 K)$, cette quantité est donnée en fonction de la température par:

$$GHSEi = {}^0 G_i^\varphi(T) - H_i^{SER}(298.15K) \quad (IV.7)$$

$$G_i^\varphi(T) = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + gT^7 + hT^{-9} \quad (IV.8)$$

où T est la température absolue et a, b, c, d, e, f, g et h sont des coefficients extraits de la base de données SGTE (Scientific Group Thermo-data Europ) [Din91].

IV.2.1.3. Phases stœchiométriques

Toutes les phases solides existantes dans les trois systèmes binaires ont été décrites comme des composés stœchiométriques. L'énergie de Gibbs de formation $\Delta_f G^{A_x B_y}$ d'un composé $A_x B_y$ est donnée par l'expression:

$$G^{A_x B_y} = \Delta_f G^{A_x B_y} + \left[\frac{x}{x+y} G_A^{SER} + \frac{y}{x+y} G_B^{SER} \right] \quad (IV.9)$$

où $G^{A_x B_y}$ est l'enthalpie libre globale de la réaction avec :

$$\Delta_f G^{A_x B_y} = \Delta_f H^{A_x B_y} - T \Delta_f S^{A_x B_y} \quad (IV.10)$$

Les paramètres enthalpie et entropie de formation $\Delta_f H^{AxBy}$ et $\Delta_f S^{AxBy}$ sont les deux paramètres à optimiser.

IV.2.2. Présentation du logiciel BATNABIN

Nous avons utilisé le logiciel BATNABIN, élaboré au laboratoire LEPCM par Djaballah [Dja05, Bel05]. Ce programme possède une interface graphique qui facilite son utilisation, Il permet le calcul des fonctions thermodynamiques des phases existantes dans le système et la restitution du diagramme de phases en utilisant différents modèles thermodynamiques. L'équilibre thermodynamique est atteint au minimum de l'enthalpie libre du système. Il s'agit donc d'optimiser les paramètres ajustables, à partir des informations thermodynamiques disponibles. Après l'introduction des informations expérimentales ou théoriques relatives au système, celles-ci seront traduites en équations linéaires par rapport aux coefficients ajustables a_v et b_v . Pour obtenir des résultats plus précis on multiplie chaque équation par un facteur poids qui dépend de notre certitude de la mesure expérimentale qui lui correspond, où de la crédibilité de son estimation où de son calcul. Ce système surdéterminé est résolu selon la méthode des moindres carrés. Les coefficients obtenus permettent de calculer les différentes fonctions thermodynamiques (enthalpie, entropie et enthalpie libre) des phases existantes dans le système, ainsi que la restitution du diagramme de phases.

Si on constate une incohérence entre les données expérimentales et les résultats de calcul, le calcul est refait en modifiant les ordres de développement ou les poids des données, ce qui permet d'aboutir à une meilleure harmonisation entre les grandeurs mesurées et celles calculées.

Dès que le système d'équations est résolu, le programme dispose en mémoire des équations d'enthalpies libres décrivant toutes les phases apparaissant dans le système et le tracé du diagramme calculé peut aisément s'effectuer. La comparaison entre les diagrammes expérimental et calculé permet de juger la qualité de la représentation obtenue.

IV.3. Calculs ab-initio

Tous nos calculs, pour obtenir les énergies de formation des composés définis ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [Koh65], adoptant la méthode des ondes de projection augmentées (PAW) [Kre99, Blö94] implémenté dans le code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [Kre96a, Kre96b]. Pour les fonctionnelles d'échange et de corrélation nous avons adopté la LDA avec la paramétrisation de Perdew-Wang [Per92] des données de Ceperley et Alder [Cep80] et la GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [Per96], les deux approximations sont appliquées pour évaluer les enthalpies de formation de

tous les composés examinés. L'énergie de formation des composés définis que nous avons obtenue pour les deux systèmes (Ba, M) où M = Al et Ge est:

$$\Delta E(Ba, M) = E(Ba_xM_y) - xE(Ba) - yE(M) \quad (IV.11)$$

où $E(Ba_xM_y)$, $E(Ba)$ et $E(M)$ sont les énergies totales (par atome) des phases Ba_xM_y , BCC_A2 (Ba), FCC_A1 (Al) et FCC_A4 (Ge) à 0 K respectivement. L'énergie de formation est la même que l'enthalpie de formation à 0K [Col103]. x et y sont les fractions molaires des éléments purs. Nous avons commencé notre travail par l'étude de convergence des paramètres utilisés dans les deux fichiers d'entrée du code VASP (INCAR et K-POINTS). Cette étude est très primordiale car elle nous permet de gagner du temps, tout en respectant la précision et sans oublier le fait que ces calculs ont été effectués à pression nulle et à 0 K. Pour calculer l'énergie du système, il faut échantillonner la zone de Brillouin le plus finement possible. Tous les pseudo potentiels utilisés dans les calculs VASP ont été pris dans la bibliothèque fournie avec le code.

IV.4. Etude du système aluminium-baryum (Al-Ba)

IV.4.1. Diagrammes de phases expérimentaux

Le diagramme de phase du système Al-Ba a été étudié partiellement et expérimentalement la première fois par Alberti dans la partie riche en Aluminium jusqu'au 10 at.% Ba par l'analyse thermique et métallographique [Alb34], et dans laquelle il a observé une réaction eutectique à 0.4 at.% Ba à 924 K. Une autre étude menée par Andress et Alberti [And35], où ils ont identifié la structure du composé Al_4Ba par la diffraction des rayons X.

En 1952 Flanigen, en étudiant le système entre 44 et 100 at.% Ba par l'analyse thermique métallographique et par la diffraction des rayons X [Fla52] a déterminé deux composés stœchiométriques Al_2Ba et $AlBa$ avec deux réactions péritectiques à 1018 K et à 991 K respectivement et deux autres composés Al_2Ba_9 et $AlBa_9$ qui ne sont pas confirmés par la diffraction des rayons X par la suite, la réaction eutectique a été observé à 72.6 at.% Ba et à 804 K.

Ensuite Kutsenok a confirmé et déterminé l'existence des deux réactions eutectique : 933 K à 0.012 at.% Ba et à 810 K à 71.5at.% Ba [Kut89].

En utilisant l'analyse thermique et métallographique Iida et Plotnikov et al. ont confirmé l'existence d'un seul composé Al_4Ba par fusion congruente à 1367 K [Iid53, Plo70], dans l'étude de Iida qui a suggéré qu'un composé supplémentaire peut exister entre 23 et 53 at.% Ba, [Iid53]. Le système Al-Ba a fait l'objet de nombreuses études cristallographiques.

En 1975 Bruzzone et Merlo ont étudié le système par la diffraction des rayons X et confirment l'existence du composé Al_4Ba et deux composés Al_2Ba et $AlBa$ [Bru75]. Ensuit

Fornasini et Bruzzone ont étudié le système avec les mêmes techniques ci-dessus et montrent que la formule des deux composés Al_2Ba et $AlBa$ sont plus appropriées à $Al_{13}Ba_7$ et Al_5Ba_4 . [For75a, For75b].

En utilisant la diffraction des rayons X, Fornasini a proposé un nouveau composé Al_5Ba_3 avec une décomposition péritectique à 1023 K, qui n'a pas été observé par d'autres auteurs auparavant ni par la suite [For88].

Le diagramme d'équilibre du système Al-Ba qui a été compilé par Elliot et Shunk [Ell81] comprenait trois composés intermétalliques Al_4Ba , Al_2Ba et $AlBa$ basé sur les travaux menés par Bruzzone et Merlo [Bru75]. Il a été rapporté dans la compilation de Massalski [Mas90].

La figure IV.1 présente le diagramme d'équilibre du système Al-Ba qui a été également présenté par Okamoto [Oka92], en se basant sur les travaux de Srikanth et Jacob. Il est caractérisé par l'existence de trois composés définis: Al_4Ba fondant de manière congruente à 1377 K et deux composés $Al_{13}Ba_7$ et Al_5Ba_4 qui se décomposent péritectiquement à 1187 K et 1003 K, respectivement [Sri91]. La position du point eutectique du côté riche en aluminium a été prise égale à 933 K et 0.2 at.% Ba. Le Point eutectique de la région riche en Ba se produit à 72 at.% Ba et à 801 K, avec une négligeable solubilité du baryum dans aluminium, elle est de l'ordre de 0.45 at.% Ba. Par contre la solubilité de l'Aluminium est de l'ordre de 5.35 at.% Al à 801K.

Le diagramme de phase présenté par Itkin et Alcock [Itk93] basés sur une revue bibliographique assez exhaustive des auteurs [Alb34, Fla52, Iid53, Bru75, Oka92, Sri91] comprenait quatre composés intermétalliques : Al_4Ba fondant de manière congruente à 1377 K, $Al_{13}Ba_7$, Al_5Ba_3 et Al_5Ba_4 fondant de manière incongruente à 1187, 1023 et 1003 K, respectivement. Le composé Al_5Ba_3 et le palier péritectique qui indique la formation de ce composé par décomposition péritectique et le liquide sont dessinés avec deux lignes pointillées [Itk93]. La position du point eutectique du côté riche en aluminium a été prise égale à 932 K et 0,2 at.% Ba. Le point eutectique de la région riche en baryum s'est produit à 71,5 at.% Ba à 811 K. Il n'y a pas de solubilité des éléments purs l'un dans l'autre. Le diagramme illustré dans la figure IV.2 est évalué par Itkin et Alcock.

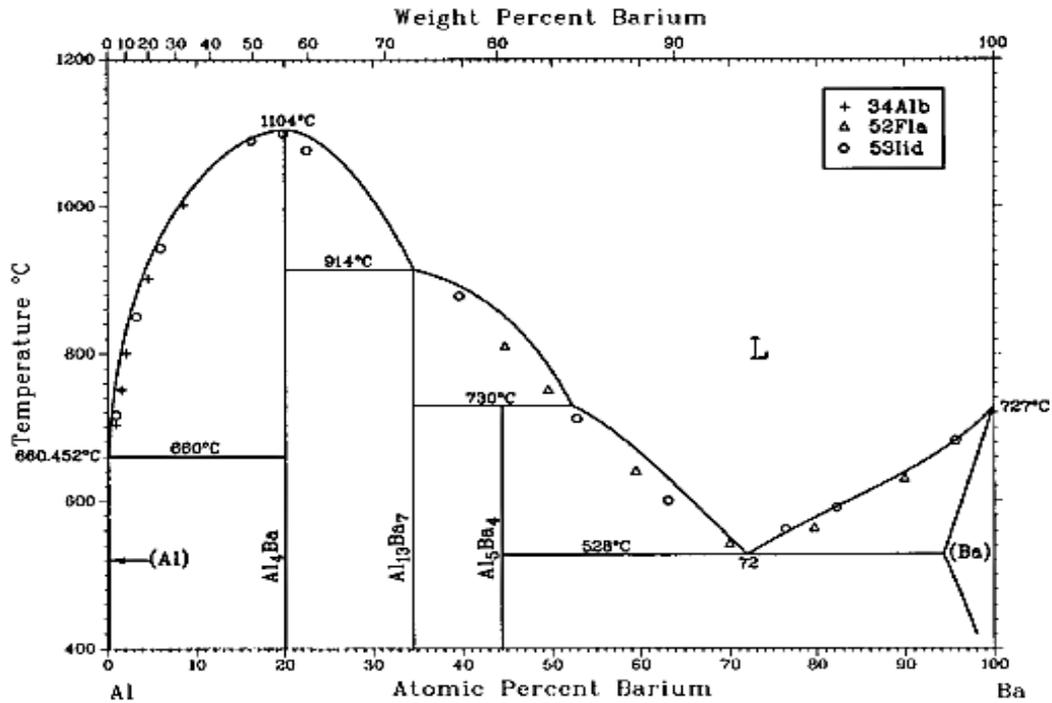


Figure IV.1: Diagramme de phases du système Al-Ba évalué par Srikanth et Jacob comparé aux données expérimentales

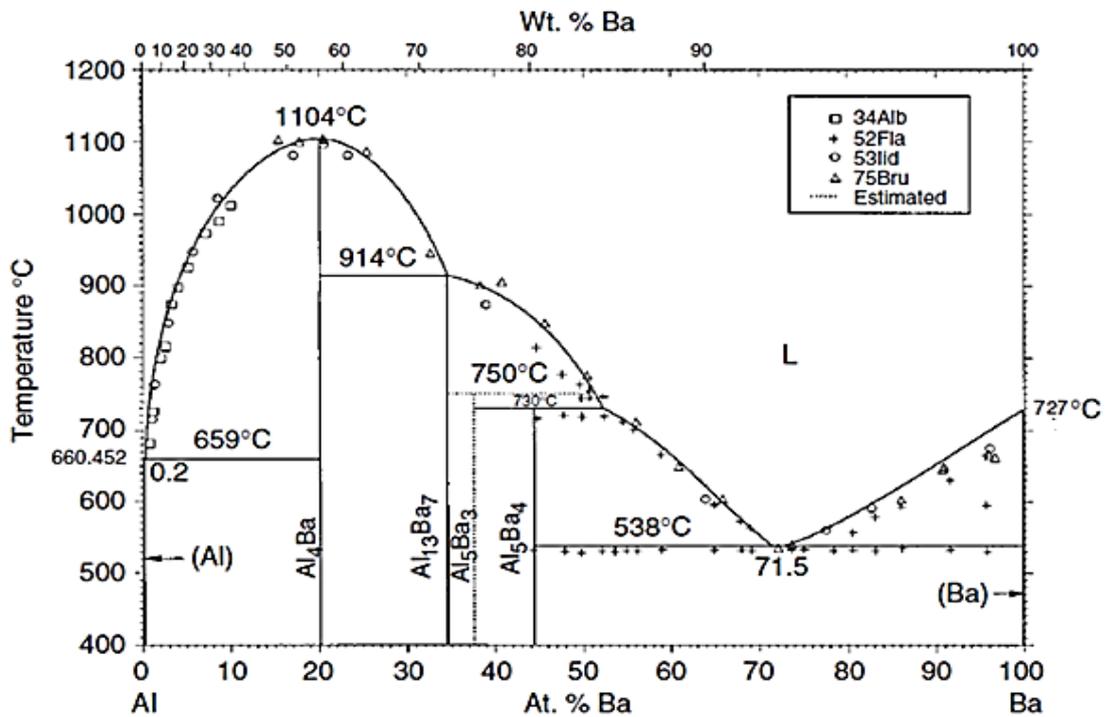


Figure IV.2: Diagramme de phases présenté par Itkin et Alcock [Itk93] du système Al-Ba

IV.4.2. Etude cristallographique des composés du système Al-Ba

En plus de deux phases solides (Al) et (Ba) des deux constituants purs le diagramme de phases Al-Ba présente quatre composés définis stœchiométriques:

- Le composé Al_4Ba dont le réseau est tétragonal centré et la structure est de type Al_4Ba appartient au groupe d'espace $I4/mmm$ ($n^\circ 139$) ce qui correspond au symbole de Pearson $tI10$ obtenu par Andress et Alberti [And35], la structure est confirmée plus tard par Das et Pitman, en utilisant la diffraction des rayons X [Das57]. La maille contient 10 atomes occupants des sites de symétrie ponctuels.
- Le composé $\text{Al}_{13}\text{Ba}_7$ dont le réseau est hexagonal et la structure est de type $\text{Al}_{13}\text{Ba}_7$ appartient au groupe d'espace $P\bar{3}m1$ ce qui correspond au symbole de Pearson $hP20$, obtenue par Fornasini et Bruzzone [For75a].
- Al_5Ba_3 a la structure de type Al_5Ba_3 appartient au système hexagonal et au groupe d'espace $P6_3/mmc$ ce qui correspond au symbole de Pearson $hP16$ obtenue par Fornasini [For88]. Ce composé n'a jamais été pris en considération sauf dans l'évaluation d'Itkin et Alcock [Itk93].
- Al_5Ba_4 dont le réseau est hexagonal et la structure est un nouveau prototype qui appartient au groupe d'espace $P6_3/mmc$ ce qui correspond au symbole de Pearson $hP18$ obtenue par Fornasini [For75b].

IV.4.3. Etudes thermodynamique du système Al-Ba

Avant l'optimisation du système binaire Al-Ba nous exposons en bref toutes les grandeurs enthalpiques obtenues auparavant.

IV.4.3.1. Grandeurs thermodynamiques expérimentales antérieures

De nombreuses informations thermodynamiques sont disponibles dans la littérature concernant le système Al-Ba. Les enthalpies de formation des différents composés de ce système ainsi que l'enthalpie de mélange des métaux purs Al et Ba ont été mesurées par différentes méthodes et différents auteurs [Kul67, Bur74, Vig72, Nep79, Not82, Sri91].

Kulichkina et Nikonov, Burylev et al. et Vigdorovich et al. ont estimé la valeur de l'énergie de formation de Gibbs du composé Al_4Ba à partir des mesures menés par la méthode de pression de vapeur [Kul67, Bur74, Vig72]. Nepochatov et al. ont mesuré l'enthalpie de formation du même composé en utilisant la méthode de calorimétrie de dissolution en bain d'acide chlorhydrique (20% de HCl) à 323 K [Nep79].

En 1982 Notin et al. ont mesuré l'enthalpie partielle du baryum dans les alliages Al-Ba par la méthode de calorimétrie à haute température (1215 K) afin de mesurer l'enthalpie de formation du composé intermétallique Al_4Ba , on provoquant sa précipitation dans un bain liquide par ajout de petites masses de baryum pur [Not82].

Srikanth et Jacob [Sri91] ont mesuré l'activité du baryum dans les alliages Al-Ba liquides à 1373 K en utilisant la technique de perte de masse par effusion de Knudsen et ils ont optimisé le système par le modèle de solution associé pour décrire le comportement thermodynamique des alliages liquides Al-Ba. Ils ont déterminé les enthalpies de formation des trois composés définis par la méthode de pression de vapeur: Al_4Ba , $\text{Al}_{13}\text{Ba}_7$, Al_5Ba_4 . L'activité du baryum calculée à partir de la pression de vapeur est tracée en fonction de la composition et présenté sur la figure IV. 3 avec une comparaison entre les activités expérimentales mesurées par [Sri91] du système Al-Ba à 1373 K et celles mesurées par Burylev et al. et Vigdorovich et al. [Bur74, Vig72].

La figure IV.4 présente une comparaison entre les enthalpies de mélange du liquide mesurées expérimentalement et celle optimisés par [Sri91].

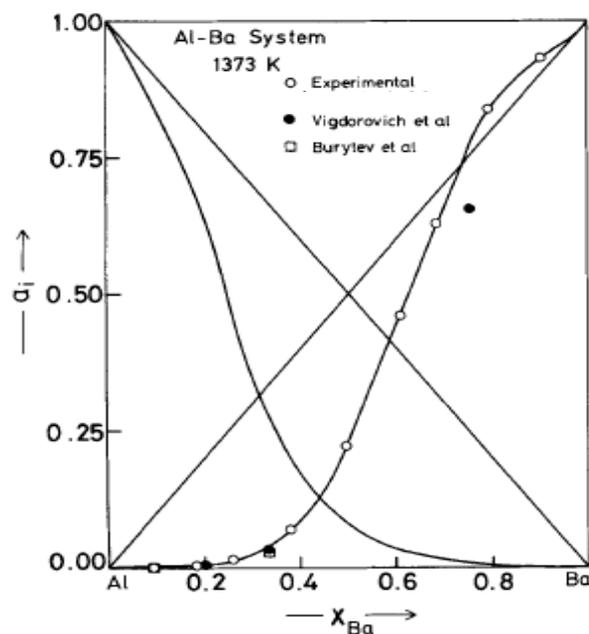


Figure IV.3: L'activité du baryum dans les alliages Al-Ba mesurée expérimentalement par Srikanth et Jacob [Sri91] à 1373 K.

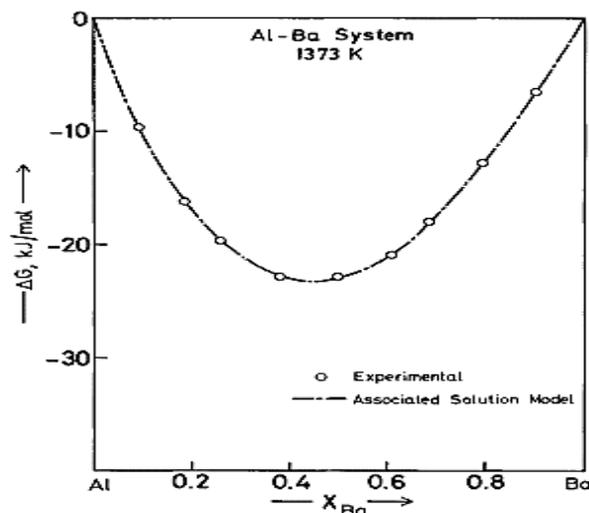


Figure IV.4: Comparaison entre les enthalpies de mélange mesurées expérimentalement à 1373 K et celle optimisées par Srikanth et Jacob

IV.4.3.2. Optimisations thermodynamiques antérieures du système Al-Ba

Le système a été optimisé thermodynamiquement par Bao et al. [Bao16] en utilisant l'approche CALPHAD. L'optimisation du système a été effectuée en utilisant le Module Parrot du programme Thermo-Calc, en se basant essentiellement sur les données thermodynamiques des chercheurs cités précédemment.

Le composé Al_5Ba_3 proposé par Fornasini, n'a pas été pris en compte dans cette optimisation (figure IV.5).

En 2017 Azza et al., ont à nouveau optimisé le système en tenant compte du composé Al_5Ba_3 Figure.IV.6 [Azz17]. Ils montrent que ce composé est stable aux basses températures.

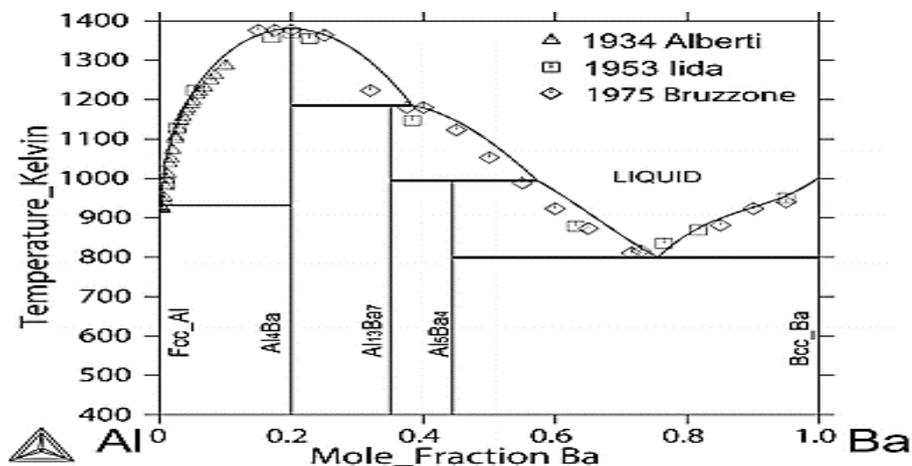


Figure IV.5: Diagramme de phases optimisé par Bao et al. [Bao16]

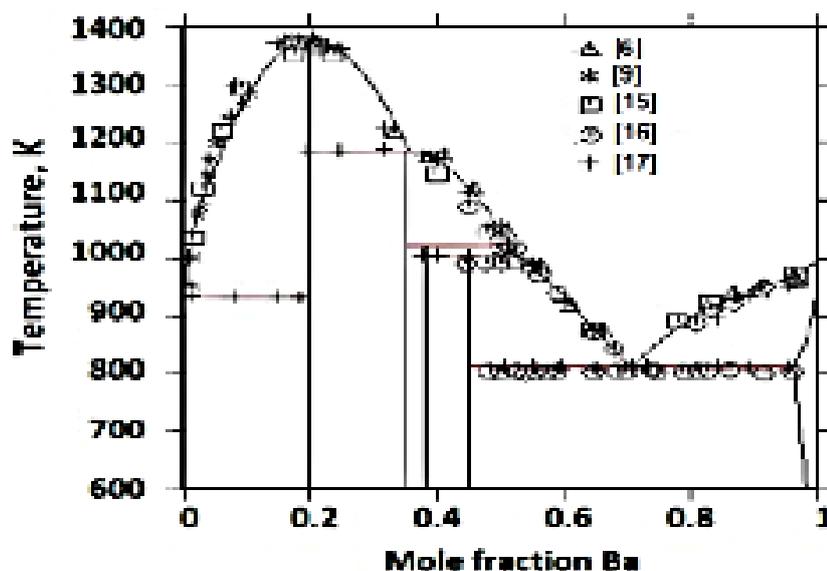


Figure IV.6: Diagramme de phases optimisé par Azza et al. [Azz17]

IV.4.4. Réoptimisation du système Al-Ba

Les deux méthodes complémentaires ab-initio et CALPHAD ont été utilisées en vue d'une nouvelle modélisation du système Al-Ba.

IV.4.4.1. Calculs ab-initio

Nous avons commencé notre travail par l'étude de convergence des paramètres utilisés dans les deux fichiers d'entrée du code VASP (INCAR et K-POINTS), ce qui nous a conduits à prendre la taille de la base d'ondes planes caractéristique par l'énergie E_{cut} égale à 650 eV, cette valeur permet d'obtenir des différences d'énergie convergées à 0.2meV. Cette énergie de coupure est utilisée pour les calculs des quatre composés du système Al-Ba et pour calculer l'énergie, il faut échantillonner la zone de Brillouin le plus finement possible. Pour le maillage de la première zone de Brillouin des éléments purs du système Al-Ba dans le fichier (K-POINTS) nous avons utilisé une grille à $13 \times 13 \times 13$ selon Monkhorst et Pack [Mon76] et pour les composés, nous utilisons le schéma entièrement automatique [Kre12]. Donc nous avons effectué les calculs en utilisant la méthode Auto avec une mèche de 65 points.

L'accès aux grandeurs énergétiques nécessitent le calcul des paramètres de mailles des différents phases du système.

Les résultats concernant la structure cristalline, les paramètres de mailles calculés avec la méthode ab-initio, comparés aux paramètres expérimentaux et les caractéristiques cristallographiques des éléments purs et des quatre phases solides présentes dans le système Al-

Ba sont rapportés dans le tableau IV.1. Ces paramètres sont en accord avec les données expérimentales, avec une différence ne dépassant pas 1.41 %.

Tableau IV.1: Caractéristiques cristallographiques des phases solides présentes dans le système Al-Ba avec les paramètres de mailles calculés à l'aide de la GGA et comparés aux paramètres de la littérature.

Phase	Composition (at.%Ba)	Symbole de Pearson et prototype	Groupe d'espace	Paramètres de maille (nm)		Références
				a, b	c	
(Al)	0	<i>cF4</i> (Cu)	Fm $\bar{3}$ m (225)	0.4049	-	[Ott63]
				0.4049	-	Ce travail
Al ₄ Ba	20	<i>tI10</i> (Al ₄ Ba)	I4/mmm (139)	0.4539	1.1161	[And35]
				0.4566	1.1250	[Das57]
				0.4539	1.1186	Ce travail
Al ₁₃ Ba ₇	35	<i>hP20</i> (Al ₁₃ Ba ₇)	P $\bar{3}$ m1 (164)	0.6099	1.7269	[For75]
				0.6014	1.7223	Ce travail
Al ₅ Ba ₃	37,5	<i>hP16</i> (Al ₅ Ba ₃)	P6 ₃ /mmc (194)	0.6066	1.4611	[For88]
				0.6066	1.4611	Ce travail
Al ₅ Ba ₄	44,5	<i>hP18</i> (Al ₅ Sb ₄)	P6 ₃ /mmc (194)	0.6092	1.7782	[For75]
				0.6105	1.7807	Ce travail
(Ba)	100	<i>cI2</i> (W)	Im $\bar{3}$ m (229)	0.5013	-	[Hir56]
				0.4991	-	Ce travail

Les paramètres du réseau calculés en utilisant les calculs ab-initio avec les positions internes de chaque atome de tous les composés du système Al-Ba sont dressés dans le Tableau.IV.2 et comparés à ceux répertoriés dans la littérature.

Tableau IV.2: Paramètres structuraux des composés définis dans le système Al-Ba calculés en utilisant la GGA ainsi que les coordonnées réduites des atomes au sein de la maille primitive, et comparés aux paramètres expérimentaux.

Composés	Positions atomique			Paramètres de mailles (nm)						
	x	y	z	a	b	c				
Al ₄ Ba Prototype Sym-Pearson Groupe d'espace N°	Al ₄ Ba <i>tI10</i> I4/mmm 139	GGA			Err	0.4539	0.4539	1.1186		
						0%	0%	-0.224%		
		Al1(4e)	0.000	0.000	0.380	(0.4539	0.4539	1.1161) ^a		
		Al2 (4d)	0.000	0.500	0.250					
		Ba (2a)	0.000	0.000	0.000					
		Exp			(0.4566				0.4566	1.1250) ^b
		Al1(4e)	(0.000	0.000						
Al2 (4d)	(0.000	0.500	0.250) ^a							
Ba (2a)	(0.000	0.000	0.000) ^a							
Al ₁₃ Ba ₇	GGA			0.6014	0.6014	1.7223				

Prototype Sym-Pearson Groupe d'espace N°	$\text{Al}_{13}\text{Ba}_7$ hP20 $P\bar{3}m1$ 164	Al1 (6i)	0.1565	0.8435	0.2883	Err	1.41%	1.41%	0.266%											
		Al2 (3e)	0.500	0.000	0.000															
		Al3 (2d)	0.3333	0.6667	0.1638															
		Al4 (2d)	0.3333	0.6667	0.4027															
		Ba1 (2d)	0.3333	0.6667	0.6058															
		Ba2 (2d)	0.3333	0.6667	0.8209															
		Ba3 (2c)	0.000	0.000	0.108															
		Ba4 (1b)	0.000	0.000	0.500															
		Exp																		
		Al1 (6i)	(0.1573	0.8426	0.2882) ^c					(0.6099	0.6099	1.7269) ^c								
		Al2(3e)	(0.500	0.000	0.0000) ^c															
		Al3(2d)	0.3333	0.6667	0.1628) ^c															
		Al4(2d)	0.3333	0.6667	0.4028) ^c															
		Ba1 (2d)	0.3333	0.6667	0.6067) ^c															
Ba2 (2d)	0.3333	0.6667	0.8198) ^c																	
Ba3 (2c)	0.000	0.000	0.1082) ^c																	
Ba4 (1b)	0.000	0.000	0.5000) ^c																	
GGA																				
Al1 (6h)	0.1547	0.3094	0.250	Err	0.6066	0.6066	1.4611													
Al2 (4f)	0.3333	0.6667	0.1137																	
Ba1 (4f)	0.3333	0.6667	0.6251																	
Ba2 (2a)	0.0000	0.0000	0.0000																	
Exp																				
Al1 (6h)	(0.1547	0.3094	0.2500) ^d					(0.6066	0.6066	1.4611) ^d										
Al2 (4f)	(0.3333	0.6667	0.1137) ^d																	
Ba1 (4f)	(0.3333	0.6667	0.6251) ^d																	
Ba2 (2a)	(0.0000	0.0000	0.0000) ^d																	
GGA																				
Al1 (4f)	0.333	0.667	0.1347								Err	0.6105	0.6105	1.7807						
Al2 (6h)	0.5090	0.0181	0.2500																	
Ba1 (4f)	0.333	0.667	0.5700																	
Ba2 (4e)	0.000	0.000	0.1429																	
Exp																				
Al1 (4f)	(0.3333	0.667	0.1347) ^e	(0.6092	0.6092	1.7782) ^e														
Al2 (6h)	(0.5091	0.0182	0.2500) ^e																	
Ba1 (4f)	(0.3333	0.667	0.5700) ^e																	
Ba2 (4e)	(0.000	0.000	0.1429) ^e																	
GGA																				
Al (4a)	0.000	0.000	0.000				Err	0.40498	0.40498	0.40498										
Exp																				
Al (4a)	(0.000	0.000	0.000) ^f												(0.40496	0.40496	0.40496) ^f			
GGA																				
Ba (2a)	0.000	0.000	0.000								Err	0.49908	0.49908	0.49908						
Exp																				
Ba (2a)	(0.000	0.000	0.000) ^g															(0.5013	0.5013	0.5013) ^g

^a Réf. [And35], ^b Réf. [Das57], ^c Réf. [For75], ^d Réf.[For88], ^e Réf. [For75], ^f Réf. [Ott63], ^g Réf. [Hir56].

IV.4.4.2. Grandeurs thermodynamiques obtenues pour le système Al-Ba

Dans cette optimisation la phase liquide a été décrite par le modèle des solutions de substitution avec l'enthalpie libre d'excès décomposée selon les polynômes de Redlich-Kister jusqu'à l'ordre deux.

Les quatre composés du système Al-Ba ont été considérés stoechiométriques. Dans notre étude le composé Al_5Ba_3 se décompose par une réaction péritectique. On a utilisé comme données thermodynamiques les enthalpies de formation des composés définis calculés par la méthode ab-initio pour l'optimisation thermodynamique du système. Sur le tableau IV.3 on a résumé les enthalpies de formations des composés définis du système Al-Ba calculées en utilisant le logiciel VASP [Ben19] et ceux mesurées par [Kul67, Bur74, Vig72, Nep79, Not82, Sri91] répertoriées dans la littérature.

Tableau IV.3: Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées des enthalpies de formation et des entropies des différents composés intermétalliques du système Al-Ba.

Composé	$\Delta_f H$, (kJ/mole)	$\Delta_f S$, (J/K.mole)	Méthodes	Références
Al₄Ba	-23.576	-	GGA	Ce travail
	-27.872	-	LDA	Ce travail
	-24.800	-	Pression de vapeur	[Vig72]
	-50.630	-	Calorimétrie	[Nep79]
	-22.700	-	Pression de vapeur	[Kul67]
	-37.100	-	Calorimétrie de chute	[Not82]
	-37.100	-	Pression de vapeur	[Sri91]
	-46.649	-17.46	CALPHAD	[Bao16]
-47.980	-1.03	CALPHAD	[Azz17]	
Al₁₃Ba₇	-21.795	-	GGA	Ce travail
	-27.262	-	LDA	Ce travail
	-45.930	-	Pression de vapeur	[Sri91]
	-53.874	-22.49	CALPHAD	[Bao16]
	-51.721	-4.69	CALPHAD	[Azz17]
Al₅Ba₃	-23.356	-	GGA	Ce travail
	-27.260	-	LDA	Ce travail
	-52.721	-2.91	CALPHAD	[Azz17]
Al₅Ba₄	-22.927	-	GGA	Ce travail
	-26.970	-	LDA	Ce travail
	-44.470	-	Pression de vapeur	[Sri91]
	-48.160	-19.88	CALPHAD	[Bao16]
	-50.944	-2.33	CALPHAD	[Azz17]

IV.4.5. Optimisation du système Al-Ba

Les informations expérimentales utilisées dans l'optimisation sont des points d'équilibre isothermes (x, T) extraits du diagramme d'Itkin et Alcock [Itk93]. Nous avons pris une trentaine de points expérimentaux utilisés pour l'optimisation du liquide et nous avons pris également en compte les trois équilibres péritectiques et les deux équilibres eutectiques ainsi que la fusion congruente du composé Al_4Ba . Nous avons utilisé les enthalpies de mélange du liquide mesurées par Notin et al. à la température 1275 K dans la zone riche en aluminium [Not82]. Nos enthalpies de formation des quatre composés définis calculées par la méthode ab-initio ont été également introduites. Nous avons après cela optimisé les paramètres thermodynamiques du système. Les polynômes de Redlich-Kister ont été utilisés jusqu'à l'ordre deux pour la meilleure optimisation de l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide, cette optimisation a nécessité l'ajustement de six paramètres. Les paramètres optimisés correspondant à cette modélisation sont présentés dans le tableau IV.4. Le diagramme de phases ainsi obtenu, est représenté sur la figure IV.7.

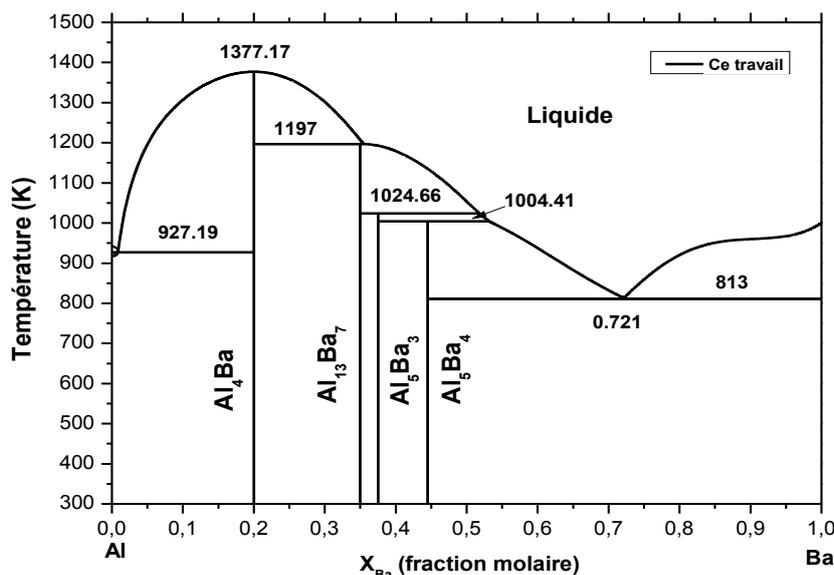


Figure IV.7: Diagramme de phases optimisé du système Al-Ba

Tableau IV.4: Les paramètres optimisés du système Al-Ba

Phase	Paramètres thermodynamiques
Liquide	${}^0_{\text{L}}\text{liq} = -49725 - 8.505T$
	${}^1_{\text{L}}\text{Liq} = -43500 + 18.286T$
	${}^2_{\text{L}}\text{Liq} = -14330 + 28.461T$

Al₄Ba	$G_{\text{Al:Ba}}^{\text{Al}_4\text{Ba}} - 0.200G_{\text{Ba}}^{\text{SER}} - 0.800G_{\text{Al}}^{\text{SER}} = -23474 + 2.251T$
Al₁₃Ba₇	$G_{\text{Al:Ba}}^{\text{Al}_{13}\text{Ba}_7} - 0.350G_{\text{Ba}}^{\text{SER}} - 0.650G_{\text{Al}}^{\text{SER}} = -23896 + 0.291T$
Al₅Ba₃	$G_{\text{Al:Ba}}^{\text{Al}_5\text{Ba}_3} - 0.375G_{\text{Ba}}^{\text{SER}} - 0.625G_{\text{Al}}^{\text{SER}} = -23954 + 0.746T$
Al₅Ba₄	$G_{\text{Al:Ba}}^{\text{Al}_5\text{Ba}_4} - 0.445G_{\text{Ba}}^{\text{SER}} - 0.555G_{\text{Al}}^{\text{SER}} = -22928 + 1.032T$

La figure IV.8 représente les enthalpies de formation des composés du système calculées et mesurées expérimentalement.

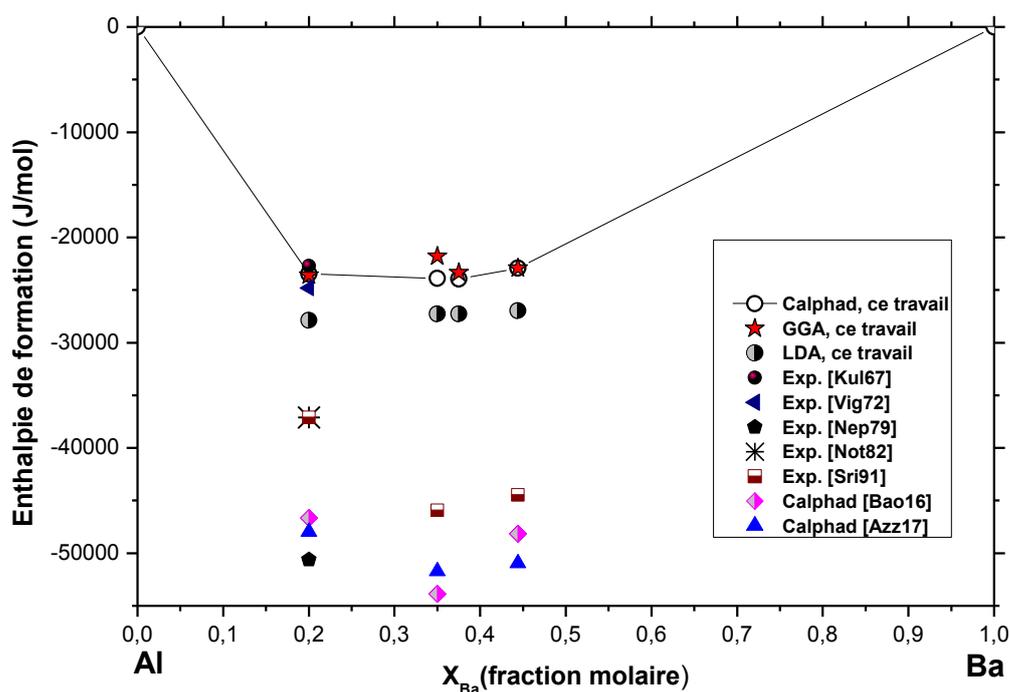


Figure IV.8: Enthalpies de formation des composés intermétalliques du système Al-Ba par référence à Al (fcc) et Ba (cc) comparées à nos valeurs calculées en utilisant CALPHAD et ab-initio [Ben19].

Le diagramme d'équilibre illustré sur la figure IV.9 présente une comparaison entre le diagramme calculé et celui de l'expérimental. La courbe du liquidus calculée est en bon accord avec les résultats de [Alb34, Fla52, Iid53, Bru75, Sri91] sauf sur le côté riche en baryum où nos résultats diffèrent légèrement. En général, un bon accord est obtenu entre nos résultats d'enthalpies libres optimisés et calculés par la GGA. Une comparaison des coordonnées de différentes réactions invariantes est présentée sur le tableau IV.5.

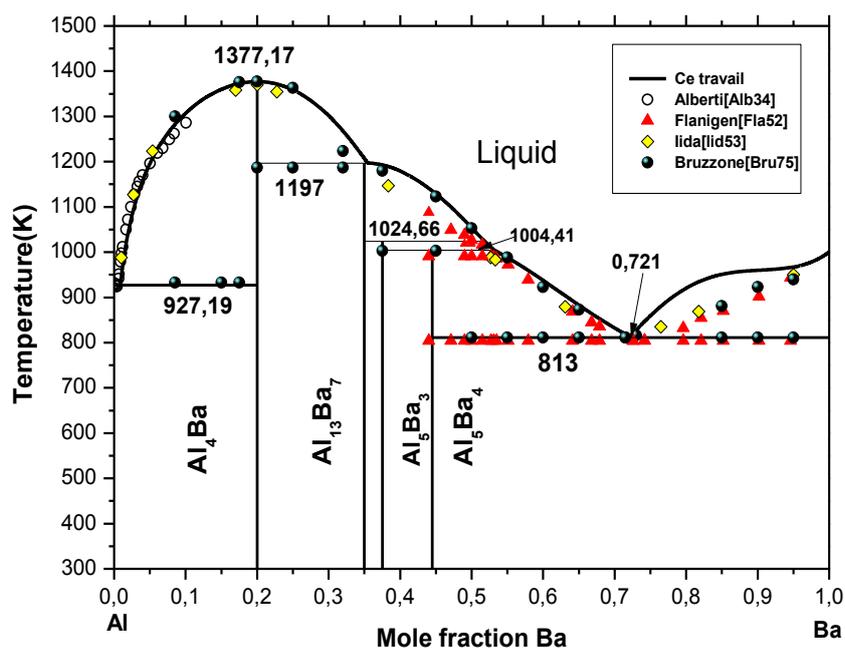


Figure IV.9: Diagramme de phases du système Al-Ba calculé et comparé aux données expérimentales

Tableau IV.5: Réactions invariantes du système Al-Ba optimisées et calculées et comparées aux valeurs expérimentales.

Réaction	Type de réaction	T(K)	Compositions des phases, (at.%Ba)			Références
$\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Al}$	Fusion	933.45	-	0	-	[Itk93]
		933.48	-	0	-	Notre travail
$\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Al} + \text{Al}_4\text{Ba}$	Eutectique	924	0.4	0	20	[Alb34]
		924	0.45	0	20	[Iid53]
		933	-	0	20	[Bru75]
		932	0.2	0	20	[Itk93, Bao16]
		933	-	0	20	[Sri91]
		927.19	0.857	0	20	Notre travail
$\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Al}_4\text{Ba}$	Congruente	1370	20	20	-	[Iid53]
		1377	20	20	-	[Bru75, Itk93, Sri91]
		1379	20	20	-	[Bao16]
		1377.17	20	20	-	Notre travail
$\text{Liq} + \text{Al}_4\text{Ba} \rightleftharpoons \text{Al}_{13}\text{Ba}_7$	Péritectique	1187	37	20	35	[Bru75, Itk93, Sri91]
		1186	38.3	20	35	[Bao16]
		1197	35.44	20	35	Notre travail
$\text{Liq} + \text{Al}_{13}\text{Ba}_7 \rightleftharpoons \text{Al}_5\text{Ba}_3$	Péritectique	1018	-	35	37.5	[Fla52]
		1023	51	35	37.5	[Itk93]

		1024.66	51.73	35	37.5	Notre travail
Liq + Al₅Ba₃ ⇌ Al₅Ba₄	Péritectique	991	-	37.5	44.5	[Fla52]
		1003	-	37.5	44.5	[Bru75]
		1003	52.3	37.5	44.5	[Itk93]
		1003	52.3	37.5	44.5	[Sri91]
		995	57.2	37.5	44.5	[Bao16]
		1004.41	53	37.5	44.5	Notre travail
Liq ⇌ Ba + Al₅Ba₄	Eutectique	804	72.6	100	44.5	[Fla52]
		801	70	100	44.5	[Iid53]
		811	71.5	100	44.5	[Bru75]
		811	71.5	100	44.5	[Itk93]
		801	72	100	44.5	[Sri91]
		799	75.5	100	44.5	[Bao16]
		813	72.1	100	44.5	Notre travail
Liq ⇌ Ba	Fusion	1000	100	100	-	[Itk93]
		999.90	100	100	-	Notre travail

IV.4.6. Exploitation des résultats de la modélisation et discussion

Etant donné que la meilleure optimisation obtenue était celle du développement de l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide jusqu'à l'ordre 2, donc l'expression de l'enthalpie libre de mélange est:

$$G_m^{liq} = x(1-x)[(-49725 - 8.505T) + (-43500 + 18.286T)(1-2x) + (-14330 + 28.461T)(1-2x)^2] + RT(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) \quad (IV.12)$$

Elle peut être séparée en un terme enthalpique et un terme entropique :

$$H^m = +57320x^4 - 201640x^3 + 251875x^2 - 107555x \quad (IV.13)$$

$$S^m = +113.844x^4 - 264.26x^3 + 188.838x^2 - 38.242x - 8.31(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) \quad (IV.14)$$

La partie enthalpique a été représentée sur la figure IV.10 avec les points expérimentaux de Notin et al. On constate un bon accord entre nos résultats et ceux de la calorimétrie de Notin et al. [Not82]. La courbe de l'enthalpie libre de formation du liquide a été ensuite représentée sur la figure IV.11, avec les points représentant les enthalpies libres de Gibbs du liquide, obtenues à partir des résultats d'activité des deux métaux purs par la méthode de pression de vapeur [Sri91]. Nos résultats s'avèrent également en bon accord avec ceux de Srikanth et Jacob.

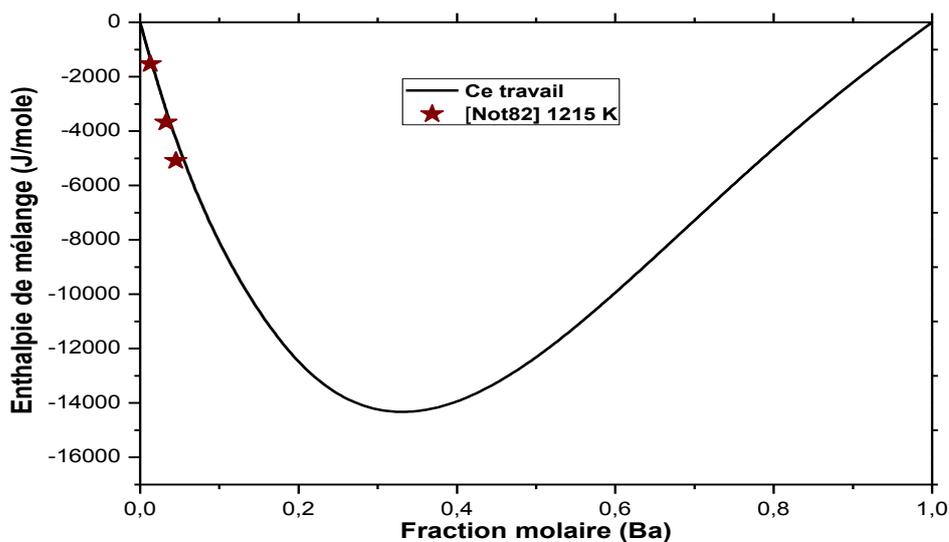


Figure IV.10: Comparaison entre l'enthalpie de mélange du liquide du système Al-Ba calculée et celle mesurée expérimentalement à 1215 K par Notin et al. [Not82].

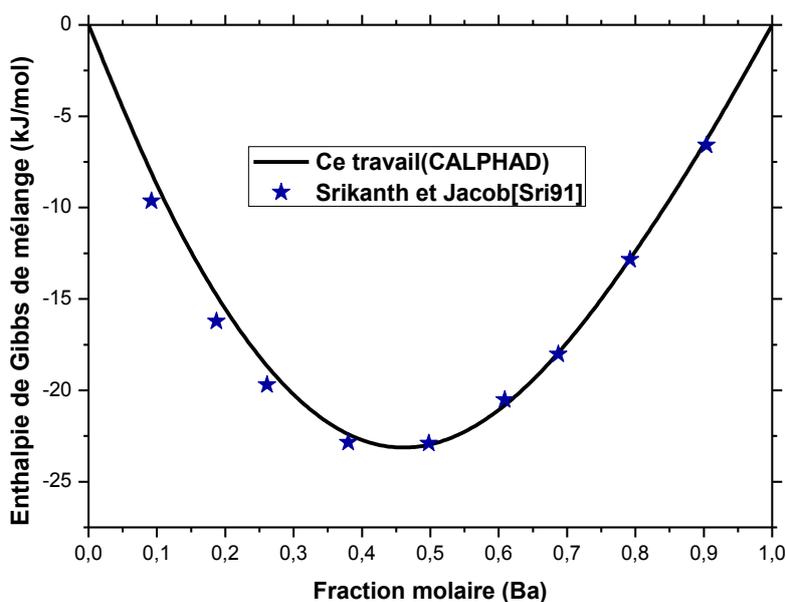


Figure IV.11: Comparaison de l'enthalpie de Gibbs du liquide Al-Ba calculée par l'approche CALPHAD [Ben19] à celle de Srikanth et Jacob à 1373K. Etat de référence : les deux métaux purs liquides Al et Ba

Les paramètres optimisés associés à la phase liquide du système Al-Ba ont permis le traçage des courbes de l'enthalpie libre de Gibbs de mélange aux températures : 1000, 2000, 3000, 4000 et à 5000 K (figure IV.12).

Les cinq courbes de la figure ne montrent aucune tendance à la miscibilité à ces températures ce que exclu la possibilité d'apparition d'une lacune inversée de miscibilité au sens de Kaptay [Kap04] et prouve la bonne modélisation du système.

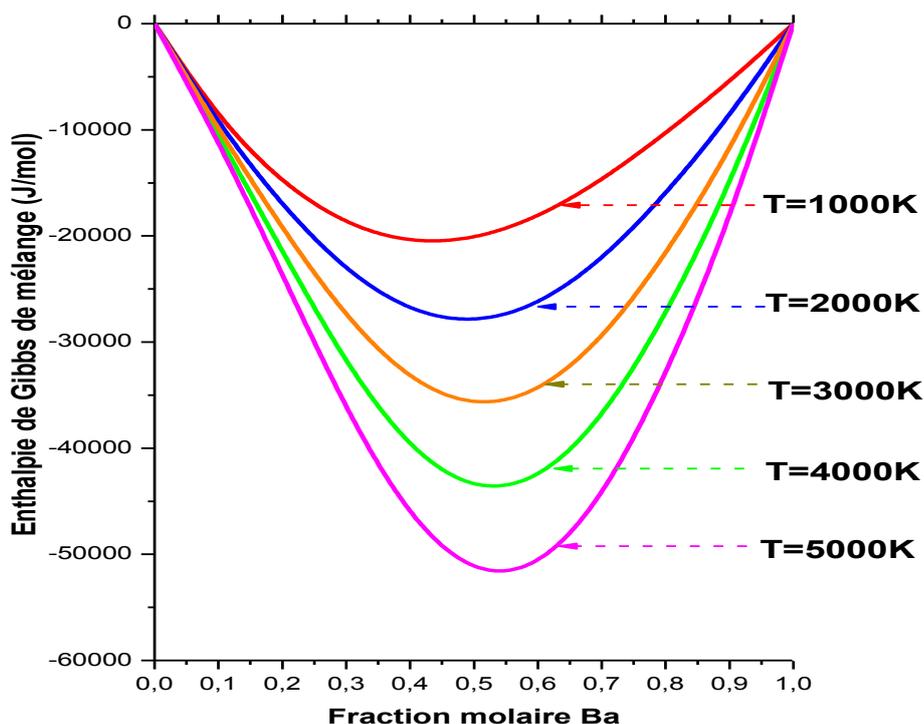


Figure IV.12: Influence de la température sur l'enthalpie libre de Gibbs du liquide dans le système Al-Ba. Etat de référence les deux métaux purs liquides Al et Ba.

Toutes les températures et compositions calculées des réactions invariantes sont en bon accord avec le diagramme expérimental d'Itkin sauf pour la réaction péritectique :

$\text{Liq} + \text{Al}_4\text{Ba} \leftrightarrow \text{Al}_{13}\text{Ba}_7$ où la température calculée est 1197 K supérieure de 10° à celle de l'expérience (1187 K). Le diagramme de phases établi du système Al-Ba à partir des fonctions thermodynamiques optimisés est globalement en bon accord avec celui de la littérature [Itk93].

IV.5. Etude du système baryum-germanium

IV.5.1. Diagrammes de phases expérimentaux

Le système Ba-Ge a été étudié expérimentalement par plusieurs chercheurs, en utilisant des différentes méthodes expérimentales telles que: la diffraction des rayons X, l'analyse thermique différentielle et l'analyse métallographique.

Il a été étudié expérimentalement par Andianov et al., entre 0 et 66 at.% Ge. Sokolov et al. ont étudié le système entre 66 et 100 at.% Ge [And66, Sok70]. Le premier diagramme d'équilibre complet du système Ba-Ge a été rapporté dans les deux compilations de Moffat [Mof83] et celle de Massalski [Mas86], basé sur les études précédentes (Figure IV-13). Il comporte seulement trois composés définis: BaGe qui fond de manière congruente à 1418 K, les deux composés Ba₂Ge et BaGe₂ se décomposent peritectiquement à 1213 K et 1323 K, respectivement. La position du point eutectique du côté riche en baryum se situe à 818 K et 4 at.% Ge. Le Point eutectique de la région riche en germanium se situe à 80.5 at.% Ge 1088 K, il n'y a pas de solubilité de baryum dans le Germanium ni de germanium dans le baryum.

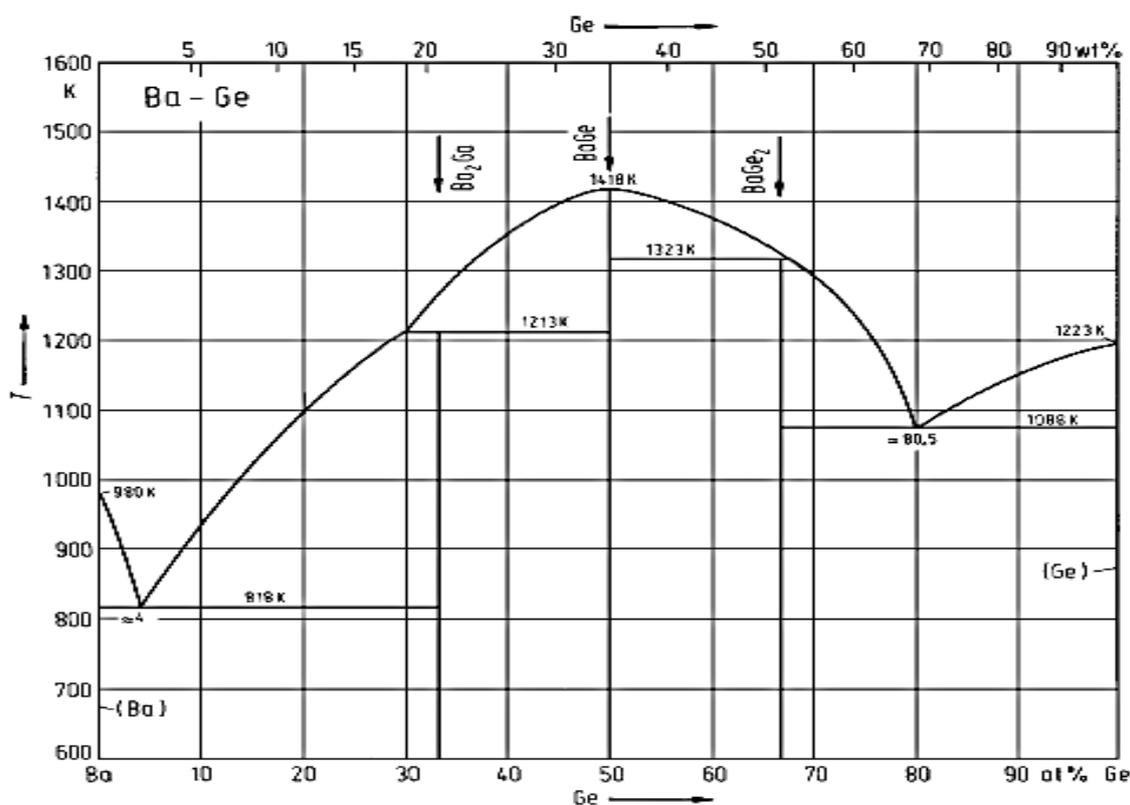


Figure IV.13: Diagramme de phases du système Ba-Ge compilé [Mof83, Mas86]

Le second diagramme d'équilibre du système Ba-Ge a été rapporté dans la compilation de Massalski [Mas90]. Il comporte quatre composés intermétalliques: BaGe de type CrB qui fond de façon congruente à 1428 K, tandis que Ba₂Ge de type b-Co₂Si et BaGe₂ de type BaSi₂ et BaGe₄ chacun se forme par une réaction péritectique à 1228 K, 1323 K et 1088 K respectivement. Le diagramme présente deux réactions eutectiques à 838 K et 4 at.%Ge et à 1043 K et 84 at.% Ge entre le baryum pur et le composé Ba₂Ge et entre BaGe₄ et le germanium. L'existence de BaGe₄ n'est pas tout à fait confirmée (Figure IV.14).

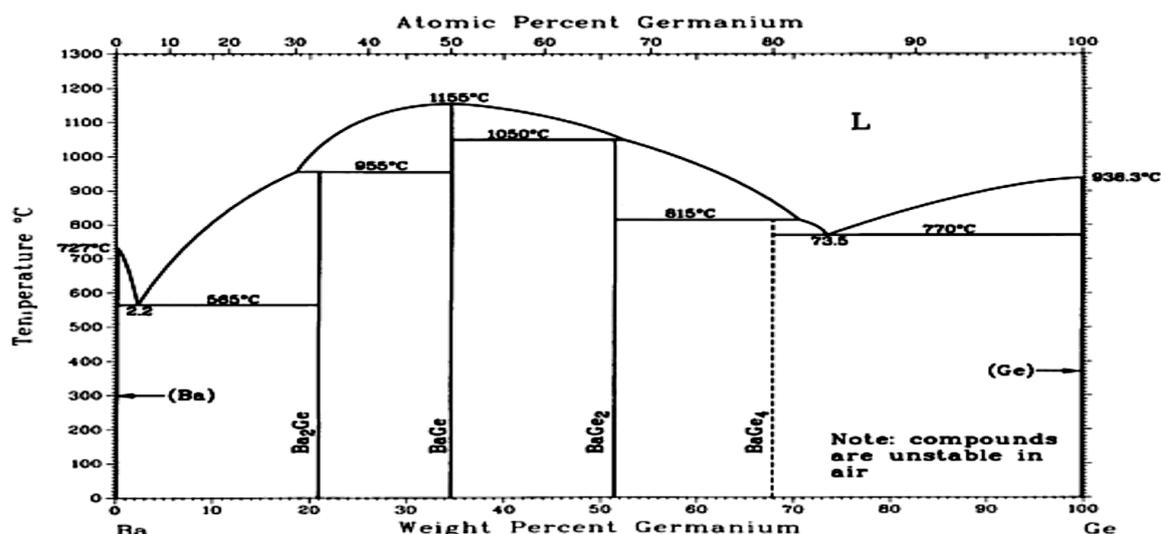


Figure IV.14: Diagramme de phases du système Ba-Ge compilé par Massalski [Mas90]

Plutard Carrillo-Cabreera et al., ont étudié le diagramme de phase du système Ba-Ge dans la partie riche en germanium entre 75 et 100 at.% Ge en utilisant la métallographie, la diffraction des rayons X par la méthode des poudres et l'analyse thermique différentielle [Car04, Car05]. Ils ont confirmé l'existence de deux nouveaux composés dans la partie riche en germanium: Ba_8Ge_{43} n'est pas stable aux basses températures, il est observé au-dessus de 1043 K et se décompose péritectiquement à 1083 K et le composé $BaGe_5$ qui se trouve dans l'intervalle de température de 723 K et 881 K.

La formule, Ba_6Ge_{25} est plus appropriée que $BaGe_4$ pour le composé incertain qui se forme à l'aide d'une transformation péritectique à 1088 K. Le diagramme partiel du système Ba-Ge selon les études de Carrillo-Cabrera et al. dans la partie riche en germanium est représenté sur la figure IV.15.

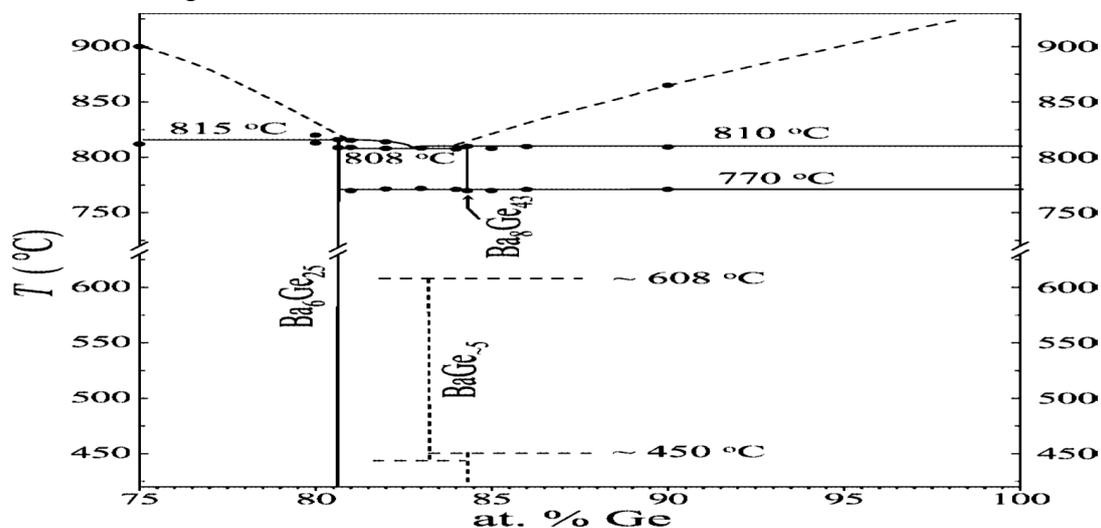


Figure IV.15: Diagramme de phases partiel du système Ba-Ge dans la partie riche en germanium proposé par Carrillo-Cabreera et al. [Car04, Car05]

Okamoto, a établi un troisième diagramme d'équilibre de phases du système binaire Ba-Ge (figure IV.16) modifié dans la partie riche en germanium [Oka07], en s'articulant sur les études récentes menées par Carrillo-Cabrera et al., et en préservant la partie riche en baryum du diagramme de Massalski.

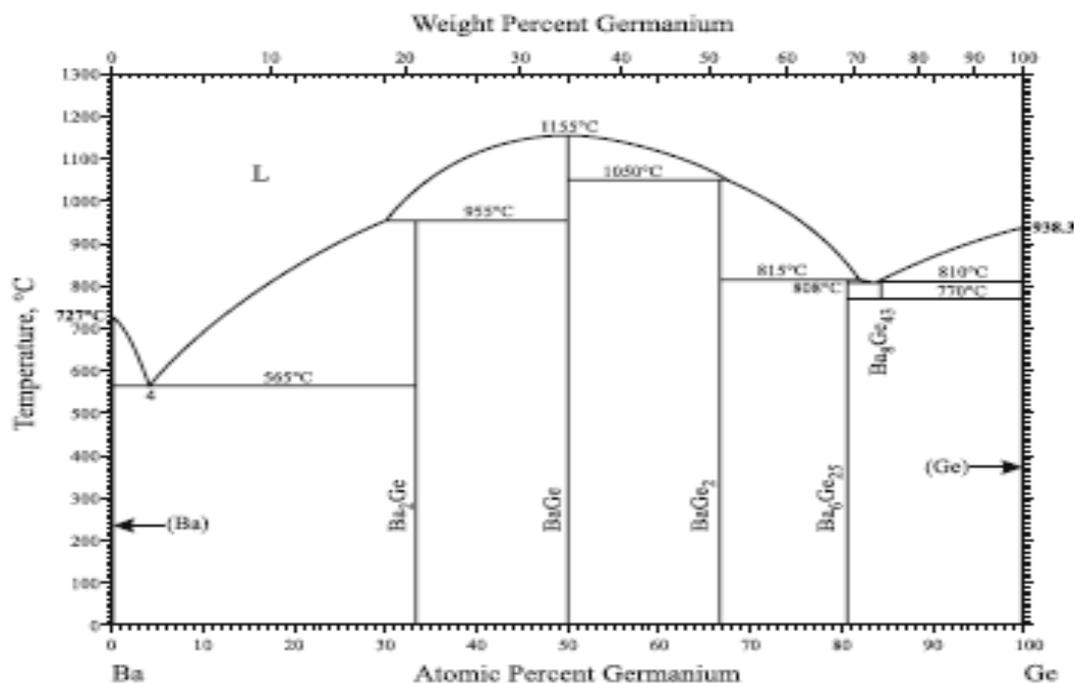


Figure IV.16: Diagramme de phases du système Ba-Ge proposé par Okamoto [Oka07]

Une révision plus récente menée par Pani et Palenzona [Pan08], dans le but de réviser le diagramme de phases du système Ba-Ge dans l'intervalle de compositions 0-75 at.% Ge, à l'aide des techniques de diffraction des rayons X et l'analyse thermique différentielle. Ils ont remplacé les deux décompositions péritectiques des deux composés Ba_2Ge et $BaGe_2$ par deux fusions congruentes à 1273 K et 1378 K, et la température de fusion du composé $BaGe$ est réduite à 1253 K au lieu de 1428 K initialement. Deux composés supplémentaires ont été ajoutés: Ba_3Ge_4 à la phase beta de type Ba_3Si_4 et le composé Ba_3Ge_5 de type Ba_3Si_5 , qui se forment par des transformations péritectiques à 1168 K et 1180 K respectivement. D'après ces auteurs le composé Ba_3Ge_4 présente une transformation allotropique à 613 K. Le composé α - Ba_3Ge_4 est un nouveau prototype. Il existe trois réactions eutectiques dans la partie étudiée par Pani et Palenzona [Pan08]: à 913 K, 1168 K et 1178 K et les compositions du liquide à 7.5 at.% Ge, 42.5 at.% Ge et à 56 at.% Ge successivement. La figure.IV.17 représente le diagramme évalué par [Pan08].

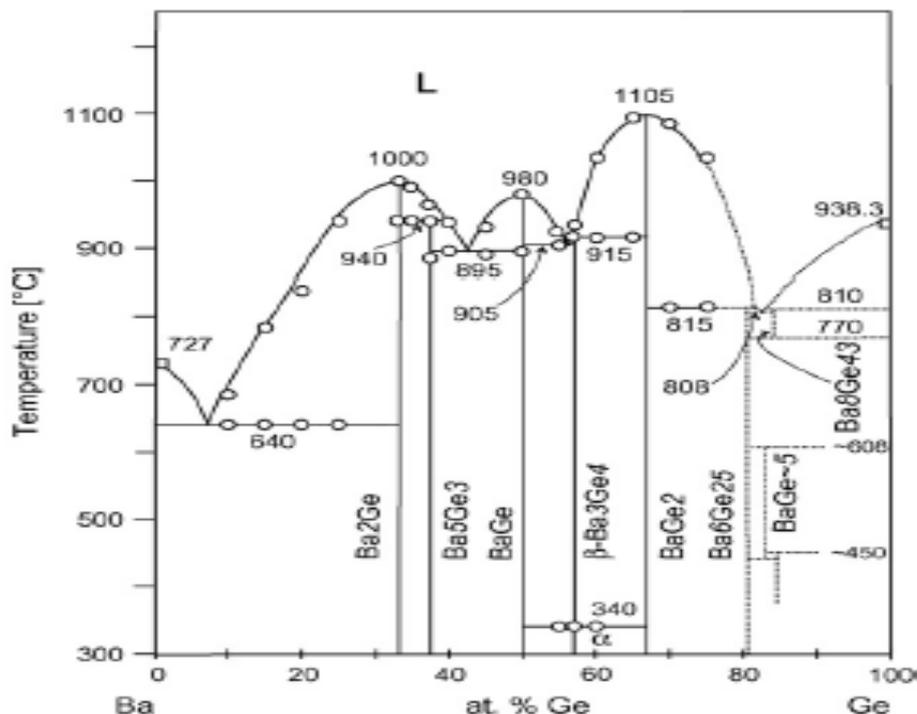


Figure IV.17: Diagramme de phases du système Ba-Ge proposé par Pani et Palenzona [Pano8]

Les études de Carrillo-Cabrera et al. et Pani et Palenzona [Car04, Car05, Pan08] ont permis à Okamoto [Oka09] d'effectuer une compilation qui regroupe les résultats des études précédentes en présentant un diagramme de phases du système Ba-Ge (figure IV.18) similaire à celui proposé par [Pan08]. Il comporte neuf phases intermétalliques: Ba_2Ge , α - Ba_3Ge_4 , β - Ba_3Ge_4 , $BaGe$, Ba_3Ge_5 , $BaGe_2$, Ba_6Ge_{25} , Ba_8Ge_{43} et $BaGe_5$. Trois composés ont des fusions congruentes ont été déterminé respectivement à 1273 K pour le Ba_2Ge , 1253 K pour le $BaGe$ et 1378 K pour le $BaGe_2$. Quatre réactions eutectiques apparaissent à 913 K, 1168 K, 1178 K et 1081 K avec les compositions du liquide à 7.5 at.% Ge, 42.5 at.% Ge, 56 at.% Ge et à 82.5at.% Ge successivement. Quatre réactions péritectiques sont à 1168 K, 1180 K, 1088 K et 1083 K respectivement.

Dans tous les diagrammes proposés, les solubilités maximales des deux constituants l'un dans l'autre sont négligeables.

Une étude récente menée par Prokofieva et Pavlova, en utilisant la technique de czochralski pour vérifier la formule chimique et la composition de la phase Ba_6Ge_{25} et confirmé son exactitude [Pro14].

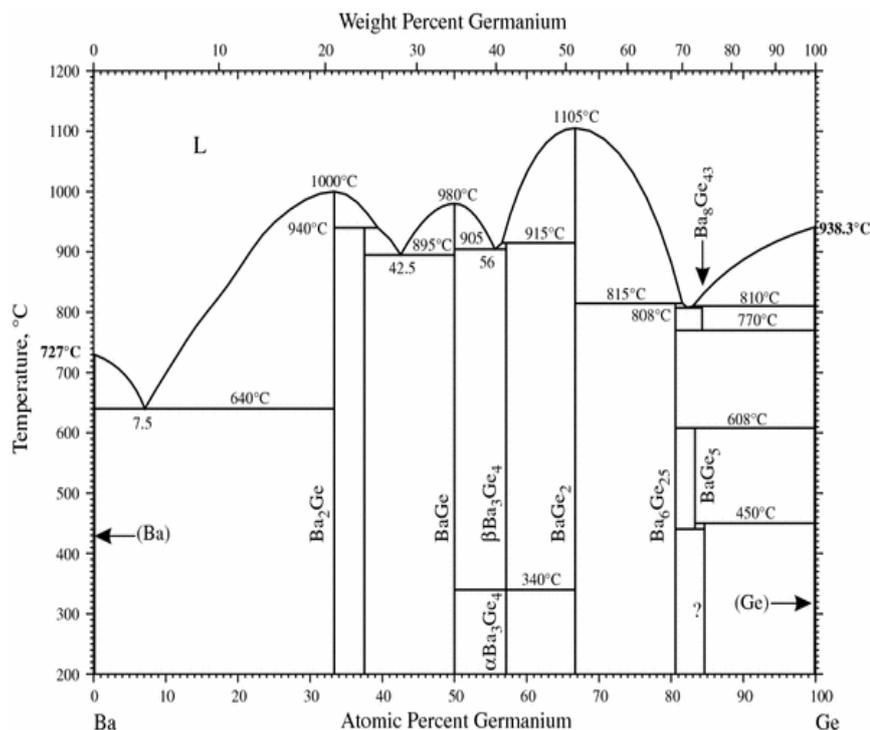


Figure IV.18: Le nouveau diagramme de phases du système Ba-Ge proposé par Okamoto [Oka09]

IV.5.2. Calculs ab-initio

Les calculs débutent par l'étude de convergence des deux paramètres l'énergie cut-off et le maillage de la première zone de Brillouin ce qui nous a conduits à prendre la taille de la base d'ondes planes (caractéristique par l'énergie cut-off) égale à 700 eV dans la GGA et LDA. Donc cette énergie de coupure d'onde plane est utilisée pour les cinq composés du système binaire Ba-Ge: Ba_2Ge , $\beta-Ba_3Ge_4$, $BaGe$, Ba_3Ge_5 et $BaGe_2$. Ces paramètres nous donnent des énergies absolues convergées à quelques meV. Pour les éléments purs du système Ba-Ge et pour le maillage de la première zone de Brillouin dans le fichier (K-POINTS) nous avons utilisé une grille à $13 \times 13 \times 13$ selon Monkhorst et Pack [Mon76] et on a utilisé le schéma entièrement automatique [Kre12] pour tous les composés car nous avons un maillage non uniforme. Donc nous avons effectué les calculs en utilisant la méthode Auto avec une mèche de 70 points.

IV.5.3. Résultats cristallographique du système Ba-Ge

Nos résultats sont en bon accord avec les données disponibles pour tous les composés étudiés.

Les paramètres des mailles des cinq structures cristallines calculés en utilisant la méthode ab-initio [Ben19] et comparés avec les paramètres expérimentaux et les

caractéristiques cristallographiques des éléments purs et des neuf phases solides présentes dans le système Ba-Ge sont rapportés sur le Tableau IV.6. Ces paramètres sont en accord avec les données expérimentales, avec une différence ne dépassant pas 1.10%.

Tableau IV.6: Caractéristiques cristallographiques des phases solides du système Ba-Ge avec les paramètres de mailles calculés par GGA [Ben19] et comparés avec les paramètres expérimentaux.

Phase	Composition (at.% Ge)	Symbole de Pearson et prototype	Groupe d'espace	Paramètres de maille, (nm)			Références
				a	b	c	
(Ba)	100	<i>cI2</i> (W)	Im $\bar{3}m$ (229)	0.5013	0.5013	0.5013	[Hir56]
				0.49908	-	-	Ce travail
Ba ₂ Ge	33.3	<i>oP12</i> (Co ₂ Si)	Pnma (62)	0.838	0.5480	1.0040	[Tur73]
				0.8419	0.5444	1.0068	[Pan08]
				0.8429	0.5495	1.0110	Ce travail
Ba ₅ Ge ₃	37.5	<i>tP32</i> (Ba ₅ Si ₃)	P4/ncc (130)	0.8538	0.8538	1.6495	[Pan08]
				0.8519	0.8519	1.6554	[Nes99]
				0.8539	0.8539	1.6563	Ce travail
BaGe	50.0	<i>oC8</i> (CrB)	Cmcm (63)	0.5057	1.1942	0.4299	[Rie67]
				0.5062	1.1954	0.4301	[Pan08]
				0.507	1.1995	0.4310	Ce travail
α - Ba ₃ Ge ₄	57.1	<i>oC56</i> (Ba ₃ Ge ₄)	Cmmm (65)	1.1789	1.2197	1.2090	[Pan08]
				1.1799	1.2210	1.2097	[Zür98]
β - Ba ₃ Ge ₄	57.1	<i>tP28</i> (Ba ₃ Si ₄)	P4 ₂ /mnm (136)	0.8621	0.8621	1.2031	[Zür98]
				0.8550	0.855	1.2137	Ce travail
BaGe ₂	66.7	<i>oP24</i> (BaSi ₂)	Pnma (62)	0.9050	0.6830	1.1650	[Eve77]
				0.9076	0.6812	1.1642	[Pan08]
				0.9150	0.6870	1.1730	Ce travail
Ba ₆ Ge ₂₅	80.6	<i>cP124</i> (Ba ₆ Ge ₂₅)	P4 ₁ 32 (213)	1.4560	1.4560	1.4560	[Pan08]
				1.45635	1.45635	1.4563	[Fuk00]
				1.45564	1.45564	1.4556	[Car00]
BaGe ₅	83.3	<i>oP60</i> (BaGe ₅)	Pmna (53)	1.0727	9.2844	1.4794	[Ayd10]
Ba ₈ Ge ₄₃	84.3	<i>cI408</i> (Ba ₈ Ge ₄₃)	Ia $\bar{3}d$ (230)	2.1312	2.1312	2.1312	[Car04]
				2.1303	2.1303	2.1303	[Pan08]
(Ge)	100	<i>cF8</i> C (diamond)	Fd $\bar{3}m$ (227)	0.5656	0.5656	0.5656	[Str52]
				0.5690	0.5690	0.5690	Ce travail

Les paramètres du réseau calculés en utilisant les calculs ab-initio avec les positions internes de tous les composés du système Ba-Ge sont dressés dans le tableau IV.7 comparés à ceux expérimentaux.

Tableau IV.7: Paramètres structuraux des composés définis dans le système Al-Ba calculés avec la GGA ainsi que les coordonnées réduites des atomes au sein de la maille primitive, comparés aux paramètres expérimentaux.

Composés		Positions atomique			Paramètres de mailles (nm)				
		x	y	z	a	b	c		
Ba₂Ge <i>Prototype</i> Sym-Pearson Groupe d'espace N°	Co ₂ Si <i>oP12</i> Pnma 62	GGA			Err	0.8429	0.5495	1.011	
		Ba1 (4c)	0.0170	0.25		0.6767	0.58%	-0.27%	-0.69%
		Ba2 (4c)	0.1528	0.25		0.084			
		Ge1 (4c)	0.2516	0.25	0.403				
		Exp							
		Ba1 (4c)	(0.017	0.25	0.6767) ^h	(0.838	0.548	1.004) ^h	
		Ba2 (4c)	(0.153	0.25	0.084) ^h	(0.8419	0.5444	1.0068) ⁱ	
Ge1 (4c)	(0.252	0.25	0.403) ^h						
Ba₅Ge₃ <i>Prototype</i> Sym-Pearson Groupe d'espace N°	Ba ₅ Si ₃ <i>tP32</i> P4/ncc 130	GGA			Err	0.854	0.854	1.6536	
		Ba1(16g)	0.068	0.578		0.1066	0.023%	0.023%	0.24%
		Ba2 (4c)	0.250	0.250		0.2365			
		Ge1 (8f)	0.356	0.644		0.250			
		Ge2(4c)	0.250	0.250	0.0018				
		Exp							
		Ba1(16g)	0.072	0.578	0.104) ^j	(0.8538	0.8538	1.6495) ⁱ	
		Ba2 (4c)	0.250	0.250	0.235) ^j	(0.8519	0.8519	1.6554) ^j	
Ge1 (8f)	0.365	0.635	0.250) ^j						
Ge2(4c)	0.250	0.250	0.000) ^j						
BaGe <i>Prototype</i> Sym-Pearson Groupe d'espace N°	CrB <i>oS8</i> Cmcm 63	GGA			Err	0.507	1.1995	0.4313	
		Ba (4c)	0.000	0.1399		0.25)	0.25%	-0.44%	-0.32%
		Ge (4c)	0.000	0.4358		0.25)			
		Exp							
		Ba (4c)	0.000	0.1400	0.25) ^k	(0.5057	1.1942	0.4299) ^k	
Ge (4c)	0.000	0.4360	0.25) ^k	(0.5062	1.1954	0.4301) ⁱ			
β-Ba₃Ge₄ <i>Prototype</i> Sym-Pearson Groupe d'espace N°	Ba ₃ Si ₄ <i>tP28</i> P4 ₂ /mmm 136	GGA			Err	0.855	0.855	1.2137	
		Ba1 (4g)	0.3374	0.662		0.0000	0.82%	0.82%	-0.88%
		Ba2 (4e)	0.0000	0.0000		0.1686			
		Ba3 (4d)	0.0000	0.5000		0.2500			
		Ge1 (8i)	0.0856	0.3075		0.0000			
		Ge2 (8j)	0.3017	0.3017	0.1488				
		Exp							
		Ba1 (4g)	0.3351	0.665	0.0000) ^l	(0.8621	0.8621	1.2031) ^l	
		Ba2 (4e)	0.0000	0.0000	0.1700) ^l				
Ba3 (4d)	0.0000	0.5000	0.2500) ^l						
Ge1 (8i)	(0.0852	0.3076	0.0000) ^l						
Ge2 (8j)	0.3000	0.3000	0.1473) ^l						
BaGe₂ <i>Prototype</i> Sym-Pearson Groupe d'espace	BaSi ₂ <i>oP24</i> Pnma	GGA			Err	0.915	0.687	1.1730	
		Ba1 (4c)	0.4854	0.25		0.8075	-1.10%	-0.58%	-0.68%
		Ba2 (4c)	0.1583	0.25		0.0943			

N°	62	Ge1 (4c) 0.0747 0.25 0.4083 Ge2 (4c) 0.3053 0.25 0.5405 Ge3(8d) 0.3080 0.0631 0.3513 Exp Ba1 (4c) (0.4854 0.25 0.8075) ^m Ba2 (4c) 0.1584 0.25 0.0940) ^m Ge1 (4c) 0.0752 0.25 0.4084) ^m Ge2 (4c) 0.3052 0.25 0.5402) ^m Ge3(8d) (0.3078 0.0637 0.3515) ^m							
Ba Prototype Sym-Pearson Groupe d'espace N°	W cI2 <i>Im</i> $\bar{3}m$ 229	GGA Ba (2a) 0.000 0.000 0.000 Exp Ba (2a) (0.000 0.000 0.000) ^g	Err	0.49908 0.44%	0.49908 0.44%	0.49908 0.44%	(0.905 (0.9076) ⁱ	0.683 0.6812	1.165) ^m 1.1642) ⁱ
Ge Prototype Sym-Pearson Groupe d'espace N°	C(Diamant) cF8 <i>Fd</i> $\bar{3}m$ 227	GGA Ge (8a) 0.000 0.000 0.000 Exp Ge (8a) 0.000 0.000 0.000) ⁿ	Err	0.569 -0.60%	0.569 -0.60%	0.569 -0.60%	(0.5656	0.5656	0.5656) ⁿ

^g Réf. [Hir56], ^h Réf. [Tur73], ⁱRéf. [Pan08], ^jRéf. [Nes99], ^kRéf[Rie67], ^lRéf[Zür98], ^mRéf. [Eve77], ⁿ Réf. [Str52]

IV.5.3.1. Résultats relatifs aux enthalpies de formation

Comme aucune mesure d'enthalpie de formation des composés définis n'existe jusqu'ici dans la littérature, nous nous sommes plutôt tournés vers les calculs ab-initio en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité.

En utilisant le code VASP, on a déterminé les énergies de formations des éléments purs Ba et Ge et celles des cinq composés définis: Ba₂Ge, Ba₅Ge₃, BaGe, β-Ba₃Ge₄, BaGe₂. Les enthalpies de formation des composés définis sont déduites à partir des énergies calculées. Sur le tableau IV.8 on a présenté les enthalpies de formation calculées par VASP. Ces enthalpies de formation vont être ensuite exploitées dans l'optimisation thermodynamique du système Ba-Ge.

Tableau IV.8: Enthalpies de formation calculées pour les différents composés définis du système Ba-Ge en utilisant la DFT et les deux approximations LDA et GGA. Etats de référence: les deux métaux purs solides Ba et Ge.

Composé	$\Delta_f H, (kJ/mol)$	Méthode
Ba₂Ge	-50.129	GGA
	-57.286	LDA
Ba₅Ge₃	-56.880	GGA
	-57.040	LDA
BaGe	-60.314	GGA
	-64.914	LDA
β- Ba₃Ge₄	-58.317	GGA
	-60.761	LDA
BaGe₂	-54.015	GGA
	-57.377	LDA

IV.5.4. Optimisation par l'approche CALPHAD

L'optimisation thermodynamique a été réalisée en utilisant à la fois les données expérimentales du diagramme de phases (points du liquidus $x(T)$, paliers invariants et températures de fusions congruente) établi par Pani et Palenzona [Pan08] et les enthalpies de formation des cinq composés stœchiométriques : Ba₂Ge, Ba₅Ge₃, BaGe, β -Ba₃Ge₄, BaGe₂ que nous avons calculées par la méthode ab-initio. Les deux composés Ba₆Ge₂₅ et Ba₈Ge₄₃ présentent des mailles contenant plus de 100 atomes, ce qui rend les calculs impossibles, nous avons dans cette situation utilisé les valeurs du modèle semi-empirique de Miedema [Mie80].

Les polynômes de Redlich-Kister sont utilisés pour la modélisation du liquide et le développement de la fonction enthalpie libre d'excès du liquide est développés jusqu'à l'ordre 2 ce qui donne six paramètres ajustables à optimiser. Les paramètres thermodynamiques optimisés correspondant à cette modélisation sont présentés dans le tableau IV.9. Le diagramme de phases ainsi obtenu, est représenté sur la figure IV.19.

Tableau IV.9: Les paramètres optimisés du système Ba-Ge

Phase	Paramètres
Liquide	${}^0L^{Liq} = -244749 + 41.779T$
	${}^1L^{Liq} = 67593 - 48.969T$
	${}^2L^{Liq} = 65211 - 9.686T$
Ba₂Ge	$G_{Ba:Ge}^{Ba_2Ge} - 0.333G_{Ge}^{SER} - 0.667G_{Ba}^{SER} = -51130 + 1.362T$

Les enthalpies de formation des différents composés obtenues par la méthode CALPHAD et celles calculées par VASP sont représentées sur la figure IV.20.

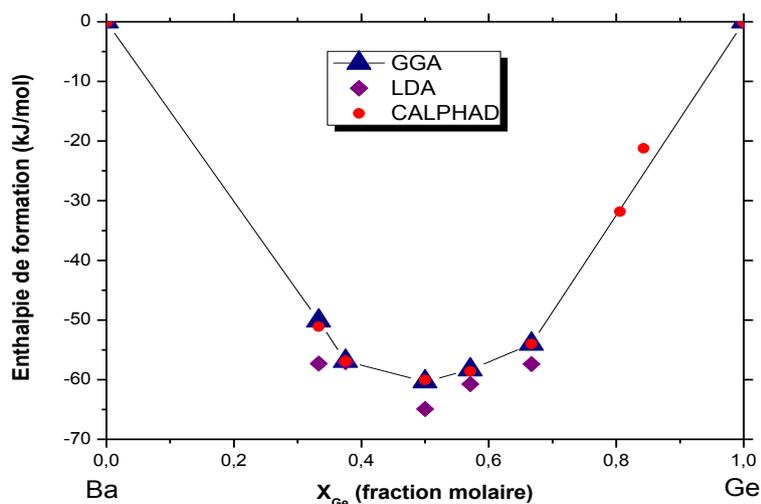


Figure IV.20: Enthalpies de formation des composés définis du système Ba-Ge calculées par l'approche CALPHAD et par ab-initio [Ben19]

Le diagramme de phases calculé par la proche CALPHAD [Ben19] comparé aux données expérimentales de [Car04, Car05, Pan08, Pro14] est illustré sur la figure IV.21.

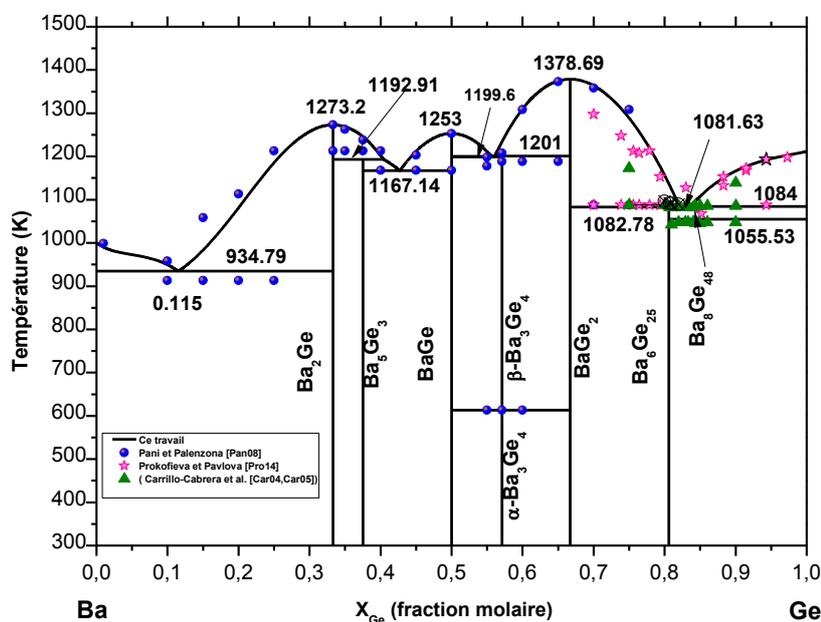


Figure IV.21: Diagramme de phases du système Ba-Ge calculé et comparé aux données expérimentales

Une comparaison des coordonnées des différentes réactions invariantes sont présentées sur le tableau IV.11.

Tableau IV.10: Réactions invariantes du système Ba-Ge optimisées et comparées aux valeurs expérimentales

Réaction	Type de réaction	T(K)	Compositions des phases respectives (at.%Ba)			Références
Liq → Ba	fusion	1000	0	0	-	[Pan08]
		999.97	0	0	-	Ce travail
Liq → Ba + Ba ₂ Ge	Eutectique	818	4	0	33.3	[Mas86]
		913	7.5	0	33.3	[Pan08]
		934.79	11.5	0	33.3	Ce travail
Liq → Ba ₂ Ge	Congruente	1273	33.3	33.3	-	[Pan08]
		1273.20	33.3	33.3	-	Ce travail
Liq + Ba ₂ Ge → Ba ₅ Ge ₃	Peritectique	1213	40	33.3	37.5	[Pan08]
		1192.91	40.42	33.3	37.5	Ce travail
Liq → Ba ₅ Ge ₃ + BaGe	Eutectique	1167	42.5	37.5	50	[Pan08]
		1167.14	42.7	37.5	50	Ce travail
Liq → BaGe	Congruente	1428	50	50	-	[Mas90]
		1253	50	50		[Pan08]
		1253	50	50	-	Ce travail
Liq → βBa ₃ Ge ₄ + BaGe	Eutectique	1178	56	57.1	50	[Pan08]
		1199.6	55.69	57.1	50	Ce travail
Liq + BaGe ₂ → βBa ₃ Ge ₄	Peritectique	1188	56.9	66.7	57.1	[Pan08]
		1201	56.11	66.7	57.1	Ce travail
Liq → BaGe ₂	Congruente	1378	66.7	66.7	-	[Pan08]
		1378.69	66.7	66.7	-	Ce travail
Liq + BaGe ₂ → Ba ₆ Ge ₂₅	Peritectique	1088	81.5	66.7	80.6	[Car04, Car05]
		1082.78	82.1	66.7	80.6	Ce travail
Liq → Ba ₆ Ge ₂₅ + Ba ₈ Ge ₄₃	Eutectique	1081	82.6	80.6	84.3	[Car04, Car05]
		1081.63	82.52	80.6	84.3	Ce travail
Liq + Ge → Ba ₈ Ge ₄₃	Peritectique	1083	83	100	84.3	[Car04, Car05]
		1084	83.67	100	84.3	Ce travail
Ba ₈ Ge ₄₃ → Ba ₆ Ge ₂₅ + Ge	Eutectoïde	1043	84.3	80.6	100	[Car04, Car05]
		1055.53	84.3	80.6	100	Ce travail
Liq → Ge	Fusion	1211	100	100	-	[Pan08]
		1211.11	100	100	-	Ce travail
βBa ₃ Ge ₄ → αBa ₃ Ge ₄	Allotropique	613	57.1			[Pan08]
		613	57.1			Ce travail

IV.5.5. Résultats et discussion

A l'aide de calculs ab-initio et la méthode DFT nous avons étudié l'état fondamental du système Ba-Ge. Nous avons calculé les enthalpies de formation des cinq composés définis de ce système. Les paramètres de leurs structures cristallines que nous avons calculés révèle un accord excellent avec les valeurs expérimentales et cela avec une erreur relative maximale n'excédant pas 1.1%.

Les enthalpies de formations obtenues en utilisant les deux approximations LDA et GGA sont très énergétiques ce qui reflète la stabilité des composés. On remarque aussi que les valeurs obtenues par l'approximation LDA sont dans tous les cas plus négatives que celles obtenues par GGA toute en restant des valeurs voisines et en état de base dans les deux cas (figure IV.20). L'enthalpie libre la plus exoénergétique est celle du composé équiatomique BaGe.

Le diagramme de phases du système Ba-Ge établi est en bon accord avec les résultats expérimentaux du liquidus de Pani et Palenzona [Pan08] et diffère légèrement des points de Prokofieva et Pavlova [Pro14] dans les compositions variant entre 68 et 75 at. % Ge

Les températures et les compositions des paliers invariants des réactions calculées sont en bon accord avec le diagramme expérimental sauf pour les deux réactions péritectique: $\text{Liq} + \text{Ba}_2\text{Ge} \rightleftharpoons \text{Ba}_5\text{Ge}_3$, la température calculée et 1192.91 K inférieure à celle de l'expérience égale à 1213 K, $\text{Liq} + \text{BaGe}_2 \rightleftharpoons \beta\text{Ba}_3\text{Ge}_4$ où la température calculée est 1201 K, supérieure à celle expérimentale égale à 1188 K et la température calculée de la réaction eutectique: $\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Ba} + \text{Ba}_2\text{Ge}$ est 934.79 K était supérieure à celle expérimentale 913 K. Les températures des fusions congruentes des trois composés calculées et expérimentales sont en parfait accord (tableau IV.10).

IV.6. Etude thermodynamique du système calcium-gallium

A cause de la grande oxydabilité du calcium les diagrammes de phases des alliages à base de ce métal sont mal connus d'où le choix d'étudier le diagramme de phase Ca-Ga.

IV.6.1. Diagrammes de phases expérimentaux

Dans une première étude en 1966, Bruzzone [Bru66] a utilisé deux méthodes expérimentales : l'analyse thermique différentielle (ATD) et la diffraction des rayons X pour étudier les équilibres entre phases du système Ga-Ca sur toute la gamme de composition. Il a signalé l'existence de sept composés : Ca_3Ga , Ca_5Ga_2 , Ca_2Ga , CaGa , Ca_2Ga_3 , CaGa_2 et CaGa_4 . En utilisant les données obtenues, Moffatt [Mof83] a évalué le diagramme de phase du système Ga-Ca. Plus tard, Bruzzone et al [Bru89] ont réexaminé le diagramme de ce système dans la

partie riche en gallium (64.9-84.6 at. % Ga) en utilisant les mêmes techniques expérimentales. Ils ont rapporté une phase correspondante à la composition $\text{CaGa}_{2.36}$ (CaGa_{2+x}) avec un intervalle d'homogénéité de 67.7 à 70.6 at. % Ga et serait isomorphe de AlB_2 et diffère du prototype CaIn_2 de la phase CaGa_2 . Une autre phase Ca_3Ga_8 a été identifiée par la diffraction des rayons X par la méthode des poudres. Ces deux phases se décomposent péritectiquement à 1253 K et 1203 K respectivement. Selon des études cristallographiques, les quatre composés Ca_3Ga , Ca_5Ga_2 , Ca_2Ga et Ca_2Ga_3 ont été annulés pour devenir $\text{Ca}_{28}\text{Ga}_{11}$, Ca_5Ga_3 , $\text{Ca}_{11}\text{Ga}_7$ et Ca_3Ga_5 par Fornasini et Pani, Bruzzone et al., Merlo et Fornasini, Fornasini et Merlo et Cordier et al. Respectivement [For86, Bru78, Mer86, For89, Cor86]. La figure IV.22 présente le diagramme de phases du système binaire Ga-Ca compilé par Massalski [Mas90] c'est le même proposé par Bruzzone et al [Bru89]. Il comporte neuf composés définis:

- CaGa_2 ayant une fusion congruente à 1263K.
- Les phases : $\text{Ca}_{28}\text{Ga}_{11}$, Ca_5Ga_3 , $\text{Ca}_{11}\text{Ga}_7$, CaGa , Ca_3Ga_5 , CaGa_{2+x} , Ca_3Ga_8 et CaGa_4 se décomposent péritectiquement à 818 K, 883 K, 913 K, 1068 K, 1146 K, 1253 K, 1203 K et 1023 K successivement.
- Deux eutectiques apparaissent à 302 K et 785 K selon les réactions :
 - $\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Ca} + \text{Ca}_{28}\text{Ga}_{11}$ ($X_E = 16.1$ at. % Ga).
 - $\text{Liq} \rightleftharpoons \text{CaGa}_4 + \text{Ga}$ ($X_E = 99.4$ at. % Ga).

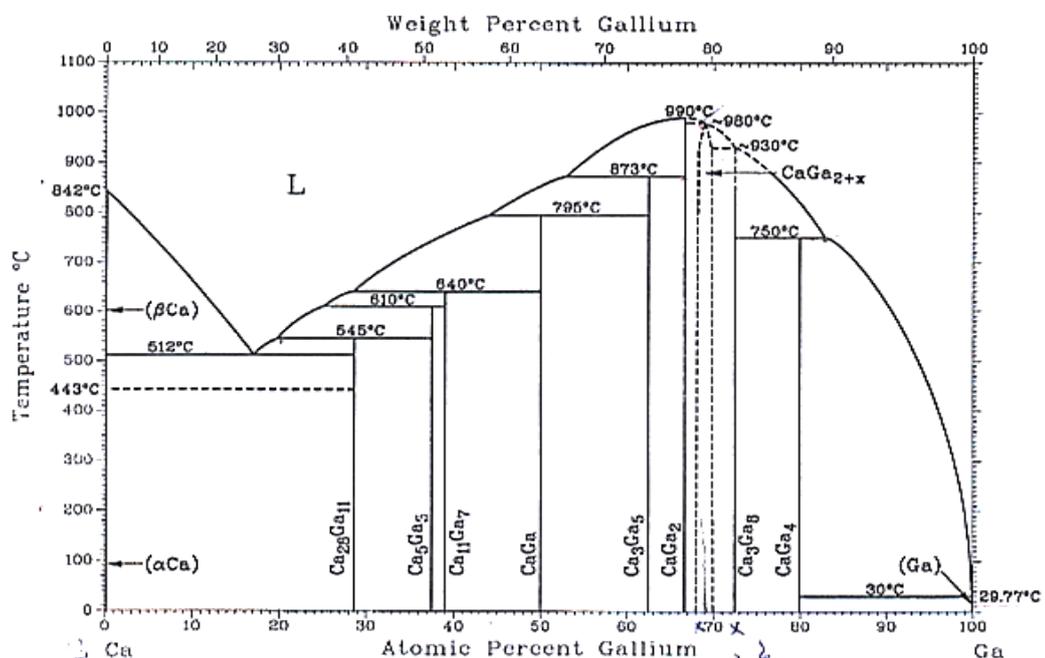


Figure IV.22: Diagramme de phases du système Ca-Ga établi par Bruzzone et al. [Bru89] et compilé par Massalski [Mas90]

Il n'existe pas des solutions terminales dans ce système car la solubilité des composants est très faible.

IV.6.2. Etude cristallographique des composés du système Ca-Ga

Le tableau IV.11 résume les propriétés cristallographiques de toutes les phases solides du système Ca-Ga et leurs références bibliographiques correspondantes.

Tableau IV.11: Données structurales et paramètres cristallographiques du système binaire Ca-Ga.

La phase	Composition (at.% Ga)	Symbole de Pearson et prototype	Groupe d'espac e	Désignation de Struktur- bericht	Paramètres de réseaux en (nm)			Réf
					a	b	c	
(β Ca)	0	<i>cI2</i> (W)	$Im\bar{3}m$	A2	0.4480	0.4480	0.4480	[Ber59]
(α Ca)	0	<i>cF4</i> (Cu)	$Fm\bar{3}m$	A1	0.5582	0.5582	0.5582	[Bru66]
Ca₂₈Ga₁₁	28.2	<i>oI78</i> (Ca ₂₈ Ga ₁₁)	Imm2	...	0.5324	0.6144	0.7488	[For86]
Ca₅Ga₃	37.5	<i>tI32</i> (Cr ₅ B ₃)	I4/mcm	D8 ₁	0.7954	0.7954	1.5084	[Bru78]
Ca₁₁Ga₇	38.9	<i>cF144</i> (Ca ₁₁ Ga ₇)	$Fm\bar{3}m$...	1.6109	1.6109	1.6109	[For89]
CaGa	50	<i>oS8</i> (CrB)	Cmcm	B _f	0.4196	1.1535	0.4382	[Bru66]
					0.4191	1.1457	0.4387	[Mer86]
Ca₃Ga₅	62.5	<i>oS32</i> (Hf ₃ Ni ₂ Si ₃)	Cmcm	...	0.4463	1.0799	1.5025	[Cor86]
CaGa₂	66.7	<i>hP6</i> (CaIn ₂)	P6 ₃ /mmc	...	0.4461	0.4461	0.7359	[Bru66]
					0.4467	0.4467	0.7393	[Bru89]
Ca₂₅Ga₅₉	70.2	<i>hP9</i> (AlB ₂)	P6/mmm	C32	0.4325	0.4325	0.4327	[Bru66]
					0.4319	0.4319	0.4329	[Bru89]
Ca₃Ga₈	72.7	<i>oI22</i> (Eu ₃ Ga ₈)	Immm	...	0.4323	0.4323	2.5843	[Bru89]
CaGa₄	80	<i>mS10</i> (CaGa ₄)	C2/m	...	0.6181	0.6130	0.6117	[Bru89]
					$\beta = 118.94^\circ$			
(Ga)	100	<i>oC8</i> (α Ga)	Cmca	A11	0.4514	0.7644	0.4526	[Bru66]

IV.6.3. Données thermodynamiques de la littérature

Djamshidi a mesuré l'enthalpie de formation du composé défini CaGa₂ à 1000 K par la calorimétrie indirecte qui vaut -45.3 ± 2 kJ /mole [Dja80]. La valeur du même composé estimé par Mishra et Moore [Mis94] à 298 K est de -36 kJ /mole.

En utilisant la méthode de la calorimétrie de précipitation, Reddy et al. ont mesuré l'enthalpie de formation des trois composés : CaGa₂, Ca₃Ga₈ et CaGa₄ à 298 K [Red99]. Ils ont également mesuré les enthalpies intégrales et partielles du mélange du liquide à 1309 K par la même méthode. Les enthalpies de formation des composés définis : CaGa₂, Ca₃Ga₈ et CaGa₄ ont été mesuré par calorimétrie à haute température.

La modélisation thermodynamique du système Ca-Ga a été effectuée deux fois: la première menée par Wang et al. [Wan07], la deuxième réalisée par Li et al [Li13], en utilisant le logiciel thermocalc et en exploitants les résultats expérimentaux qui sont obtenu par [Bru66, Bru89, Red99, Dja80, Mis94]. Li et al. ont utilisé comme données thermodynamiques les enthalpies de formation des composés définis calculées par la méthode ab-initio [Li13]. Sur le tableau IV.12 on a rassemblé les enthalpies de formations des composés définis du système (Ca-Ga) calculées par VASP et celles mesurées et calculées par [Red99, Dja80, Mis94, Li13] tirées de la littérature.

Tableau IV.12: Les enthalpies de formation des composés définis du système Ca-Ga expérimentales et calculées à l'aide des méthodes Ab- initio et CALPHAD.

Composés	$\Delta_f H$ [kJ /mole. at]	Méthode	Références
Ca₂₈Ga₁₁	-29.826	Ab initio	[Li13]
	-31.347	CALPHAD	[Li13]
	-41.295	CALPHAD	[Wan07]
Ca₅Ga₃	-35.968	Ab initio	[Li13]
	-38.430	CALPHAD	[Li13]
	-53.662	CALPHAD	[Wan07]
Ca₁₁Ga₇	-37.258	Ab initio	[Li13]
	-39505	CALPHAD	[Li13]
	-54.640	CALPHAD	[Wan07]
CaGa	-44.545	Ab initio	[Li13]
	-48184	CALPHAD	[Li13]
	-61.845	CALPHAD	[Wan07]
Ca₃Ga₅	-48.725	Ab initio	[Li13]
	-50685	CALPHAD	[Li13]
	-51.520	CALPHAD	[Wan07]
CaGa₂	-45.3±2	Calorimétrie indirecte à 1000 K	[Dja80]
	-36.00	Estimation à 298 K	[Mis94]
	-38.8±4.8	Calorimétrie à T=298.15 K	[Red99]
	-49.254	Ab initio	[Li13]
	-48.762	CALPHAD	[Li13]
	-47.608	CALPHAD	[Wan07]
Ca₂₅Ga₅₉	-44594	CALPHAD	[Li13]
	-44301	CALPHAD	[Wan07]
Ca₃Ga₈	-25.4±2.4	Calorimétrie T=298.15 K	[Red99]
	-22.5±1.4	Calorimétrie de précipitation T=1070 K	[Red99]
	-41.020	Ab initio	[Li13]
	-41.629	CALPHAD	[Li13]
	-41.543	CALPHAD	[Wan07]
CaGa₄	-24.9±4.9	Calorimétrie T=298.15 K	[Red99]
	-28.2±1.7	Calorimétrie de précipitation T=988 K	[Red99]

	-34.155	Ab initio	[Li13]
	-32.270	CALPHAD	[Li13]
	-33.630	CALPHAD	[Wan07]

IV.6.4. Optimisation thermodynamique

L'optimisation thermodynamique par l'approche CALPHAD a été effectuée par le logiciel de calcul BATNABIN, en utilisant à la fois les données expérimentales du diagramme de phases Ca-Ga établi par Bruzzone et al. [Bru89], où on a extrait des points d'équilibre isothermes (x,T), et les enthalpies de formation des composés : $\text{Ca}_{28}\text{Ga}_{11}$, Ca_5Ga_3 , $\text{Ca}_{11}\text{Ga}_7$, CaGa , Ca_3Ga_5 , CaGa_2 , Ca_3Ga_8 et CaGa_4 calculées en utilisant la méthode ab-initio par [Li13]. Le calcul de l'enthalpie de formation par le premier principe du composé $\text{Ca}_{11}\text{Ga}_7$ n'est pas possible car sa maille contient 144 atomes, donc on a estimé une valeur de -43150J/mole. Les neuf composés définis du système ont été traités comme des composés stœchiométriques. L'enthalpie libre de la solution liquide a été modélisée à l'aide des polynômes de Redlich-Kister. Le diagramme de phases calculé dans cette étude et comparé avec le diagramme expérimental de Bruzzone et al. est représenté sur la figure IV.23.

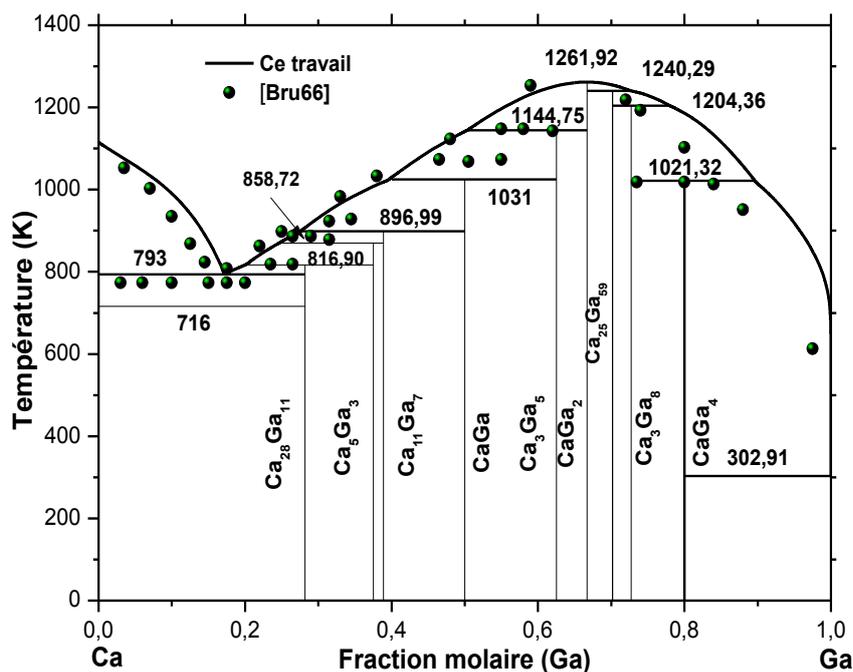


Figure IV.23: Diagramme de phases du système Ca-Ga optimisé et comparé à celui de Bruzzone et al. [Bru89].

Le développement de la fonction enthalpie libre d'excès du liquide est développée jusqu'à l'ordre 1 on aura donc quatre paramètres ajustables à optimiser. Les paramètres thermodynamiques optimisés avec leur terme entropique et enthalpique sont rassemblés sur le tableau IV.13.

Tableau IV.13: Paramètres thermodynamiques optimisés du système Ca-Ga.

Phase	Paramètres
Liquide	${}^0L^{liq} = -101902 + 19.804T$
	${}^1L^{liq} = -27566 + 54.477T$
$Ca_{28}Ga_{11}$	$G_{Ca:Ga}^{Ca_{28}Ga_{11}} - 0.718G_{Ca}^{SER} - 0.282G_{Ga}^{SER} = -29826 + 10.305T$
Ca_5Ga_3	$G_{Ca:Ga}^{Ca_5Ga_3} - 0.625G_{Ca}^{SER} - 0.375G_{Ga}^{SER} = -36268 + 9.978T$
$Ca_{11}Ga_7$	$G_{Ca:Ga}^{Ca_{11}Ga_7} - 0.611G_{Ca}^{SER} - 0.389G_{Ga}^{SER} = -37235 + 10.004T$
$CaGa$	$G_{Ca:Ga}^{CaGa} - 0.5G_{Ca}^{SER} - 0.5G_{Ga}^{SER} = -44330 + 10.191T$
Ca_3Ga_5	$G_{Ca:Ga}^{Ca_3Ga_5} - 0.375G_{Ca}^{SER} - 0.625G_{Ga}^{SER} = -48550 + 8.697T$
$CaGa_2$	$G_{Ca:Ga}^{CaGa_2} - 0.333G_{Ca}^{SER} - 0.667G_{Ga}^{SER} = -45629 + 4.985T$

Ca₂₅Ga₅₉	$G_{\text{Ca:Ga}}^{\text{Ca}_{25}\text{Ga}_{59}} - 0.298G_{\text{Ca}}^{\text{SER}} - 0.702G_{\text{Ga}}^{\text{SER}} = -43150 + 3.595T$
Ca₃Ga₈	$G_{\text{Ca:Ga}}^{\text{Ca}_3\text{Ga}_8} - 0.273G_{\text{Ca}}^{\text{SER}} - 0.727G_{\text{Ga}}^{\text{SER}} = -40890 + 2.54T$
CaGa₄	$G_{\text{Ca:Ga}}^{\text{CaGa}_4} - 0.200G_{\text{Ca}}^{\text{SER}} - 0.800G_{\text{Ga}}^{\text{SER}} = -34080 + 1.7089T$

Sur la figure IV.24 on a rassemblé les enthalpies de formations des composés définis du système Ca-Ga calculées par l'approche CALPHAD et celles mesurées expérimentalement et optimisées.

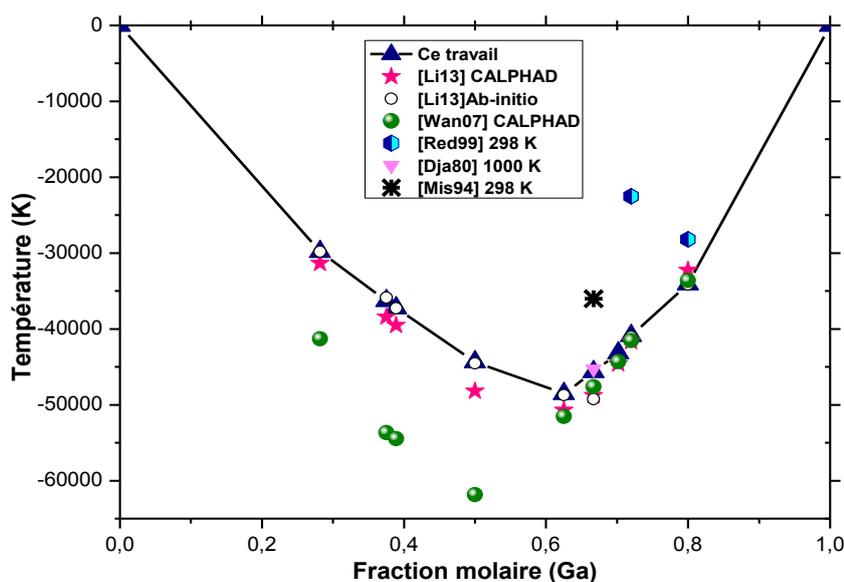


Figure IV.24: Comparaison des Enthalpies de formation des composés intermétalliques du système Ca-Ga avec les valeurs calculées par CALPHAD et celles de la littérature. Etats de référence: Ca (fcc) et Ga (orthorhombique centré).

Le tableau IV.14 présente les réactions invariantes obtenues de l'optimisation du diagramme de phases du système Ca-Ga comparées avec celle expérimentales de Bruzzone et al. [Bru89].

Tableau IV.14: Les réactions invariantes du système Ca-Ga comparés à celles de la littérature.

Réaction	Type de réaction	Température (K)	Composition (at.%Ga)			Références
$L \leftrightarrow \beta \text{ Ca}$	fusion	1115	-	-	-	Ce travail
		1111	-	-	-	[Bru89]
$L \leftrightarrow \text{Ca} + \text{Ca}_{28}\text{Ga}_{11}$	eutectique	793	17.20	0	28.2	Ce travail
		785	16.1	0	28.2	[Bru89]
$L + \text{Ca}_5\text{Ga}_3 \leftrightarrow \text{Ca}_{28}\text{Ga}_{11}$	Péritectique	816.90	20.0	37.5	28.2	Ce travail

		818	20.0	37.5	28.2	[Bru89]
L + Ca₁₁Ga₇ ↔ Ca₅Ga₃	Péritectique	858.72	23.36	38.9	37.5	Ce travail
		883	24.7	38.9	37.5	[Bru89]
L + CaGa ↔ Ca₁₁Ga₇	Péritectique	896.99	27.19	50	38.9	Ce travail
		913	27.7	50	38.9	[Bru89]
L + Ca₃Ga₅ ↔ CaGa	Péritectique	1031	40	62.5	50	Ce travail
		1068	45.3	62.5	50	[Bru89]
L + CaGa₂ ↔ Ca₃Ga₅	Péritectique	1144.75	50.37	66.7	62.5	Ce travail
		1146	52.7	66.7	62.5	[Bru89]
L ↔ CaGa₂	Fusion congruente	1261.92	66.7	66.7	-	Ce travail
		1263	66.7	66.7	-	[Bru89]
L + CaGa₂ ↔ Ca₂₅Ga₅₉	Péritectique	1240.29	72.67	66.7	70.2	Ce travail
		1253	71	66.7	70.2	[Bru89]
L + Ca₂₅Ga₅₉ ↔ Ca₃Ga₈	Péritectique	1204.36	77.96	70.2	72.7	Ce travail
		1203	73	70.2	72.7	[Bru89]
L + Ca₃Ga₈ ↔ CaGa₄	Péritectique	1021.32	89.6	72.7	80	Ce travail
		1023	83	72.7	80	[Bru89]
L ↔ CaGa₄ + Ga	eutectique	302.91	99.9	80	100	Ce travail
		302	99.4	80	100	[Bru89]
L ↔ Ga	fusion	302.92	100	100	-	Ce travail
		302.92	100	100	-	[Bru89]
αCa ↔ βCa	Transformation allotropique	716	-	-	-	Ce travail
		716	-	-	-	[Bru89]

L'enthalpie libre du liquide par référence aux deux métaux purs liquide Ca^{Liq} et Ga^{Liq} s'écrit:

$$G_m^{liq} = x(1-x)[(-101902 + 19.804T) + (-27566 + 54.477T)(1-2x)] + RT(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) \quad (IV.15)$$

En séparant la partie enthalpique de la partie entropique :

$$G_m^{liq} = -55132x^3 + 184600x^2 - 129468x - T[(-108.95x^3 + 183.235x^2 - 74.281x) - 8.31(x \ln x + (1-x) \ln(1-x))] \quad (IV.16)$$

On a:

$$H^m = -55132x^3 + 184600x^2 - 129468x \quad (IV.17)$$

$$S^m = (-108.95x^3 + 183.235x^2 - 74.281x) - 8.31(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) \quad (IV.18)$$

La courbe des enthalpies de mélanges du liquide du système Ca-Ga a été calculées à T=1309 K et comparée à celles de la littérature à différentes températures et reportées sur la figure IV.25.

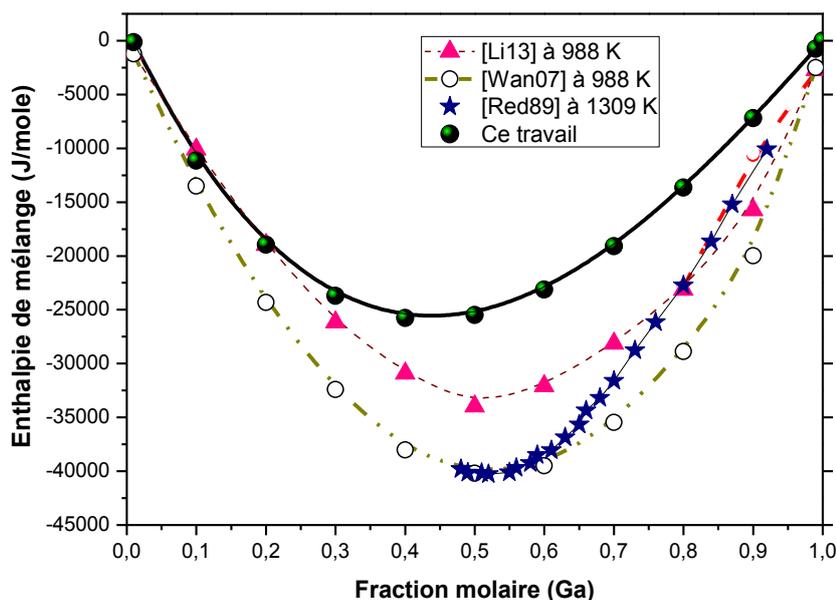


Figure IV.25: Enthalpie de mélange de la phase liquide du système Ca-Ga calculée et comparée aux celles de la littérature. Etats de référence: les deux métaux purs liquides.

IV.6.5. Résultats et discussion

La plus part des températures et compositions calculées des réactions sont bien reproduites dans les incertitudes expérimentales liées surtout à la grande oxydabilité du calcium à l'air. Les équilibres invariants expérimentaux et calculés ne montrent qu'une petite différence concernant les températures. Les péritectiques: $L + CaGa_2 \rightleftharpoons Ca_{25}Ga_{59}$, la température calculée est 1240 K inférieure à celle expérimentale égale à 1235 K, de même la température de la réaction péritectique: $L + CaGa \rightleftharpoons Ca_{11}Ga_7$, est inférieure à celle expérimentale de 17°, $L + Ca_{11}Ga_7 \rightleftharpoons Ca_5Ga_3$, la température expérimentale est égale à 913 K est supérieure à celle calculée qui vaut 869.99 K et finalement le grand écart est celui de la réaction péritectique: $L + Ca_3Ga_5 \rightleftharpoons CaGa$ égale à 1031 K alors que la température obtenue expérimentalement est de 1068 K. Le reste des réactions se présentent avec un bon accord comme pour la fusion congruente du composé $CaGa_2$ qui correspond bien à la valeur mesurée expérimentalement et idem pour les deux réactions eutectiques.

On remarque que les données expérimentales de la courbe du liquidus dont la composition va de 20 à 60 at.% Ga sont parfaitement accordées aux valeurs calculées. Par contre les valeurs de cette même courbe dans la composition allant de 72 jusqu'à 100 at.%Ga sont inférieures aux valeurs calculées par l'approche CALPHAD.

En comparant le diagramme de phase optimisé avec celui de l'expérience, nous remarquons que les deux diagrammes ont la même allure et s'accordent bien malgré une légère différence dans les températures des différents paliers.

IV.7. Etude et approche au système ternaire Ba-Al-Ge

IV.7.1. Introduction

Le but de ce travail est de réaliser des calculs du premier principe sur des composés ternaires du système Al-Ba-Ge, afin de déterminer leurs paramètres de maille et leurs enthalpies de formation, de tracer la section isotherme à 673 K et la présentation d'une projection du liquidus. Ayant constaté que le composé $BaAl_2Ge_2$ existe dans deux structures différentes et nous avons pensé utile d'étudier la stabilité de ce composé dans la structure orthorhombique et la structure tétragonale.

IV.7.2. Le troisième système binaire limitrophe (Al-Ge)

Le troisième système Al-Ge a été étudié complètement par divers investigateurs et par divers méthodes. Kroll [Kro26] et Stohr et Klemm [Sto39] ont étudié le liquidus du système Al-Ge par l'analyse thermique. En utilisant une méthode électrochimique Wilder et Eslami et al. ont étudié la partie riche en Ge [Wil66, Esl79a]. Stohr et Klemm ont étudié le diagramme dans la partie riche en Al au-dessous de la température eutectique en utilisant la diffraction des rayons X sur des échantillons traités thermiquement et trempés [Sto39]. Glazov et al. ont étudié le solidus riche en Ge au-dessus de la température eutectique en utilisant une microscopie optique [Gla62]. L'étude la plus récente est celle de Minamino et al. qui ont déterminé les limites de solidus de solubilité dans la partie riche en aluminium en utilisant la microsonde [Min91].

Wilder a également déterminé la valeur de l'énergie libre intégrale de mélange du liquide à partir des valeurs de l'activité de l'aluminium déterminée en utilisant une cellule galvanique. Predel et Stein ont déterminé l'enthalpie intégrale du mélange à 1273 K [Pre71]. Alors que Eslami et al. ont utilisé la calorimétrie à réaction directe pour la détermination de l'enthalpie intégrale de mélange du liquide à 1235 K [Esl79b].

Le palier invariant du système Al-Ge comprend trois phases en équilibre : le liquide, la solution solide Al-Fcc qui correspond au symbole de Pearson cF4 et la solution solide cubique de Ge-Diamant avec le symbole de Pearson cF8. Le diagramme du système binaire présente un point d'équilibre invariant qui est rapporté à 697 K et 29.5at.% Ge dans l'étude de [Wil66]. La limite de solubilité d'aluminium dans le germanium est très faible et celle du germanium dans l'aluminium est d'environ 2.8 ± 0.2 at.% Ge à 697 K d'après Wilder.

La figure IV.26 illustre le diagramme de phases du système Al-Ge évalué par McAlister et Murray [McA84] le point eutectique est indiqué à 28 at.% Ge et à 693 K.

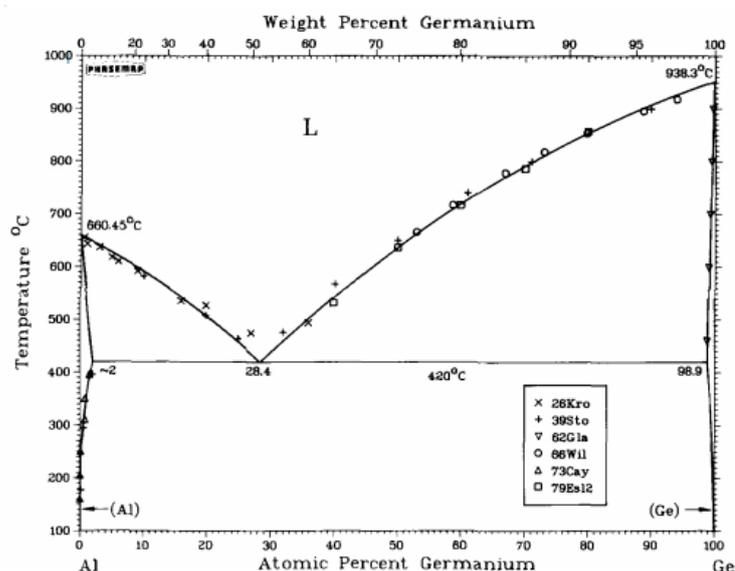


Figure IV.26: Diagramme de phases du système Al-Ge [McA84]

IV.7.3. Le système ternaire Ba-Al-Ge

Dans le but du traçage d'une section isotherme du diagramme de phases du système Ba-Al-Ge à 673 K Kutsenok et Yanson [Kut87] ont étudié le système par des méthodes de diffraction des rayons X et par métallographie. Ils ont confirmé l'existence des composés ternaires: $Ba(AlGe)_2$ hexagonal qui avait la stœchiométrie idéale $BaAlGe$ avec la structure du type AlB_2 et le composé $Al_2Ba_3Ge_2$ rhomboédrique, il est défini par le prototype NiS. Cette structure appartient au groupe d'espace $R3m$.

A l'aide d'une méthode d'analyse physico-chimique le système a été étudié une deuxième fois par Kutsenok et al. [Kut89] pour la construction de la projection du liquidus illustré sur la figure IV.27. Ils ont construit des sections polythermiques. Le diagramme contient, en plus les deux composés cités auparavant la phase $BaAl_2Ge_2$ dont le réseau est

tétragonal et la structure est du type CeAl_2Ga_2 appartenant au groupe d'espace $I4/mmm$ ce qui correspond au symbole de Pearson $tI10$.

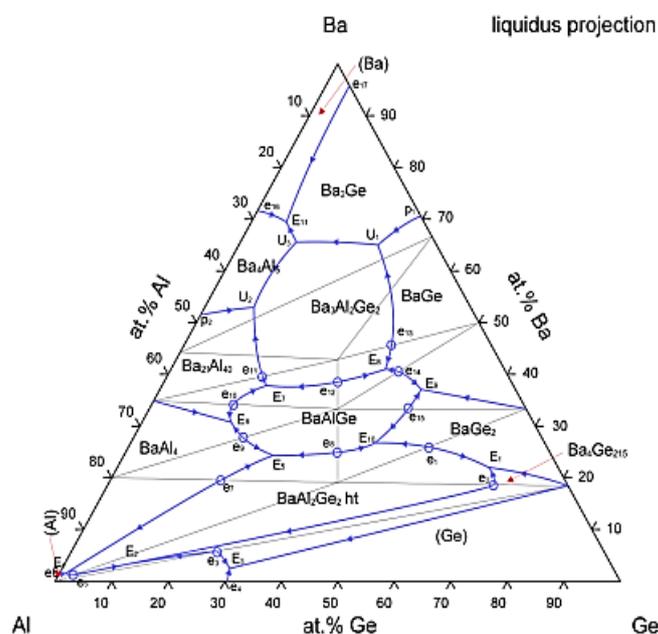


Figure IV.27: Projection du liquidus expérimentale du système Ba-Al-Ge [Kut89]

La dernière évaluation du diagramme ternaire a été effectuée par Schmid Fetzer [Sch90], en traçant une coupe isotherme à 673K. Dans le travail de ce dernier existent quatre composés ternaires. Les deux composés BaAlGe et $\text{Al}_2\text{Ba}_3\text{Ge}_2$ ont les mêmes caractéristiques cités par Kutsenok et Yanson [Kut87, Kut89], mais avec une nouvelle structure du composé BaAl_2Ge_2 qui a un réseau orthorhombique et la structure est de type BaCu_2S_2 appartenant au groupe d'espace $Pnma$ ce qui correspond au symbole de Pearson $oP20$. On remarque aussi que la phase BaAl_2Ge_2 a une transformation allotropique, donc la phase β qui est caractérisée par le symbole de Pearson $tI10$ a un équilibre avec le liquide et la phase α connu par le symbole $oP20$ est stable à basse température. Dans la représentation de Schmid Fetzer [Sch90], il existe une nouvelle phase $\text{Al}_3\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7$ formant le type de structure NaCl . La figure IV.28 représente la coupe isotherme à 673K présentée par [Sch90].

d'espace $P6/mmm$ (n°191), ce qui correspond au symbole de Pearson $hP3$. La maille contient 3 atomes occupants des sites de symétrie ponctuelle détaillée sur le tableau IV.15. Le composé ordonné stœchiométrique $BaAlGe$ ayant le groupe d'espace $P\bar{6}m2$ (n°187) a la même désignation de Pearson.

Tableau IV.15: Les caractéristiques cristallographiques du composé $BaAlGe$ avec les coordonnées internes des atomes [Wen07].

Composé	Groupe d'espace	Symbole de Pearson	Prototype	Site	x	y	z
$BaAlGe$	$P\bar{6}m2(n°187)$	$hP3$		(Ba) 1a	0	0	0
				(Al) 1d	0.333	0.667	0.5
				(Ge) 1f	0.667	0.333	0.5
$BaAl_{1.4}Ge_0.6$	$P6/mmm(n°191)$	$hP3$	AlB_2	(Ba) 1a	0	0	0
				(Ge/Al) 2d	0.333	0.667	0.5
					0.667	0.333	0.5

- Les deux évaluations de [Kut89, Sch90] contiennent le composé $Al_2Ba_3Ge_2$ dont le réseau est rhomboédrique. Il est défini par le prototype NiS . Cette structure appartient au groupe d'espace $R3m$ (n°160). Une étude par la diffraction des rayons X menée par [Wid76] en étudiant le composé $Al_2Ba_3Ge_2$. Ils ont identifié son réseau qui est orthorhombique centré et sa structure est de type $Al_2Ba_3Ge_2$ et appartient au groupe d'espace $Immm$ (n°71) ce qui correspond au symbole de Pearson $oI14$. La maille contient 14 atomes occupants des sites de symétrie ponctuelle détaillée sur le tableau IV.16.

Tableau IV.16: Les caractéristiques cristallographiques du composé $Ba_3Al_2Ge_2$ avec les coordonnées internes des atomes [Wid76].

Composé	Groupe d'espace	Symbole de Pearson	prototype	site	x	y	z
					x	y	z
$Ba_3Al_2Ge_2$	$Immm(n°71)$	$oI14$	$Al_2Ca_3Ge_2$	(Ba1)2b	0	0.5	0.5
				(Ba2) 4g	0	0.1850	0
				(Al) 4h	0	0.3649	0
				(Ge) 4g	0	0.9329	0.5

- Dans l'étude de Kutsenok et al. Al_2BaGe_2 , dont le réseau est tétragonal et la structure est de type Al_2CeGa_2 appartient au groupe d'espace $I4/mmm$ (n°139) [Kut89], ce qui correspond au symbole de Pearson $tI10$. La maille contient 10 atomes occupants des

sites de symétrie ponctuelle détaillée sur le tableau IV.17. Remarquant que dans l'étude de Schmid Fetzer ce même composé cristallise dans la structure orthorhombique primitive et il est homogène, avec la structure Al_2CeGa_2 appartenant au groupe d'espace Pnma (n°62) ce qui correspond au symbole de Pearson $oP20$. La maille contient 20 atomes occupants des sites de symétrie ponctuelle détaillée sur le tableau IV.17.

Tableau IV.17: Les caractéristiques cristallographiques du composé BaAl_2Ge_2 dans les deux structures orthorhombique et tétragonale et les coordonnées internes des atomes [Leo03].

composé	Groupe d'espace	Symbole de Pearson	prototype	site	x	y	z
Al_2BaGe_2	Pnma (n°62)	$oP20$	BaCu_2S_2	(Al1)4c	0044	0.25	0.6176
				(Al2)4c	0.1028	0.25	0.0468
				(Ba)4c	0.2481	0.25	0.3256
				(Ge1)4c	0.4761	0.25	0.6569
				(Ge2)4c	0.351	0.25	0.0396
Al_2BaGe_2	I4/mmm (n°139)	$tI10$	Al_2CeGa_2	(Ba)2a	0.000	0.00	0.000
				(Al)4d	0.000	0.50	0.25
				(Ge)4c	0.000	0.00	0.3623

- Seul l'évaluation de Schmid Fetzer qui contient le quatrième composé $\text{Al}_3\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7$ avec une structure cubique de type NaCl [Sch90]. Une étude par la diffraction des rayons X mené par Wilder, le composé $\text{Al}_3\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7$ cristallise dans le réseau hexagonal dans un nouveau type de structure $\text{Al}_3\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7$ appartient au groupe d'espace $P6_3/mcm$ (n°193) ce qui correspond au symbole de Pearson $hP40$ [Wid77]. La nouvelle structure est confirmée par une analyse cristallographique aux rayons X complète avec des données monocristallines
- Eisenmann et al. [Eis86], ont identifié un nouveau composé ternaire $\text{Al}_{16}\text{Ba}_8\text{Ge}_{30}$ qui fond d'une manière congruente à 1244 K et répertorié dans la compilation de Pearson par Villards et Calvert [Vil91], ce composé à la structure cubique simple et défini par le prototype $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$. Cette structure appartient au groupe d'espace $Pm\bar{3}n$, ce qui correspond au symbole de Pearson $cP54$. Ce composé n'a pas été pris en considération dans les deux représentations de la littérature [Kut89, Sch90].

IV.7.5. Détails du calcul

Tous nos calculs de DFT sur les composés ternaires sont exécutés moyennant un calcul ab-initio implémentée dans le code VASP. Pour les fonctionnelles d'échange et de corrélation nous avons adopté la GGA-PBE (Approximation du gradient généralisé) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

IV.7.6. Résultats et discussion

Nous avons sélectionné pour les calculs six composés des huit composés du système qui sont : BaAlGe, α -Al₂BaGe₂, β -Al₂BaGe₂, Al₂Ba₃Ge₂, Al₃Ba₁₀Ge₇, Al₄Ba₁₀Ge₁₄. Nous avons commencé notre travail par l'étude de convergence des deux paramètres utilisés dans les fichiers d'entrée du code VASP. Le premier paramètre concernant le nombre de points de maillage utilisés dans la première zone de Brillouin dans le fichier K-POINTS pour vérifier le nombre minimal de point k dans la première zone de Brillouin à partir duquel une convergence en énergie est assurée. On a utilisé la méthode Auto pour toutes les structures qui sont non uniformes. Le second paramètre est l'énergie de coupure $E_{\text{cut-off}}$ dans le fichier INCAR. Ces calculs ont été effectués à pression nulle et à T=0 K. Nous avons étudié la stabilité structurale du composé défini Al₂BaGe₂ dans les deux structures : orthorhombique et tétragonale.

Les énergies des composés étudiées ont été minimisées afin de déterminer les paramètres de mailles des six composés qui sont regroupés dans le tableau IV.18.

Tableau IV.18: Données cristallographiques et paramètres, de mailles relatives aux composés ternaires du système Al-Ba-Ge comparées aux paramètres calculées récemment par le premier principe.

Phase	Symbole de Pearson et prototype	Groupe d'espace	Paramètres de mailles (nm)			Références
			a	b	c	
BaAlGe	<i>hP3</i> (AlB ₂)	$P\bar{6}m2$ (187)	0.43491	0.43491	0.51361	[Wen07]
			0.43534	0.43534	0.51487	Ce travail
BaAl _{1.4} Ge _{0.6}	<i>hP3</i>	$P6/mmm$ (191)	0.44351	0.44351	0.51487	[Wen07]
Al ₂ Ba ₃ Ge ₂	<i>oI14</i> (Al ₂ Ca ₃ Ge ₂)	Immm (71)	0.4341	1.9822	0.5091	[Wid76]
			0.43333	1.9968	0.51076	Ce travail
α -Al ₂ BaGe ₂	<i>oP20</i> (BaCu ₂ S ₂)	Pnma (62)	0.43184	1.0262	1.10667	[Leo03]
			0.42927	1.01939	1.09872	Ce travail
β -Al ₂ BaGe ₂	<i>tI10</i> (Al ₂ CeGa ₂)	$I4/mmm$ (139)	0.4185	0.4185	1.34531	[Leo03]
			0.4267	0.4267	1.35951	Ce travail
Al ₃ Ba ₁₀ Ge ₇	<i>hP40</i> (Al ₃ Ba ₁₀ Ge ₇)	$P6_3/mcm$ (193)	0.9749	0.9749	1.6471	[Wid77]
			0.9865	0.9865	1.659	Ce travail
Al ₄ Ba ₁₀ Ge ₁₄	<i>mS56</i>	$C2/m$ (12)	1.03154	0.85984	1.84786	[Wen07]

			$\beta=103.23$			
Al₁₆Ba₈Ge₃₀	<i>cP54(K4Si23)</i>	Pm $\bar{3}$ (223)	1.0835	1.0835	1.0835	[Eis86]
Al₄Ba₇Ge₉	<i>oF80</i>	Fmm2 (42)	1.03275	2.5592	8.6214	[Wen07]

Afin d'étudier la stabilité des différentes phases dans le système Ba-AL-Ge, nous calculons d'abord leurs enthalpies de formation. Pour les phases intermétalliques ternaires rapportées dans les deux références [Kut89, Sch90]. Les informations cristallographiques utilisées comme entrées pour les calculs.

L'enthalpie de formation a été calculée selon l'équation suivante :

$$\Delta_f H^{Al_xBa_yGe_{1-x-y}} = E^{Al_xBa_yGe_{1-x-y}} - [xE_{Al}^{Fcc} + yE_{Ba}^{Bcc} + (1-x-y)E_{Ge}^{Dia}]$$

où E_{Al}^{Fcc} , E_{Ba}^{Bcc} et E_{Ge}^{Dia} sont les énergies des éléments purs dans la phase la plus stable à 0 K et $E^{Al_xBa_yGe_{1-x-y}}$ correspond à l'énergie totale du composé intermétallique à 0 K. Les énergies des structures sont normalisées par le nombre d'atomes dans leur cellule unitaire respective. Les enthalpies de formation des composés ternaires du système Al-Ba-Ge calculées sont rassemblées dans le tableau IV.19.

Tableau IV.19: Les enthalpies de formation des composés ternaires calculées par l'approximation GGA proposée dans le système Ba-Al-Ge (les composés existants sur le diagramme sont notés en gras).

Composé	Symbole de Pearson	$\Delta_f H, (kJ/mol)$
AlBaGe	<i>hP3</i>	-47.3030
Al₂BaGe₂	<i>oP20</i>	-21.6346
Al₂BaGe₂	<i>tI10</i>	-20.7944
Al₃Ba₁₀Ge₇	<i>hP40</i>	-83.8122
Al₂Ba₃Ge₂	<i>oI14</i>	-61.439547
Al ₂ Ba ₅ Ge ₇	<i>mS56</i>	-73.558209

Nos résultats des enthalpies de formation des composés ternaires peuvent être utilisés, dans un proche avenir, pour la modélisation numérique du diagramme ternaire Ba-Al-Ge. Nous n'avons pas trouvé de résultats thermodynamique publié concernant ce ternaire.

Selon l'étude des propriétés du composé BaAl₂Ge₂ mené par Leoni et al., ils ont montré que cette phase est dimorphique de prototype Al₂CeGa₂ à haute température et de prototype BaCu₂S₂ à basse température [Leo03]. Nous avons mené une étude de stabilité concernant la phase dans les deux formes. Selon nos calculs par le premier principe la structure du composé Al₂BaGe₂ la plus stable est celle du réseau orthorhombique ce qui est en accord avec les données

expérimentales mené par Leoni et al. [Leo03]. Les tracés des courbes de l'énergie E en fonction du volume V pour la transformation allotropique sont illustrés sur la figure IV.29.

Nous n'avons pas trouvé d'informations cristallographiques (paramètres de maille, sites de symétrie ponctuelle) concernant les deux composés $\text{Al}_3\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7$ (*cF8*) et $\text{Al}_2\text{Ba}_3\text{Ge}_2$ (*hR18*).

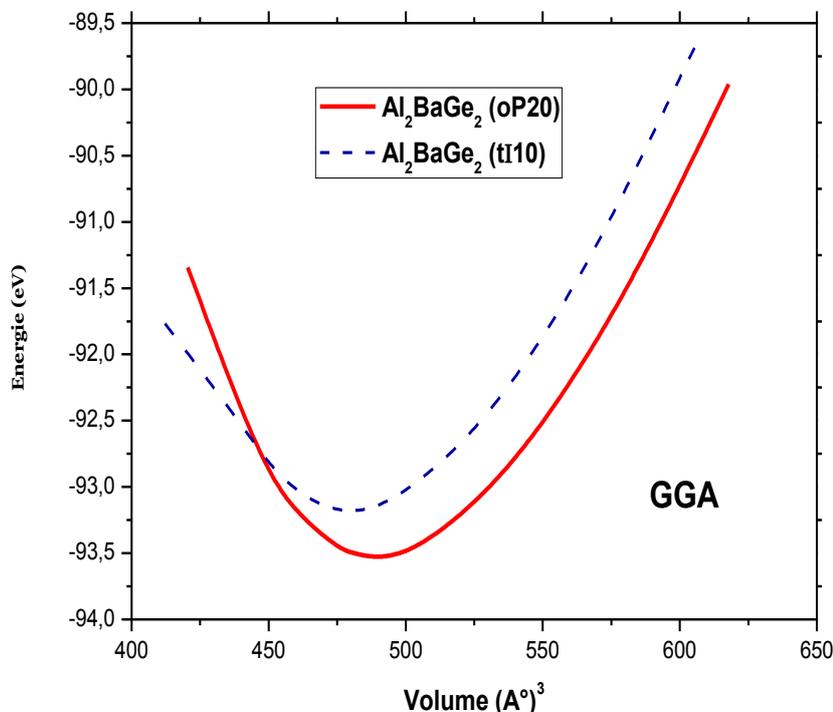


Figure IV.29: Variation de l'énergie totale du composé Al_2BaGe_2 dans les deux structures orthorhombique et tétragonale en fonction du volume de la maille

Le tableau montre que les enthalpies de formation sont négatives des cinq phases existant sur les deux diagrammes évalué par Kutsenok et Schmid Fetzer, ces valeurs démontrent que ces phases sont stables sur le plan énergétique [Kut89, Sch90]. Dans le présent travail, nous proposons trois nouvelles phases pouvant appartenir au système Al-Ba-Ge, basés sur des études cristallographiques de [Eis86, Wen07] et basées sur des systèmes chimiquement analogues comme le système Al-Si-Sr. Nous notons une enthalpie de formation du composé $\text{Al}_2\text{Ba}_5\text{Ge}_7$ très négative, ce qui signifie que, à basse température, ce composé est très susceptible d'être présent dans le diagramme de phase et doit donc appartenir à l'état fondamental du système. En plus l'existence du composé $\text{Al}_{16}\text{Ba}_8\text{Ge}_{30}$ qui fond d'une manière congruente à 1244 K créé un problème et va perturber la disposition des lignes monovariantes jusqu'à 20 at.% Ba dans le ternaire.

Le diagramme de phases du système binaire Ba-Ge compilé par Massalski [Mas90] contient quatre composés définis avec un seul qui fond de manière congruente et l'évaluation

du diagramme de phases ternaire Al-Ba-Ge a été basé sur les diagrammes de phases compilé par Massalski. Dernièrement [Car04, Car05, Pan08] en étudiant le système Ba-Ge expérimentalement, ils ont modifié le diagramme binaire d'une manière radicale. Dans l'étude de [Pan08] ils ont signalé l'existence de trois fusions congruentes avec l'apparition de quelque composé ternaires détectés par [Eis86, Wen07], cela va changer l'allure du ternaire également.

La figure IV.30 représente les positions de différentes phases existantes sur le diagramme ternaire du système Ba-Al-Ge.

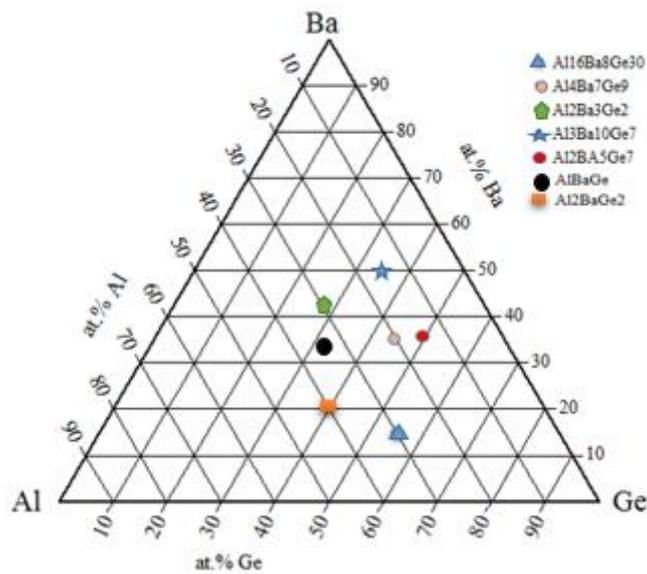


Figure IV.30: Différents composés existant dans le système ternaire Ba-Al-Ge.

Dans l'optimisation actuelle les évaluations des deux systèmes binaires limitrophes Al-Ba et Ba-Ge ont été mené par Benhafid et al. [Ben19]. L'optimisation par l'approche CALPHAD et les études menées par [Car04, Car05, Pan08] vont donner une nouvelle section isotherme. La figure IV.31 montre le rabattement des trois diagrammes binaires limitrophes sur le triangle des compositions.

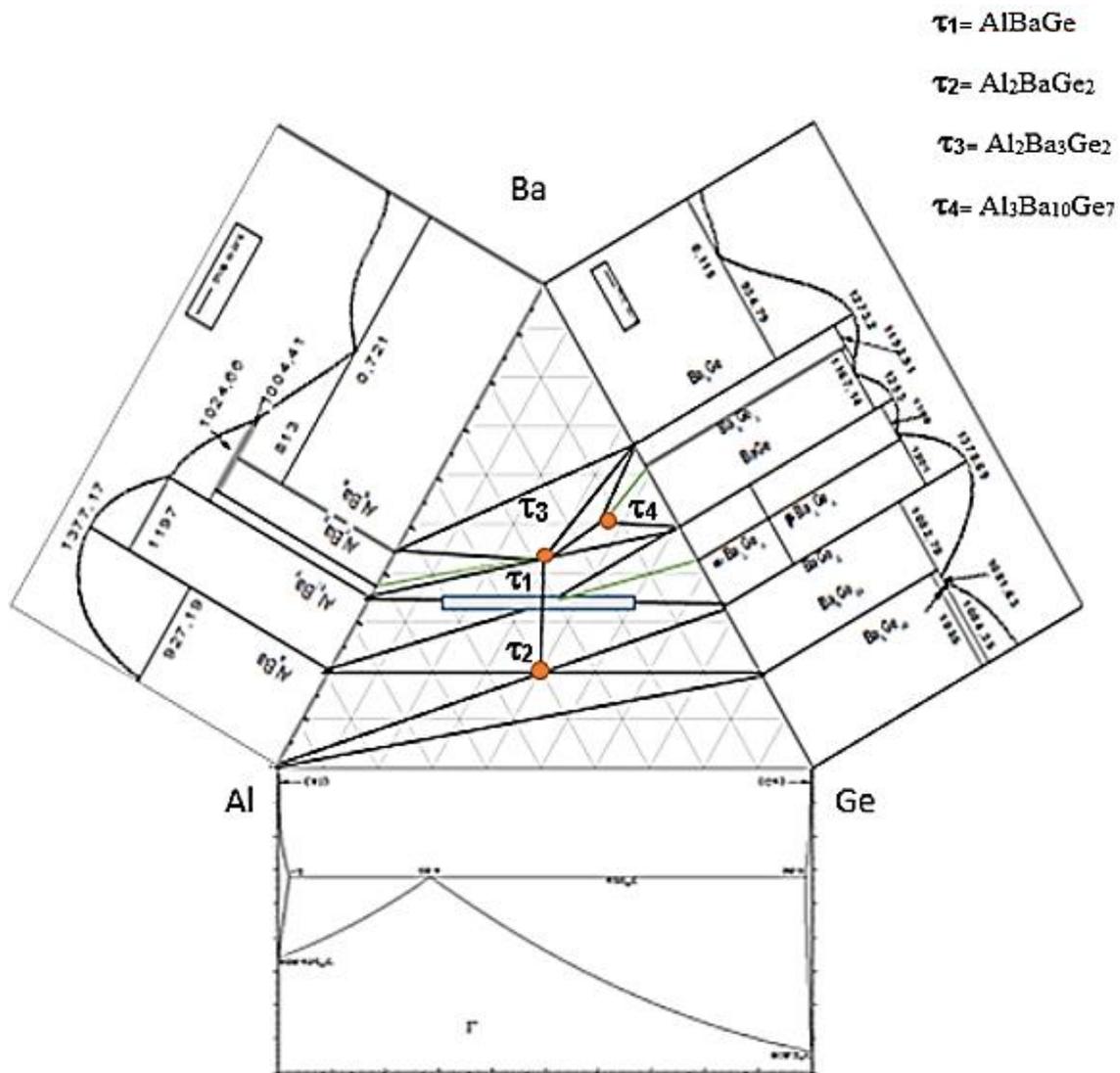


Figure IV.31: Le rabattement des trois diagrammes limitrophes en tenant compte des trois nouveaux composés binaires

IV.7.6.1. Evolution des lignes monovariantes ternaires découlant des binaires limitrophes.

La présentation des lignes monovariantes facilite l'étude du système ternaire. Ces lignes découlent des binaires à partir des liquidus comme le montre la figure IV.31 et se prolongent dans le système ternaire. Lorsque trois courbes monovariantes se rejoignent, elles donnent naissance à une transformation invariante ternaire. Une représentation d'une construction des lignes monovariantes ternaire est illustrée sur la figure IV.32.

des phases ternaires et les coordonnées des réactions invariantes et celle des eutectiques quasi-binaires.

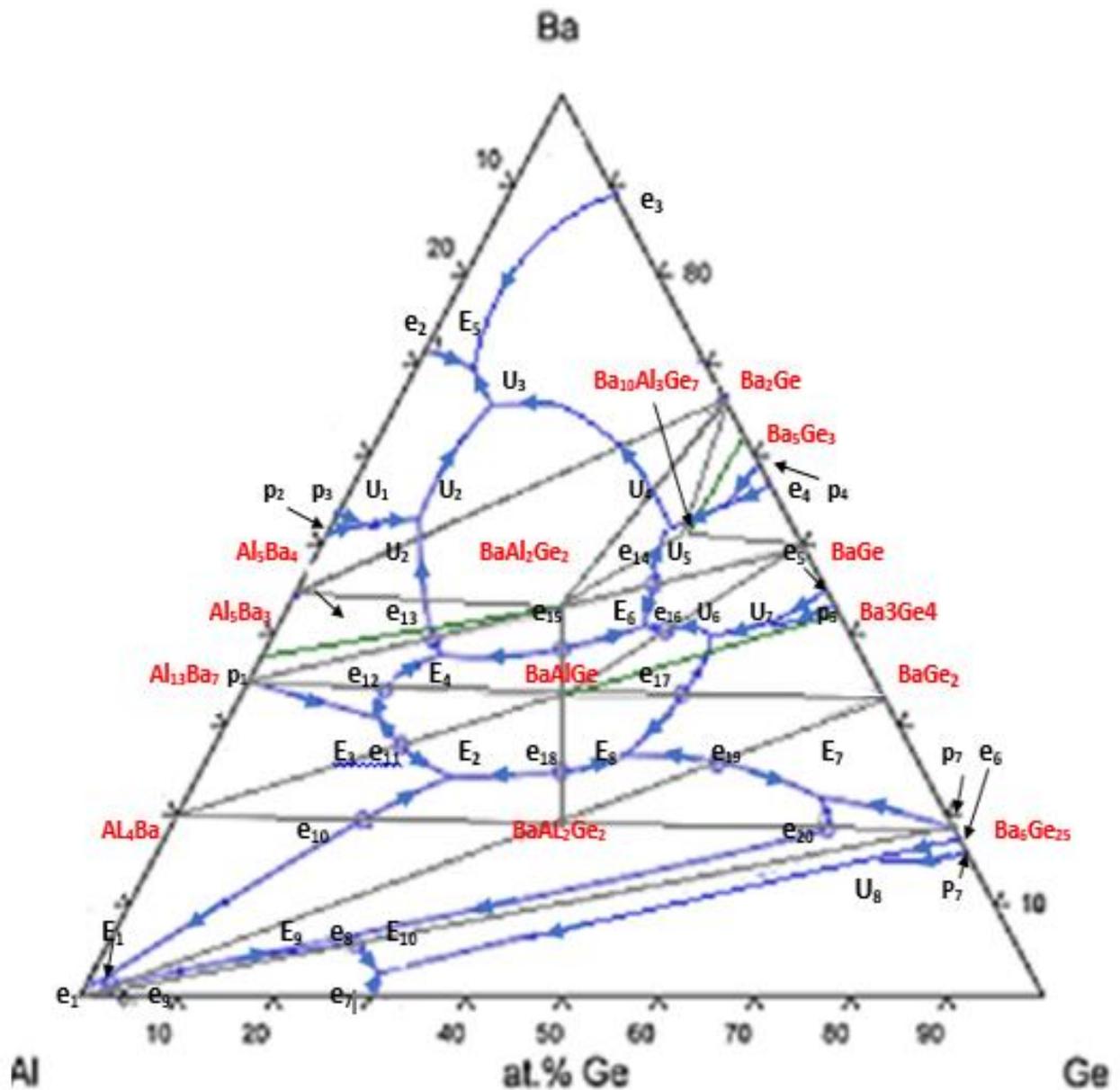


Figure IV.33: Projection du liquidus du système ternaire Ba-Al-Ge

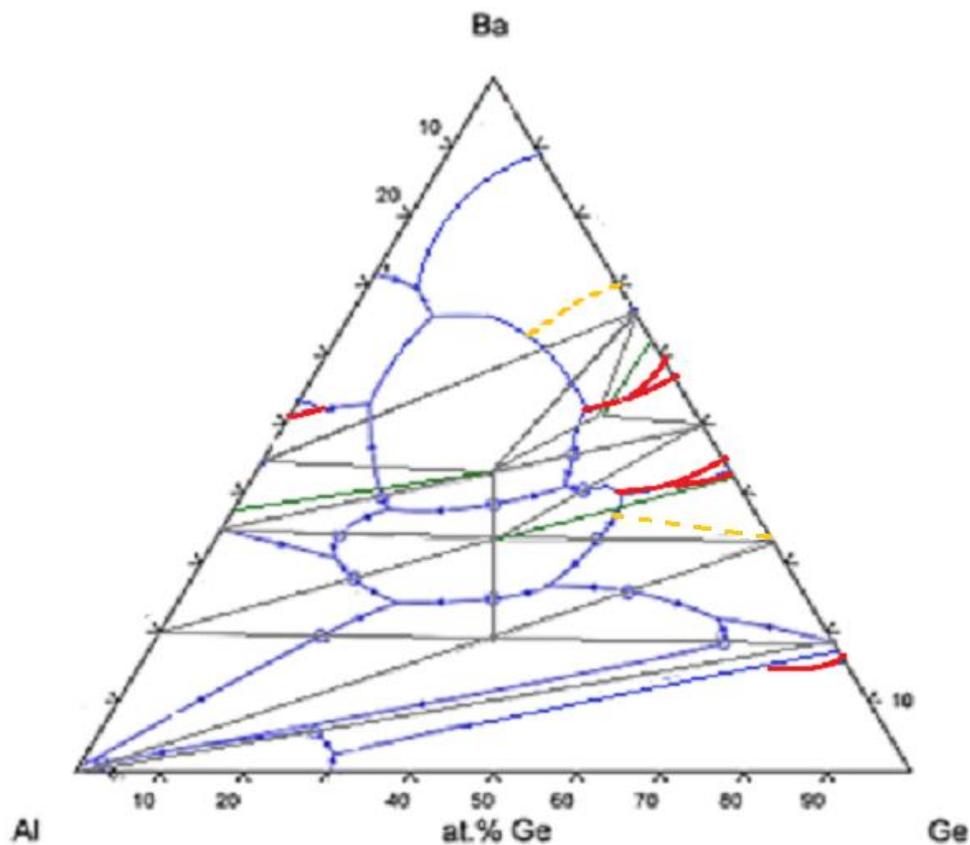


Figure IV.34: Comparaison entre notre tracé de la projection du liquidus et celui expérimental [Kut89]

IV.8. Conclusion

La particularité de ce ternaire est la présence d'un nombre important de composés, ce qui est très rare dans l'étude des diagrammes de phases ternaires. Bien que des exemples similaires soient connus tel que le système Al-Si-Sr étudié dernièrement par Garay-Tapia et al. par la méthode du premier principe [Gar12].

La détermination des composés ternaires expérimentalement (technique d'analyse thermique) est très adaptée lorsque les composés ternaires réagissent avec la phase liquide (congruente).

En contrepartie, les réactions solide-solide mettant en jeu des composés ternaires sont difficiles à détecter par les méthodes d'analyse thermiques.

La détermination des composés non-congruents nécessitent un calcul thermodynamique avec l'étude de la stabilité ou le recours à la diffraction des rayons X. Encore que, ceci s'avère difficile à cause de l'interférence des composés entre eux notamment lorsqu'ils sont proches en composition.



Conclusion générale



Conclusion générale

Ce travail est une étude thermodynamique d'alliages métalliques binaires et ternaires, solides et liquides, effectuée moyennant des modélisations thermodynamiques d'une part et l'établissement de diagrammes de phases de trois systèmes binaires : Al-Ba et Ba-Ge et Ca-Ga et le système ternaire Ba-Al-Ge d'autre part. L'étude exige la connaissance de données thermodynamiques des métaux purs et des différentes phases que peut comprendre chacun des systèmes précédents. Les diagrammes de phases expérimentaux, même incomplets sont d'une grande importance afin de bien mener la modélisation des phases et l'établissement des diagrammes. Concernant les métaux purs leurs données sont tirées de la compilation de SGTE (Scientific Groupe Thermodata Europ) de Dinsdale [Din91] alors que les diagrammes de phases sont souvent disponibles dans la compilation de Massalski [Mas90].

Pour les expérimentales phases polyconstituées les grandeurs thermodynamiques, nécessaires pour toute modélisation, sont très rares et la littérature ne dispose que de valeurs très limitées. Afin de remédier à cela nous avons calculé ces grandeurs théoriquement en utilisant des calculs ab-initio. Les résultats ont été exploités afin d'appliquer l'approche CALPHAD qui consiste à chercher les équilibres entre phases à toutes les températures et à toutes les compositions et d'aboutir aux diagrammes de phases après avoir effectué la modélisation thermodynamique de toutes les phases étendue (liquides et phases primaires et intermédiaires si elles existent). Dans notre cas l'enthalpie libre des liquides est développée selon les polynômes de Redlich-Kister. Les coefficients affectés à chaque polynôme comportent une partie enthalpique et une partie entropique déterminées en résolvant un système surdéterminé d'équations construites à l'aide des différentes données expérimentales dont on dispose. A chaque donnée est effectué un facteur poids reflétant la crédibilité de cette donnée thermodynamique. Le système surdéterminé est résolu selon la méthode des moindres carrées. Un fois comme toutes les enthalpies libres de Gibbs de toutes les phases d'un système grâce au logiciel BATNABIN le diagramme de phases est tracé en utilisant la méthode des tangentes communes implémentée dans le logiciel de traçage PANDAT utilisé. Cette méthode est une conséquence de la loi de Gibbs qui stipule l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans toutes les phases en équilibre à une température donnée.

Pour chacun des systèmes binaires visés par l'étude, les trois logiciels VASP, BATNABIN et PANDAT ont été utilisés :

- A l'aide de VASP, les enthalpies de formation des composés : Al_4Ba , $\text{Al}_{13}\text{Ba}_7$, Al_5Ba_3 , Al_5Ba_4 , Ba_2Ge , Ba_5Ge_3 , BaGe , $\beta\text{-Ba}_3\text{Ge}_4$ et BaGe_2 ont été déterminées.
- Le logiciel BATNABIN a permis une modélisation de la phase liquide et la détermination des coefficients ajustables des enthalpies libre d'excès des trois systèmes binaires : Al-Ba, Ba-Ge et Ca-Ga.
- Les expressions des enthalpies libres de Gibbs de toutes les phases des trois systèmes binaires optimisés ont été exploitées et ont permis l'établissement des trois diagrammes de phases. Ces trois diagrammes sont en accord avec les diagrammes expérimentaux répertoriés dans la littérature est en harmonie avec l'ensemble des grandeurs thermodynamiques calculées.

Les deux systèmes binaires Ba-Al et Ba-Ge étudiés par [Ben19] et auxquels on a apporté des modifications majeurs par rapport à ceux existants auparavant constituent deux binaires limitrophes du ternaire Al-Ba-Ge en plus du binaire Al-Ge bien connu thermodynamiquement et qui présente un simple eutectique à 28.4 at.% Ge et à 693 K sans aucun composé défini. Cela nous a poussé à approcher le ternaire Al-Ba-Ge étudié en 1990 par Schmid-Fetzer à 673 K [Sch90] et qui comporte les quatre composés définis: AlBaGe , Al_2BaGe_2 , $\text{Al}_3\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7$, $\text{Al}_2\text{Ba}_3\text{Ge}_2$.

Notre contribution à l'étude de ce système comporte :

- Le traçage de la coupe isotherme à 673 K avec les modifications qui s'imposent
- La prévision du schéma de projection du liquidus Al-Ba-Ge.
- Le calcul, en utilisant le code VASP, des enthalpies de formation des quatre composés défini.
- Etude de la stabilité du composé Al_2BaGe_2 en lui attribuant la structure oP20 à 0 K.

Ces résultats serviront dans un avenir proche à une éventuelle modélisation thermodynamique du système ternaire Al-Ba-Ge.



Références bibliographiques



Références bibliographiques

- [Alb34] E. Alberti, Investigation of the Aluminum-Barium System, *Z. Metallkd.*, 1934, **26**, p 6-9.
- [And35] K.R. Andress and E. Alberti, X-Ray Investigation of Aluminum-Barium Alloys, *Z. Metallkd.*, 1935, **27**, p 126-128.
- [And66] V.G. Andrianov, K.A. Bolshakov, E.B.Sokolov, A.V.Chirkin and P.I. Fedorov, Thermal Analysis of the Melting Diagram of the Germanium-Barium System, *Russ. Inorg. Mater.* (Engl. Transl.), 1966, **2**, p 1784-1786.
- [Ash02] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Physique des solides*, Traduit par F. Biet et H. Kachkachi, *EDP Sciences*, 2002.
- [Ayd10] U. Aydemir, L. Akselrud, W. Carrillo-Cabrera, C. Candolfi, N. Oeschler, M. Baitinger, F. Steglich and Y. Grin, BaGe₅: A New Type of Intermetallic Clathrate. *J. AM. CHEM. SOC.*, 2010, **132**, p10984-10985.
- [Azz17] H. Azza, N. Selhaoui, and K. Achgar, Thermodynamic description of the aluminum-barium phase diagram, *Eur. Phys.*, 2017, **226**, p 1143–1150.
- [Bao16] X. Bao, L. Liu, Yurong Jiang, Yun Jiang, C. Mao, X. Li and L. Zhang, Thermodynamic Assessment of the Al-Ba System, *J. Phase Equilib. Diff.*, 2016.
- [Bel05] A. Belgacem-Bouzida, Y. Djaballah and M. Notin, *J. Alloy. Compd.*, 2005, **397**, p 155-160.
- [Ben19] R. Benhafid, A. Belgacem Bouzida, Y. Djaballah, A. Candan. A. Iyigör, G.Uğur, Thermodynamic Modeling of the Al-Ba and Ba-Ge Systems Supported by First-Principles Calculations, *J. Phase Equilib. Diff.*, 2019, **40**, p 195-205.
- [Bén84] J. Bénard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, *Métallurgie générale* ,2^{ème} édition, *Masson*, 1984.
- [Ble87] M. Blander and A.D. Pelton : *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, **51**, p 85-95.
- [Blo28] F. Bloch, Uber die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern, *Z. Phys.* 1928, **52**, p 555-600.

- [Blö94] P.E. Blöchl, Projector Augmented-Wave Method, *Phys. Rev. B*, 1994, **50**(24), p 17953-17979.
- [Bon60] E. Bonnier and R. Gaboz, *Cr. Acad. Sc. Paris*, 1960, **248**, p 527.
- [Bor27] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 1927, **87**, p 457.
- [Bra35] W.L. Bragg and E.J. Williams, *Proc. Roy. Soc. London*, 1935, p 540-566.
- [Bru66] G. Bruzzone, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, 1966, **24**, p 113-132.
- [Bru75] G. Bruzzone and F. Merlo, The Strontium-Aluminum and Barium-Aluminum Systems, *J. Less- Common Metals*, 1975, **39**, p 1-6.
- [Bru78] G. Bruzzone, E. Franceschi and F. Merlo, *J. Less-Common Met.*, 1978, **60**, p 59-63.
- [Bru89] G. Bruzzone, M.L. Fornasini and F. Merlo, *J. Less-Common Met.*, 1989, **154**, p 67-77.
- [Bur74] B.P. Burylev, A.V. Vakhobov and T.D. Dzhuraev, Thermodynamic Activities of the components in Aluminum-Barium and Aluminum-Strontium Alloys, *Russ. J. Phys. Chem.*, 1974, vol. **48** (6), p 809-811.
- [Car00] W. Carrillo-Cabrera, J. Curda, H.G. von Schnering, S. Paschen and Yu. Grin, Crystal structure of hexabarium pentacosagermanide, Ba_6Ge_{25} , *Z. Kristallogr.*, NCS, 2000, **215**, p 207-208.
- [Car04] W. Carrillo-Cabrera, S. Budnyk, Y. Prots and Y. Grin, Ba_8Ge_{43} revised: a $2a' \times 2a' \times 2a'$ Superstructure of the Clathrate-I type with Full Vacancy Ordering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004, **630**, p 2267–2276.
- [Car05] W. Carrillo-Cabrera, H. Borrmann, S. Paschen, M. Baenitz, F. Steglich and Y. Grin, Ba_6Ge_{25} : Low-temperature Ge-Ge bond breaking during temperature-induced structure transformation, *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**, p 715-728.
- [Cep80] D.M. Ceperley and B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, 1980, **45**, p 566.
- [Cha00] P. Chartrand and A.D. Pelton, On the choice of geometric thermodynamic models, *Journal of Phase Equilibria*, 2000, **21**(2), p 141-147.
- [Cha01] P. Chartrand and A.D. Pelton, The Modified Quasi-Chemical Model: Part II. Multicomponent Solutions, *Metall. Mater. Trans. A*, 2001, **32A**, p 1361-1383.

- [Che02] S.L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y.A. Chang, X.Y. Yan, F.Y. Xie, R. Schmid-Fetzer and W.A. Oates, The PANDAT-A Software Package and Its Applications, *CALPHAD*, 2002, **26(2)**, p 175-188.
- [Cot55] A.H. Cottrell, Theoretical Structural Metallurgy, *Edward Arnold (Publishers) LTD*, London, Second Edition, 1955.
- [Col67] C. Colinet, D.E.S, *Université de Grenoble*, France, 1967.
- [Col03] C. Colinet, ab-initio Calculation of Enthalpies of Formation of Intermetallic Compounds and Enthalpies of Mixing of Solid Solutions, *Intermetallics*, 2003, **11(11-12)**, p 1095-1102.
- [Cor86] G. Cordier, H. Schafer and M. Stelter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1986, **539**, p 33-38.
- [Das57] D.K. Das and D.T. Pitman, Préparation and diffraction data of Al-Ba Alloys, *Transactions of the American institute of mining, Metallurgical and petroleum engineers (transactions aime)*, 1957, **209**, p 1175.
- [Din91] A.T. Dinsdale, SGTE Data for Pure Element, *Calphad*, 1991, **15(4)**, p 317 -425.
- [Dir30] P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1930, **26**, p 376-385.
- [Dja05] Y. Djaballah, Modélisation des Solutions Liquides et Solides Non Stœchiométriques des Alliages Binaires et Ternaires, *Thèse de Doctorat, Université Batna 1*, Algérie, 2005.
- [Dja80] B. Djamshidi, *Thèse de Doctorat, Université Nancy 1*, France, 1980.
- [Eis86] B. Eisenmann, H. Schafer and Zagler, *journal of the Less-Common Metals*, 1986, **118**, p 43-55.
- [Ell81] R.P. Elliott and F.A. Shunk, The Al-Ba (Aluminum-Barium) System, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1981, **2(3)**, p 351-353.
- [Esl79a] H. Eslami, J. Franceschi, M. Gambino, J.P. Bros, *Z. Naturforsch*, 1979, **34(7)**, p 810-817.
- [Esl79b] H. Eslami, Y.M. Muggianu, M. Gambino, J.P. Bros, *J. Less-Common Met.*, 1979, **64(1)**, p 31-44.
- [Eve77] J. Evers, G. Oehlinger and A. Weiss, *Z. Naturforsch. B, Anorg. Chem., Organ. Chem.*, 1977, **B32**, p 1352-1353.

- [Fer27] E. Fermi, Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 1927, **6**, p 602-607.
- [Fer28] E. Fermi, A statical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements *Z. Phys.*, 1928, **48**, p 73-79(translation english mars/1975).
- [Fer08] R. Ferro and A. Saccone, Intermetallic chemistry, *Pergamon publications*, first édition, 2008.
- [Fla52] E.M. Flanigen, M.Sc. Thesis, Syracuse University, Syracuse, NY, 1952
- [Foc30] V. Fock, *Z. Phys.*, 1930, **62**, p 795.
- [For75a] M. L. Fornasini and G. Bruzzone, The crystal structure of the Ba₇Al₁₃ phase, *J. Less-Common Metals*, 1975, **40**, p 335 -340.
- [For75b] M. L. Fornasini, The crystal structure of the Ba₄Al₅, *Acta Crystallogr.*, 1975, **B31**, p2551-2552.
- [For86] M.L. Fornasini and M. Pani, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 1986, **42**, p 394-396.
- [For88] M. L. Fornasini, Ba₃Al₅, a Simple Atomic Arrangement Also Present in More Complex Structures, *Acta Cryst.*, 1988, **C44**, p 1355-1357.
- [For89] M.L. Fornasini and F. Merlo, *Z. Kristallogr.* 1989, **187**, p 111-115.
- [Fow39] R.H. Fowler and E.A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, *Cambridge University Press, Cambridge*, 1939.
- [Fuk00] H. Fukuoka, K. Iwai, S. Yamanaka, H. Abe, K. Yoza and L. Haming, preparation and structure of a new Germanium Clathrate, Ba₂₄Ge₁₀₀, *J. Solid State Chem.*, 2000, **151**, p 117-121.
- [Gar12] A.M. Garay-Tapia, A.H. Romero, G. Trapaga, R. Arroyave, First-principles investigation of the Al-Si-Sr ternary system: Ground state determination and mechanical properties, *Intermetallics*, 2012, **21**, p 31-44.
- [Ghe17] T. Ghellab, Etude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques des hydrures complexes MXH₄ tels que (M=Na, Li et X=B, Al), *Thèse de Doctorat, Université de Batna 1, Algérie*, 2017.
- [Gla62] V.M. Glazov, T.-J. Chien, C.Y. Liu, *Zh. Neorg. Khim*, 1962, **7**, p 574-581; *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1962, **7**, p 293-296.

- [Gug35] E.A. Guggenheim, *Proc. Roy. Soc.*, 1935, **148A**, p 304.
- [Gui64] L. Guillet, “Diagramme de Phases en Métallurgie”, *Edition Masson & Cie*, 1964.
- [Hah05] T. Hahn, International Tables for Crystallography, volume A: Space-Group Symmetry, 5^{ème} edition 2002, corrected 2005, International Union of Crystallography 2005.
- [Har28] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I. theory and methods. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1928, **24(1)**, p 89-110.
- [Her03] J. Hertz, Diagrammes d'équilibre, Alliages ternaires et multiconstitués, *Technique de l'ingénieur*, M 4 105, 2003.
- [Her99] J. Hertz, Diagrammes d'équilibre, Alliages Binaires, *Technique de l'ingénieur*, M70, Edition 1999.
- [Hil29] J.H. Hildebrand, *J. Ame. Chem. Soc.*, 1929, **51**, p 66-80.
- [Hil70] M. Hillert and L. I. Steffansson, *Acta Chem. Scand.*, 1970, **24**, p 3618.
- [Hil77] M. Hillert and M. Waldenstrom, *CALPHAD*, 1977, **1**, p 97.
- [Hil78] M. Hillert and M. Jarl, *CALPHAD*, 1978, **2**, p 227.
- [Hil80] M. Hillert, *CALPHAD*, 1980, **4**, p 1.
- [Hir56] R.G. Hirst, A.J. King and F.A. Kanda, The Barium-Strontium Equilibrium System. *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, p 302-304.
- [Hoh64] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. A*, 1964, **136** (3), p B864-B871.
- [Iba09] H. Ibach and H. Luth, Solid state physics, 4^{ème} édition, *springer*, 2009.
- [Iid53] M. Iida, System Al-Ba, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, 1953, **17**, p 632-634.
- [Itk93] V.P. Itkin and C.B. Alcock, The Al-Ba (Aluminum-Barium) System, *J. Phase Equilib.*, 1993, **14(4)**, p 518-524.
- [Kap04] G. Kaptay, A new equation for the temperature dependence of the excess Gibbs energy of solution phases, *Calphad*, 2004, **28(2)**, p 115-124.
- [Kap08a] G. Kaptay, A Calphad-compatible method to calculate liquid/liquid interfacial energies in immiscible metallic systems, *Calphad*, 2008, **32(2)**, p 338-352.

- [Kap08b]** G. Kaptay, Anified model for the cohesive enthalpy, critical temperature, surface tension and volume thermal expansion coefficient of liquid metals of bcc, fcc and hcp crystals. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, **495(1)**, p 19-26.
- [Kau70]** L. Kaufman, H. Bernstein, Computer Calculation of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Metals, *Academic Press*, 1970.
- [Kit72]** C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide, *Dunod université*, 1972.
- [Koh65]** W. Kohn and L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, 1965, **140**, p 1133-1138.
- [Köh60]** F. Köhler, *Monatsh. Chem*, 1960, **91**, p738.
- [Kre96a]** G. Kresse and J. Furthmuller, Efficiency of Ab Initio Total-Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using A Plane-wave Basis Set, *Comput. Mater. Sci.*, 1996, **6(1)**, p 15-50.
- [Kre96b]** G. Kresse and J. Furthmuller, Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-wave Basis Set, *Phys. Rev. B*, 1996, **54(16)**, p 11169-11186.
- [Kre99]** G. Kresse and D. Joubert, From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method, *Phys. Rev. B*, 1999, **59(3)**, p 1758-1775.
- [Kre12]** G. Kresse, M. Marsman and J. Furthmuller, VASP the Guide, University of Vienna, Vienna/ Austria, 2012.
- [Kro26]** W. Kroll, *Metall. Und Erz*, 1926, **23**, p 682-684.
- [Kul67]** S.I. Kulichkina and B.P. Nikonov, Vapour Pressure and Heat of Formation of BaAl₄, *Russ. J. Phys. Chem.*, 1967, **41** (9), p 1167-1169.
- [Kut87]** N.L. Kutsenok and T.I. Yanson, Isothermal section of the systems Al-Sr-Ge and Al-Ba-Ge at 673 K, Russian metallurgy, Tranlated from *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally*, 1987, **2**, p 212-215.
- [Kut89]** K.L. Kutsenok, I.H.Ganiev, and A.B. Vakhobov, Liquidus Surface of the Ba-Al-Ge System, *Russ., Metall.*, 1989, **6**, p 192-194.
- [Leo03]** S. Leoni, W. Carrillo-Cabrera, W. Schnelle and Y. Grin, BaAl₂Ge₂: Synthesis, Cristal Structure, Magnetic and Electronic Propperties, Chemical Bonding and

- Atomistic Model of the $\alpha \rightarrow \beta$ Phase Transition, *Solid State Sciences*, 2003, **5**(1), p 139-148.
- [Li13] X. Li, K. Cheng, X. Yuan, D. Zhao, J. Xin, W. Wang, C. Zhang, Y. Du, *CALPHAD*, 2013, **43**, p 52-60.
- [Mar95] M. Margules, Sitzumber. Akad. Wis. *Wien-Mathem. Naturw. R1*, 1895, 104.
- [Mas86] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennet, and H. Baker, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM, *Metals Park, Ohio*, 1986, **1**.
- [Mas90] T.B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd edition, ASM International, *Materials Park, Ohio*, 1990.
- [McA84] A. J. McAlister and J. L. Murray, The Al-Ge (Aluminum-Germanium) System, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1984, **5**(4), p 341-347.
- [Mer86] F. Merlo and M.L. Fornasini, *J. Less-Common Met.*, 1986, **119**, p 45-61.
- [Mie80] A. R. Miedema et P.F. de Châtel et F. R. de Boer, *Phys.*, 1980, **B100**, p 1-28.
- [Min91] Y. Minamino, T. Yamane, H. Araki, T. adachi, Y. Kang, Y. Miyamoto, T. Okamoto, *J. Mater. Sci.* 1991, **26**(20), p 5623-5630.
- [Mis94] B. Mishra, J.J. Moore, *Metall. Mater. Trans.*, 1994, **B25**, p 151-154.
- [Mof83] W. G. Moffat, *Binary Phase Diagrams Handbook*, *General Electric Company*, New York, 1983.
- [Mon76] M.J. Monkhurst and D. J. Pack, *Phys. Rev.* 1976, **B13**, p-5188-5192.
- [Mug75] Y.M. Muggianu, M. Gambino, J.P. Bros, *J.Chim. Phys.*, 1975, **22**, p 83.
- [Nep79] V.M. Nepochatov, E.V. Kiseleva and A.A. Bundel, Heats of Formation of Aluminum-Barium Intermetallic Compounds, *Russ. J. Phys. Chem.*, 1979, **53** (4), p 588-589.
- [Nes99] R. Nesper, F. Zurcher, Crystal structure of pentabarium trigermanide, Ba₅Ge₃, *Z. Kristallogr. NCS* (1999), **214**, p 22.
- [Not82] M. Notin, B. Djamshidi, J.Cl. Gachon and J. Hertz, Calorimetric Measurement of the Enthalpy of Formation of Some Al-Ba Alloys, *Thermochim. Acta*, 1982, **57**, p 57-66. In French.
- [Oka92] H. Okamoto, *J. Phase Equilib.* 1992, **13**(5), p 571-572.
- [Oka07] H. Okamoto, *J. Phase Equilib. Diff.*, 2007, **28**(3), p 298.
- [Oka09] H. Okamoto, *J. Phase Equilib. Diff.*, 2009.

- [Ott63] H.M. Otte, W.G. Montague and D.O. Welch, X-Ray Diffractometer Determination of the Thermal Expansion Coefficient of Aluminum near Room Temperature. *J. Applied Phys.*, New York, 1963, **34**, p 3149-3150.
- [Pal64] Palatnik LS, Landau AI, Equilibre de phase dans des systèmes à plusieurs composants New York: Holt, Rinehart & Co, AI, 1964..
- [Pan08] M. Pani and A. Palenzona, The phase diagram of the Ba-Ge system, *J. Alloys Comp.*, 2008, **462**, L9-L11.
- [Pel84] A.D. Pelton and M. Blander, Proc. AIME Symp, "On Molten Salts and Slags, Nevada, L. Tahoe, ed., TMS-AIME, Warrendale, PA, 1984, p 281-294.
- [Pel86a] A.D. Pelton and M. Blander, *Met. Trans. B*, **17B**, 1986a, p 805-815.
- [Pel86b] A.D. Pelton and M. Blander, *Computer modelling of phase diagrams*, ed. Bennett, L. H. (TMS, Warrendale), 1986b, p 19.
- [Pel88] A.D. Pelton and M. Blander, *CALPHAD*, **12**, 1988, p 97-108.
- [Pel00] A.D. Pelton, S.A. Degterov, G. Eriksson, C. Robelin and Y. Dessureault, The Modified Quasichemical Model I-Binary Solutions, *Metall. Mater. Trans. B*, 31B, 2000, p 651-659.
- [Pel01a] A.D. Pelton and P. Chartrand, *Metall. Mater. Trans A*, **32A**, 2001a, p 1355-1360.
- [Pel01b] A.D. Pelton, P. Chartrand and G. Eriksson, *Metall. Mater. Trans. A*, **32A**, 2001b, p 1409-1415.
- [Per92] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys.Rev.B*, 1992, **45**, p 13244.
- [Per96] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77(18)**, p 3865-3868.
- [Plo70] Yu.V.Plotnikov, A.V. Vahobov, and V.N.Vigdorovich, Investigation of the Phase Composition of Alloys in the Barium-Aluminum System, *Dokl. Akad. Nauk Tadzhik SSR*, 1970, **13(6)**, p 32-34.
- [Pre71] V.B. Predel, D.W. Stein, *Z. Metallkd.* 1971, **62(6)**, p 499-504.
- [Pri66] A. Prince, Alloy Phase Equilibria, Elsevier publishing, *Library of congress catalog card number 65*, 1966.

- [Pro14]** V.K. Prokofieva and L.M. Pavlova, Phase diagram of the Ge-rich of the Ba-Ge system and characterisation of single-phase BaGe₄, *J. Alloys Comp.*, 2014, **599**, p 228–233.
- [Red99]** B.P. Reddy, R. Bobu, K. Nagarajan, P.R.V. Rao, *Metall. Mater. Trans.*, 1999, **B30**, p 459-464.
- [Red48]** O. Redlich and A.T. Kister, Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions, *Ind. Eng. Chem.*, 1948, **40**, p 341-345.
- [Rie67]** W. Rieger and E. Parthé, Alkaline earth silicides, germanides and stannides with CrB structure type, *Acta Crystallog.*, 1967, **22**, p 919-922.
- [Rou07]** J.J. Rousseau et A. Gibaud, Cristallographie géométrique et radiocristallographie, 3^{ème} édition, *Dunod*, 2007.
- [Sau98]** N. Saunders and A.P. Miodownik, CALPHAD Calculation of Phase Diagrams, A Comprehensive Guide, *Pergamon Materials Series, Pergamon*, 1998.
- [Sch90]** R. Schmid-Fetzer, Ternary alloys, *VCH*, 1990, **3**, p-266.
- [Sch01]** R. Schmid-Fetzer and J. Grobner, *Adv. Eng. Mater.*, 2001, **3**, p 947.
- [Sch26]** E. Schrodinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, *Ann. Phys.*, 1926, **79**, p 489-527.
- [Sla51]** C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method, *Phys. Rev.*, 1951, **81**(3), p 385-390.
- [Sma97]** L. Smart and E. Moore, Introduction à la chimie du solide, cours et exercice corrigés, *Edition Masson*, 1997.
- [Sok70]** E.B. Sokolov, V.M. Glazov, and V.K. Prokof'eva, Structural Chemical Transformations in Melts of Peritectic Systems, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 1970, **6**(3), p 513-515.
- [Som78]** F. Sommer, Influence of associate formation in alloy-melts on the thermodynamic quantities, *Calphad*, 1978, **2**(4), p 319-324.
- [Sri91]** S. Srikanth and K.T. Jacob, Thermodynamics of Aluminum-Barium Alloys, *Metall. Trans.*, 1991, **B22**, p 607-616.
- [Sto39]** H. Stohn, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1939, **241**, p 305-313.

- [Str52] M.E. Straumanis and E.Z. Aka, Lattice Parameters, Coefficients of Thermal Expansion, and Atomic Weights of Purest Silicon and Germanium, *J. Applied Phys.*, New York, 1952, **23(3)**, p 330-334.
- [Sun81] B. Sundman and J. Agren, *Phys. Chem. Solids*, 1981, **42**, p 297.
- [Tho27] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1927, **23**, p 542-548.
- [Too65] G.W. Toop, *Trans. Met. Soc. Aime*, 1965, **233**, p 855.
- [Tur73] K. Turban and H. Schafer, *Z. Naturforsch. B, Anorg. Chem., Organ. Chem.*, 1973, **B28**, p 220-222.
- [Vig72] V.N. Vigdorovich, A.V. Vakhobov and Yu.V. Plotnikov, The Vapour Pressure over Aluminum-Barium Alloys, *Russ. J. Phys. Chem.*, 1972, **46** (6), p 822-824.
- [Vil91] P. Villars and L. D. Calvert, *Pearson Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 1991.
- [Wan07] J.F. Wang, W.X. Yuan, X. Zhao, W.L. Qian, Z.F. Cai, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2007, **321**, p 120-124.
- [Wen07] M. Wendorff and C. Rohr, Ba₅Al₂Ge₇ and Ba₇Al₄Ge₉: Two new intermetallic phases with unusual Al-Ge Anions, *Z. Naturforsch.* 2007, **62B**, p 1059-1070.
- [Wes82] D. R. F. West, *Ternary equilibrium diagrams. Chapman and Hall*, 1982.
- [Wid76] A. Widera, B. Eisenmann, H. Schäfer and K. Turban, Preparation and Crystal Structure of Ca₃Al₂Ge₂, Sr₃ Al₂Ge₂ and Ba₃Al₂Ge₂, *Zeitschrift Fure Naturforschung, Teil B, Anorganische Chemie, Organische Chemie*, 1976, **31B**, p 1592-1595.
- [Wid77] A. Widera, H. Schafer, Preparation and Crystal Structure of Al₁₀Ba₃Ge₇, *Zeitschrift Fure Naturforschung, Teil B, Anorganische Chemie, Organische Chemie*, 1977, **32B**, p 619-624.
- [Wil66] T.C. Wilder, *Trans. Metall. AIME*, 1966, **1**, p 88-94.
- [Zür98] F. Zürcher and R. Nesper, Polymerization of Zintl Anions in the Solid and Bond Stretching Isomerism, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1998), **37(23)**, p 3314-3318.



Annexe



Annexe

Base de données des systèmes étudiés

-----\$
\$ **Le système Al-Ba** \$
-----\$

Element /-	ELECTRON_GAS	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	!
Element VA	VACUUM	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	!
ELEMENT AL	FCC_A1	2.6982E+01	4.5773E+03	2.8322E+01	!
ELEMENT BA	BCC_A2	1.3733E+02	0.0000E+00	0.0000E+00	!

Function GHSERAL 298.15 -7976.15+137.093038*T-
24.3671976*T*LN(T)
-1.884662E-3*T**2-0.877664E-6*T**3+74092*T**(-1);
700.00 Y
-11276.24+223.048446*T-38.5844296*T*LN(T)+18.531982E-
3*T**2
-5.764227E-6*T**3+74092*T**(-1); 933.47 Y
-11278.378+188.684153*T-31.748192*T*LN(T)-
1230.524E25*T**(-9);
2900.00 N !

Function GHSERBA 298.15 -17685.226+233.78606*T-
42.889*T*LN(T)
-1.8314E-3*T**2-0.000095E-6*T**3+705880*T**(-1);
1000.00 Y
-64873.614+608.188389*T-
94.2824199*T*LN(T)+19.504772E-3*T**2
-1.051353E-6*T**3+8220192*T**(-1);
2995.00 Y
8083.889+136.780042*T-32.2*T*LN(T); 4000.00 N !

Function LAL 298.15 3028.879+125.251171*T-
24.3671976*T*LN(T)
-1.884662E-3*T**2-0.877664E-6*T**3+74092*T**(-
1)+79.337E-21*T**7;
700.00 Y
-271.21+211.206579*T-38.5844296*T*LN(T)+18.531982E-
3*T**2
-5.764227E-6*T**3+74092*T**(-1)+79.337E-21*T**7;
933.47 Y
-795.996+177.430178*T-31.748192*T*LN(T);
2900.00 N !

Function LBA 298.15 -9738.988+229.540143*T-
43.4961089*T*LN(T)
-2.346416E-3*T**2+0.991223E-6*T**3+723016*T**(-1);
1000.00 Y
-7381.093+235.49642*T-45.103*T*LN(T)+2.154E-3*T**2
+0.000027E-6*T**3-365*T**(-1);

2995.00 Y
 11940.282+132.212*T-32.2*T*LN(T); 4000.00 N !
 Function UN_ASS 298.15 0; 3000 N !

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
 DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
 DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA /- !

\$-----
 ----\$

Phase LIQUID % 1 1 !
 Constituent LIQUID :AL,BA:!
 Parameter G(LIQUID,AL;0) 2.98150E+02 +LAL ; 3.00000E+03 N !
 Parameter G(LIQUID,BA;0) 2.98150E+02 +LBA ; 3.20000E+03 N !
 Parameter G(LIQUID,AL,BA;0) 298.15 -49725-8.505*T;
 3.20000E+03 N !
 Parameter G(LIQUID,AL,BA;1) 298.15 -43500+18.286*T;
 3.20000E+03 N !
 Parameter G(LIQUID,AL,BA;2) 298.15 -14330+28.461*T;
 3.20000E+03 N !

\$-----\$

PHASE AL_A1 ,, 1 1!
 Constituent AL_A1 :AL :!
 Parameter G(AL_A1,AL:VA;0) 2.98150E+02 +GHSERAL; 3.00000E+03
 N !

\$-----\$

PHASE BA_A2 ,, 1 1 !
 Constituent BA_A2 :BA : !
 Parameter G(BA_A2,BA:VA;0) 2.98150E+02 +GHSERBA; 3.20000E+03
 N !

\$-----\$

PHASE AL4BA % 2 0.800 0.200 !
 CONSTITUENT AL4BA :AL : BA : !
 PARAMETER G(AL4BA,AL:BA;0) 298.15 -
 23474+2.251*T+0.8*GHSERAL+0.2*GHSERBA; 3200 N !

\$-----\$

PHASE AL13BA7 % 2 0.650 0.350 !
 CONSTITUENT AL13BA7 :AL : BA : !
 PARAMETER G(AL13BA7,AL:BA;0) 298.15 -
 23896+0.291*T+0.650*GHSERAL+0.350*GHSERBA; 3200 N !

\$-----\$

PHASE A15Ba3 % 2 0.62500 0.3750 !
 CONSTITUENT A15Ba3 :AL : BA : !
 PARAMETER G(A15Ba3,AL:BA;0) 298.15 -
 23954+0.746*T+0.6250*GHSERAL+0.3750*GHSERBA; 3200 N !

\$-----\$

PHASE A15Ba4 % 2 0.55500 0.4450 !
 CONSTITUENT A15Ba4 :AL : BA : !
 PARAMETER G(A15Ba4,AL:BA;0) 298.15 -
 22928+1.032*T+0.55500*GHSERAL+0.4450*GHSERBA; 3200 N !

\$-----\$
 \$ **Le système Ba-Ge** \$
 \$-----\$

Element /-	ELECTRON_GAS	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	!
Element VA	VACUUM	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	!
ELEMENT GE	DIAMOND_A4	7.2610E+01	4.6275E+03	3.1087E+01	!
ELEMENT BA	BCC_A2	1.3733E+02	0.0000E+00	0.0000E+00	!

Function GHSERGE 298.15 -9486.153+165.635573*T
 -29.5337682*T*LN(T)+5.568297E-3*T**2-1.513694E-6*T**3
 +163298*T**(-1);
 900.00 Y -5689.239+102.86087*T-19.8536239*T*LN(T)
 -3.672527E-3*T**2;
 1211.40 Y -9548.204+156.708024*T-27.6144*T*LN(T)
 -859.809E26*T**(-9); 3200.00 N !

Function LGE 298.15 27655.337+134.94853*T
 -29.5337682*T*LN(T)+5.568297E-3*T**2-1.513694E-6*T**3
 +163298*T**(-1)+856.632E-23*T**7;
 900.00 Y 31452.25+72.173826*T-19.8536239*T*LN(T)
 -3.672527E-3*T**2+856.632E-23*T**7;
 1211.40 Y 27243.473+126.324186*T-27.6144*T*LN(T);
 3200.00 N !

Function GHSERBA 298.15 -17685.226+233.78606*T
 -42.889*T*LN(T)-1.8314E-3*T**2-0.000095E-6*T**3
 +705880*T**(-1);
 1000.00 Y -64873.614+608.188389*T-94.2824199*T*LN(T)
 +19.504772E-3*T**2-1.051353E-6*T**3+8220192*T**(-1);
 2995.00 Y 8083.889+136.780042*T-32.2*T*LN(T);
 4000.00 N !

Function LBA 298.15 -9738.988+229.540143*T
 -43.4961089*T*LN(T)-2.346416E-3*T**2+0.991223E-6*T**3
 +723016*T**(-1);
 1000.00 Y -7381.093+235.49642*T-45.103*T*LN(T)
 +2.154E-3*T**2+0.000027E-6*T**3-365*T**(-1);
 2995.00 Y 11940.282+132.212*T-32.2*T*LN(T); 4000.00
 N !

Function UN_ASS 298.15 0; 3000 N !
 TYPE_DEFINITION % SEQ *!
 DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
 DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA /- !

\$-----\$

Phase LIQUID % 1 1 !
 Constituent LIQUID :BA, GE:!
 Parameter G(LIQUID,GE;0) 2.98150E+02 +LGE ; 3.00000E+03 N !
 Parameter G(LIQUID,BA;0) 2.98150E+02 +LBA ; 3.20000E+03 N !
 Parameter G(LIQUID,BA,GE;0) 298.15 -244749+41.779*T;
 3.20000E+03 N!

```

Parameter G(LIQUID,BA,GE;1) 298.15 +67593-48.969*T;
3.20000E+03 N!
Parameter G(LIQUID,BA,GE;2) 298.15 +65211-9.686*T;
3.20000E+03 N!
$-----$
PHASE GE_A4 ,, 1 1!
Constituent GE_A4 :GE :!
Parameter G(GE_A4,GE:VA;0) 2.98150E+02 +GHSERGE; 3.00000E+03
N !
$-----$
PHASE BA_A2 ,, 1 1 !
Constituent BA_A2 :BA : !
Parameter G(BA_A2,BA:VA;0) 2.98150E+02 +GHSERBA; 3.20000E+03
N !
$-----$
PHASE BA2GE % 2 0.667 0.333 !
CONSTITUENT BA2GE :BA : GE : !
PARAMETER G(BA2GE,BA:GE;0) 298.15 -
51130+1.362*T+0.333*GHSERGE+0.667*GHSERBA; 3200 N !
$-----$
PHASE BA5GE3 % 2 0.625 0.375 !
CONSTITUENT Ba5GE3 :BA : GE : !
PARAMETER G(BA5GE3,BA:GE;0) 298.15 -
56880+4.319*T+0.375*GHSERGE+0.625*GHSERBA; 3200 N !
$-----$
PHASE BAGE % 2 0.500 0.500 !
CONSTITUENT BAGE :BA : GE : !
PARAMETER G(BAGE,BA:GE;0) 298.15 -
60051+2.606*T+0.500*GHSERGE+0.500*GHSERBA; 3200 N !
$-----$
PHASE alphaBA3GE4 % 2 0.429 0.571 !
CONSTITUENT alphaBA3GE4 :BA : GE : !
PARAMETER G(alphaBA3GE4,BA:GE;0) 298.15 -
59090+3.8419*T+0.571*GHSERGE+0.429*GHSERBA; 3200 N !
$-----$
PHASE betaBA3GE4 % 2 0.429 0.571 !
CONSTITUENT betaBA3GE4 :BA : GE : !
PARAMETER G(betaBA3GE4,BA:GE;0) 613.15 -
58599+3.041*T+0.571*GHSERGE+0.429*GHSERBA; 3200 N !
$-----$
PHASE BAGE2 % 2 0.333 0.667 !
CONSTITUENT BAGE2 :BA : GE : !
PARAMETER G(BAGE2,BA:GE;0) 298.15 -
54015+1.626*T+0.667*GHSERGE+0.333*GHSERBA; 3200 N !
$-----$
PHASE BA6GE25 % 2 0.194 0.806 !
CONSTITUENT BA6GE25 :BA : GE : !
PARAMETER G(BA6GE25,BA:GE;0) 298.15 -
31819+0.939*T+0.806*GHSERGE+0.194*GHSERBA; 3200 N !
$-----$

```

PHASE BA8GE43 % 2 0.157 0.843 !
 CONSTITUENT BA8GE43 :BA : GE : !
 PARAMETER G (BA8GE43,BA:GE;0) 298.15 -21198-
 3.553*T+0.843*GHSERGE+0.157*GHSERBA; 3200 N !

-----\$
 \$ **Le système Ca-Ga** \$
 -----\$

ELEMENT /- ELECTRON_GAS 0.0000E+00 0.0000E+00
 0.0000E+00 !
 ELEMENT VA VACUUM 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 !
 ELEMENT CA FCC_A1 4.0078E+01 6.1965E+03 4.1589E+01 !
 ELEMENT GA ORTHORHOMBIC_GA 6.9723E+01 5.5731E+03
 4.0828E+01 !

FUNCTION GHSERCA 298.15
 -4955.062+72.794266*T-16.3138*T*LN(T)-11.10455E-3*T**2-
 133574*T**(-1);
 1115.00 Y-107304.428+799.982066*T-
 114.2922467*T*LN(T)+23.733814E-3*T**2-1.2438E-6*T**3
 +18245540*T**(-1); 3000.00 Y
 -3703.12+192.63995*T-35.0*T*LN(T); 3001 N !

FUNCTION GBCCCA 298.15
 -7020.852+142.970155*T-28.2541*T*LN(T)+7.2326E-3*T**2-
 4.500217E-6*T**3
 +60578*T**(-1); 716.00 Y
 1640.475+1.999694*T-6.276*T*LN(T)-16.1921E-3*T**2-
 523000*T**(-1); 1115.00 Y
 -142331.096+1023.549046*T-
 143.8726979*T*LN(T)+32.543127E-3*T**2
 -1.704079E-6*T**3+25353771*T**(-1); 3000.00 Y
 321.63+189.433057*T-35*T*LN(T); 3001 N !

FUNCTION GHSERGA 200.00
 -21312.331+585.263691*T-
 108.2287832*T*LN(T)+227.155636E-3*T**2
 -118.575257E-6*T**3+439954*T**(-1); 302.91 Y
 -7055.643+132.73019*T-26.0692906*T*LN(T)+0.1506E-
 3*T**2-0.040173E-6*T**3
 -118332*T**(-1)+164.547E21*T**(-9); 4000.00 N !

FUNCTION GLIQCA 298.15
 5844.846+62.4838*T-16.3138*T*LN(T)-11.10455E-3*T**2-
 133574*T**(-1); 500.00 Y
 7838.856+18.2979*T-8.9874787*T*LN(T)-22.66537E-
 3*T**2+3.338303E-6*T**3
 -230193*T**(-1); 1115.00 Y
 -2654.938+188.9223*T-35*T*LN(T); 3001 N !

FUNCTION GLIQGA 200 5491.298-18.073995*T-70.171E-
 18*T**7+GHSERGA; 302.91 Y

-1389.188+114.049043*T-26.0692906*T*LN(T)+0.1506E-
 3*T**2-0.040173E-6*T**3
 -118332*T**(-1); 4000 N !

Function UN_ASS 298.15 0; 3000 N !
 TYPE_DEFINITION % SEQ *!
 DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
 DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA /- !
 \$-----\$
 PHASE LIQUID:L % 1 1.0 !
 Constituent LIQUID :CA, GA: !
 PARAMETER G(LIQUID,CA;0) 298.15 +GLIQCA; 3001 N !
 PARAMETER G(LIQUID,GA;0) 200 +GLIQGA; 4000 N !
 PARAMETER G(LIQUID,CA,GA;0) 298.15 -101902+19.804*T; 3200 N !
 PARAMETER G(LIQUID,CA,GA;1) 298.15 -27566+54.477*T; 3200 N !
 \$-----\$
 PHASE CA_FCC ,, 1 1!
 Constituent CA_FCC :CA :!
 Parameter G(CA_FCC,CA:VA;0) 298.15 +GHSECA; 3001 N !
 \$-----\$
 PHASE CA_BCC ,, 1 1!
 Constituent CA_BCC :CA :!
 Parameter G(CA_BCC,CA:VA;0) 298.15 +GBCCCA; 3001 N !
 \$-----\$
 PHASE GA_ORT ,, 1 1!
 Constituent GA_ORT :GA :!
 Parameter G(GA_ORT,GA:VA;0) 200 +GHSEGA; 3200 N !
 \$-----\$
 PHASE CA28GA11 % 2 0.282 0.718 !
 Constituent CA28GA11 :GA : CA : !
 Parameter G(CA28GA11,GA:CA;0) 298.15 -
 29826+10.305*T+0.282*GHSEGA+0.718*GHSECA; 3200 N !
 \$-----\$
 PHASE CA5GA3 % 2 0.375 0.625 !
 Constituent CA5GA3 :GA : CA : !
 Parameter G(CA5GA3,GA:CA;0) 298.15 -
 36268+9.978*T+.375*GHSEGA+.625*GHSECA; 4000 N !
 \$-----\$
 PHASE CA11GA7 % 2 0.389 0.611 !
 Constituent CA11GA7 :GA : CA : !
 Parameter G(CA11GA7 ,GA:CA;0) 298.15 -
 37235+10.004*T+.389*GHSEGA+.611*GHSECA; 4000 N !
 \$-----\$
 PHASE CAGA % 2 0.5 0.5 !
 Constituent CAGA :GA : CA : !
 Parameter G(CAGA ,GA:CA;0) 298.15 -
 44330+10.191*T+.5*GHSECA+.5*GHSEGA; 4000 N !
 \$-----\$
 PHASE CA3GA5 % 2 0.625 0.375 !
 Constituent CA3GA5 :GA : CA : !

```

Parameter G(CA3GA5 ,GA:CA;0) 298.15 -
48550+8.697*T+.625*GHSEGA+.375*GHSECA; 4000 N !
$-----$
PHASE CAGA2 % 2 0.667 0.333 !
Constituent CAGA2 :GA : CA : !
Parameter G(CAGA2 ,GA:CA;0) 298.15 -
45629+4.985*T+.667*GHSEGA+.333*GHSECA; 4000 N !
$-----$
PHASE CA25GA59 % 2 0.702 0.298 !
Constituent CA25GA59 :GA : CA : !
Parameter G(CA25GA59 ,GA:CA;0) 298.15 -
43150+3.595*T+.702*GHSEGA+.298*GHSECA; 4000 N !
$-----$
PHASE CA3GA8 % 2 0.727 0.273 !
Constituent CA3GA8 :GA : CA : !
Parameter G(CA3GA8 ,GA:CA;0) 298.15 -
40890+2.54*T+.727*GHSEGA+.273*GHSECA; 4000 N !
$-----$
PHASE CAGA4 % 2 0.8 0.2 !
Constituent CAGA4 :GA : CA : !
Parameter G(CAGA4 ,GA:CA;0) 298.15 -
34080+1.7089*T+.8*GHSEGA+.2*GHSECA; 4000 N !
$-----$

```