

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université El-Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Physique



# THÈSE

En vue de l'obtention du  
Diplôme de Doctorat Science

Présentée par :  
**Djenane Nawel**

Thème :

---

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES  
STRUCTURALES ET THERMODYNAMIQUE DES  
COMPOSES DEFINIS  
A BASE DES METAUX DE TRANSITION**

---

**Spécialité : Physique des Matériaux**

Soutenu le 01/12/ 2019

**Devant le jury :**

Président :	<b>Belgacem-Bouzida Aissa</b>	Professeur	Université de Batna 1
Encadreur :	<b>Djaballah Yassine</b>	Professeur	Université de Batna 1
Examineurs :	<b>Belbacha El-Djemai</b>	Professeur	Université de Batna 1
	<b>Baaziz Hakim</b>	Professeur	Université de M'sila
	<b>Benalia Salah Eddine</b>	Professeur	Université de Tissemsilt
	<b>Cherrad Djellal</b>	MC-A	Université de Sétif

# *Remerciement*

*Avant tout, je tiens à remercier **ALLAH**, le tout puissant, qui m'a accordé la capacité, la santé, le courage et la force pour réaliser ce modeste travail.*

*Je tiens à exprimer mes plus vifs et sincères remerciements à mon directeur de thèse Professeur **Yassine Djaballah**, pour son suivi permanent, ses conseils avisés, tout mon profond respect pour son aide ses précieuses orientations et ses pertinentes remarques. Je le remercie de m'avoir conseillée, encouragée, soutenue avec une disponibilité de tout instant et toujours avec une bonne humeur tout au long de ces années malgré ses nombreuses charges. Je le remercie encore pour le suivi avec attention dans toutes les étapes de ce travail. Je le remercie pour son vif intérêt à me guider. Ce fut un **honneur** pour moi d'être son étudiante de doctorat. J'ai pris un **grand** plaisir à travailler avec lui.*

*Je remercie également Monsieur **Belgacem Bouzida Aissa**, Professeur à l'université de Batna 1, qui me fait l'honneur de s'intéresser à ce travail proposé, et de présidé le jury.*

*A Monsieur **Belbacha El-Djemai**, Professeur à l'université de Batna 1, qui a accueilli mon travail avec bien vaillance et intérêt, et pour avoir bien voulu juger ce travail.*

*J'adresse un remerciement particulier à Monsieur **Baaziz Hakim**, Professeur à l'université de M'sila, pour l'honneur qu'il ma fait en acceptant de participer au jury. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*Mes remerciements vont également à monsieur **Salah Eddine Benalia**, Professeur au centre universitaire de Tissemsilt, d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Cherrad Djellal** Maître de Conférences à l'université Sétif pour sa participation au jury de thèse comme examinateur.*

*J'adresse toute ma reconnaissance aux personnes qui, de près ou de loin m'ont aidée à l'accomplissement de ce travail parmi eux mon mari **Mourad** et notre professeur **Righi Haroun**.*

*Je voudrais également remercier le reste de mes enseignants qui m'ont enseigné à différents stades de ma carrière universitaire en raison de leur enseignement, de leurs conseils, et de tout autre soutien académique que j'ai atteint ce niveau.*

*Je remercie également mon beau père **Guezlane Louardi** d'avoir accepté de corriger cette thèse en un temps très court.*

*Ce travail a été réalisé au département de physique de l'université de Batna 1 au sein du « **LABORATOIRE D'ETUDES PHYSICO-CHEMIQUES DES MATERIAUX (LEPCM)** ».*

# *Dédicace*

*Cette thèse est dédiée :*

*A la mémoire de mon très cher père **Djenane Moussa**. J'aurais souhaité sa présence à mes Côtés. Puisse Dieu, le tout puissant, lui accorder sa sainte miséricorde.*

*A Ma très chère mère **Madaci khamza**, aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que tu as consenti pour mon instruction et mon bien être. Je te remercie pour le soutien et l'amour que tu me portes depuis mon enfance et j'espère que ta bénédiction m'accompagnera toujours. Que ce modeste travail soit l'exaucement de tes vœux, le fruit de tes innombrables sacrifices et j'espère que tu seras fière de moi. Que Dieu le tout puissant te préserve, t'accorde santé, bonheur, quiétude de l'esprit et te protège de tout mal. Que dieu te garde pour moi car j'aurai toujours besoin de toi **maman**.*

*A mon très cher époux **Mourad** pour ses encouragements et son soutien permanent. Merci infiniment pour ton soutien si précieux. Merci pour ton grand cœur et toutes tes qualités qu'il serait trop long à énumérer. Merci de m'avoir aidé à m'introduire dans le monde de calcul *Ab-initio* grâce à tes simples explications et conseils. Merci d'être toujours à mes côtés.*

*A mes deux filles, ma princesse **Amira** et ma chère **Rania**, la joie de ma vie.*

*A mes **sœurs** et à mes **frères** spécialement ma grande sœur **Hakima** qui m'a toujours soutenue et encouragée durant toutes mes années d'études. Merci **Hakima** d'avoir été toujours là pour moi.*

*A mes **beaux-parents** pour leur soutien et leurs prières.*

*A mes **belles sœurs**, mes **beaux frères**, ainsi que tout mes **neveux** et **nièces**, chacun et chacune par leur nom et à toutes ma **belle famille**; Je prie dieu le tout puissant pour qu'il vous donne bonheur et prospérité.*

*A la mémoire de mon **oncle Djenane smail**. J'aurais tant aimé qu'il soit présent.*

*A toute ma grande famille ...*

*A tous mes amis ...*

*A tous ce qui ont contribué de prés ou de loin à la réalisation de ce travail...*

**Merci.**

## ***Plan du Travail du mémoire :***

### ***Introduction Général***

#### ***Chapitre I :***

*Théorie de la fonctionnelle de la densité*

#### ***Chapitre II :***

*Modélisation des diagrammes d'équilibres des phases binaires « la méthode CALPHAD ».*

#### ***Chapitre III :***

*Etude bibliographique des systèmes binaires : Cu-Lu, Cu-Pm, Cu-Sr, Cu-Mg, et Co- Mg.*

### ***Résultats et Discussions***

#### ***Chapitre IV :***

*Etude ab-initio des Propriétés physique des systèmes :*

*Cu-Lu, Cu-Pm, Cu-Sr, Cu-Mg, et Co-Mg*

#### ***Chapitre V :***

*Optimisation thermodynamique par la méthode Calphad des systèmes binaires : Cu-Lu, Cu-Sr, Cu-Mg, et Co-Mg.*

## ***CONCLUSION***

## Table Des Matières

<b>Introduction générale</b> .....		<b>1</b>
<b>Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT ».</b>		
I.1	<i>Introduction</i> .....	5
I.2	<i>Équation de Schrödinger</i> .....	5
I.3	<i>L'approximation de Born-Oppenheimer</i> .....	6
I.4	<i>L'approximation de Hartree et Hartree-Fock</i> .....	8
I.5	<i>Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)</i> .....	9
I. 5.1	<i>Modèle Thomas-Fermi</i> .....	10
I. 5.2	<i>Les théorèmes de Hohenberg-Kohn</i> .....	11
I. 5.3	<i>Les équations de Kohn-Sham</i> .....	13
I. 5.4	<i>Potentiel de corrélation-échange</i> .....	15
I. 5.4.1	<i>L'approximation de la densité locale (LDA)</i> .....	15
I. 5.4.2	<i>L'approximation du gradient généralisé (GGA)</i> .....	16
I. 5.5	<i>L'auto-cohérence dans les calculs</i> .....	17
I.6	<i>La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</i> .....	18
I.6.1	<i>Généralité</i> .....	18
I.6.2	<i>La méthode des ondes planes augmentées (APW)</i> .....	19
I.6.3	<i>La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</i> .....	22
I.6.4	<i>Les rôles des énergies de linéarisation <math>E_l</math></i> .....	23
I.6.5	<i>Constructions des fonctions radiales</i> .....	24
I.6.5.1	<i>Les fonctions radiales non relativistes</i> .....	25
I.6.5.2	<i>Les fonctions radiales relativistes</i> .....	26
I.6.6	<i>Résolution de l'équation de Poisson</i> .....	28
I.6.7	<i>Amélioration de la méthode (FP-LAPW)</i> .....	29
I.6.7.1	<i>Les fenêtres d'énergies multiples</i> .....	29
I.6.7.2	<i>Développement en orbital local</i> .....	30
I.6.8	<i>Traitement des effets de spin-orbite</i> .....	30
I.7	<i>Wien2k</i> .....	31
	<b>Bibliographie</b> .....	<b>34</b>

## Chapitre II : Modélisation des diagrammes d'équilibres des phases binaires la méthode CALPHAD.

II.1	<i>Introduction</i> .....	36
II.2	<i>Description de la méthode CALPHAD</i> .....	36
II-3	<i>Equilibre d'un système et évolution de la fonction Enthalpie libre <math>G</math></i> .....	38
II-4	<i>Détermination de l'équilibre dans un système binaire hétérogène à l'aide des courbes d'enthalpie libre</i> .....	39
II.5	<i>Les formalismes thermodynamiques</i> .....	41
II.5.1	<i>Description des Eléments purs</i> .....	42

II.5.2	<i>Description des composés stœchiométrique</i> .....	42
II.5.3	<i>Description des solutions (phase non stœchiométrique)</i> .....	43
II.6	<i>Données expérimentales Utiles</i> .....	44
II.6.1	<i>Données du diagramme de phase expérimental</i> .....	44
II.6.2	<i>Données thermodynamiques</i> .....	44
II.6.3	<i>D'autres données expérimentales</i> .....	45
II.6.4	<i>Données cristallographiques</i> .....	45
II.6.5	<i>Calcul des premiers principes</i> .....	45
II.7	<i>Méthodologie de l'optimisation</i> .....	45
	<b><i>Bibliographie</i></b> .....	47

### ***Chapitre III : Etude bibliographique des systèmes binaires : Cu-Lu, Cu-Pm, Cu-Sr, Cu-Mg, et Co-Mg.***

III.1	<i>Introduction</i> .....	48
III.2	<b><i>Système Cu-Lu (Cuivre- Lutécium)</i></b> .....	48
III.2.1	<i>Diagramme d'équilibre</i> .....	48
III.2.2	<i>Données cristallographiques</i> .....	48
III.2.3	<i>Données thermodynamiques</i> .....	50
III.2.4	<i>Optimisation thermodynamique</i> .....	50
III.3	<b><i>Système Cu-Pm (Cuivre- Prométhium)</i></b> .....	52
III.3.1	<i>Diagramme d'équilibre</i> .....	52
III.3.2	<i>Données cristallographiques</i> .....	52
III.3.3	<i>Optimisation thermodynamiques</i> .....	53
III.4	<b><i>Système Cu-Sr (Cuivre-Strontium)</i></b> .....	54
III.4.1	<i>Diagramme d'équilibre</i> .....	54
III.4.2	<i>Données cristallographiques</i> .....	56
III.4.3	<i>Données thermodynamiques</i> .....	58
III.4.4	<i>Optimisation thermodynamique</i> .....	58
III.5	<b><i>Système Cu-Mg (Cuivre-Magnésium)</i></b> .....	59
III.5.1	<i>Diagramme d'équilibre</i> .....	59
III.5.2	<i>Données cristallographiques</i> .....	61
III.5.3	<i>Données thermodynamiques</i> .....	61
III.6	<b><i>Système Co-Mg (Cobalt-Magnésium)</i></b> .....	62
III.6.1	<i>Diagramme d'équilibre</i> .....	62
III.6.2	<i>Données cristallographiques</i> .....	64
III.6.3	<i>Données thermodynamiques</i> .....	64
III.6.4	<i>Magnétisme</i> .....	64
	<b><i>Bibliographie</i></b> .....	66

### ***Chapitre IV : Etude Ab-initio des propriétés physiques des systèmes binaires : Cu-Lu, Cu-Pm, Cu-Sr, Cu-Mg, et Co-Mg.***

IV.1	<i>Introduction</i> .....	69
IV.2	<i>Détails du calcul</i> .....	69

IV.2.1	<i>Propriétés structurales</i> .....	69
IV.2.2	<i>Enthalpies de formation</i> .....	70
IV.2.3	<i>Propriétés élastiques</i> .....	70
IV.3	<b><i>Etude des éléments purs (Cu, Lu, Pm, Sr, Co et Mg)</i></b> .....	73
IV.4	<b><i>Etude du système Cu-Lu</i></b> .....	77
IV.4.1	<b><i>Etude des composées CuLu, Cu<sub>2</sub>Lu et Cu<sub>3</sub>Lu</i></b> .....	77
IV.4.1.1	<i>Propriétés structurales</i> .....	77
IV.4.1.2	<i>Enthalpies de formation</i> .....	79
IV.4.2	<b><i>Etude des composés Cu<sub>7</sub>Lu<sub>2</sub> et Cu<sub>9</sub>Lu<sub>2</sub></i></b> .....	79
IV.4.2.1	<i>Propriétés structurales</i> .....	79
IV.4.2.2	<i>Enthalpies de formation</i> .....	82
IV.4.2.3	<i>Propriétés élastiques</i> .....	83
IV.5	<b><i>Etude du système Cu-Pm</i></b> .....	86
IV.5.1	<i>Etude des composés Cu<sub>6</sub>Pm, Cu<sub>5</sub>Pm, Cu<sub>4</sub>Pm, Cu<sub>2</sub>Pm et CuPm</i> .....	86
IV.5.1.1	<i>Propriétés structurales</i> .....	86
IV.5.1.2	<i>Enthalpies de formation</i> .....	88
IV.5.2	<b><i>Etude du composé Cu<sub>7</sub>Pm<sub>2</sub></i></b> .....	89
IV.5.2.1	<i>Propriétés structurales</i> .....	89
IV.5.2.2	<i>Enthalpies de formation</i> .....	90
IV.5.2.3	<i>Propriétés élastiques</i> .....	92
IV.6	<b><i>Etude du système Cu-Sr</i></b> .....	93
IV.6.1	<i>propriétés structurales</i> .....	93
IV.6.2	<i>Enthalpies de formation</i> .....	95
IV.7	<b><i>Etude des systèmes X-Mg (X= Cu, Co)</i></b> .....	96
IV.7.1	<i>Propriétés structurales</i> .....	96
IV.7.2	<i>Enthalpies de formation</i> .....	98
	<b><i>Bibliographie</i></b> .....	101

### ***Chapitre V : Optimisation thermodynamique par la méthode CALPHAD des systèmes binaires : Cu-Lu, Cu-Pm, Cu-Sr, Cu-Mg, et Co-Mg.***

V.1	<i>Introduction</i> .....	104
V.2	<b><i>Système Cu-Lu (Cuivre-Lutécium)</i></b> .....	104
V.2.1	<i>Présentation du diagramme Cu-Lu</i> .....	104
V.2.2	<i>Données introduites au programme</i> .....	105
V.2.3	<i>Résultats et Discussions</i> .....	105
V.3	<b><i>Système Cu-Sr (Cuivre-Strontium)</i></b> .....	108
V.3.1	<i>Présentation du diagramme Cu-Sr</i> .....	108
V.3.2	<i>Données introduites au programme</i> .....	110
V.3.3	<i>Résultats et Discussions</i> .....	110
V.4	<b><i>Système Cu-Mg (Cuivre-Magnésium)</i></b> .....	115
V.4.1	<i>Présentation du diagramme Cu-Mg</i> .....	115
V.4.2	<i>Données introduites au programme</i> .....	115
V.4.3	<i>Résultats et Discussions</i> .....	115

V.5	<b>Systeme Co-Mg (Cobalt-Magnésium)</b> .....	<b>121</b>
V.5.1	<i>Présentation du diagramme Co-Mg</i> ...	<b>121</b>
V.5.2	<i>Données introduites au programme</i> .....	<b>121</b>
V.5.3	<i>Résultats et Discussions</i> .....	<b>122</b>
	<b>Bibliographie</b> .....	<b>124</b>
	<b>Conclusion générale</b> .....	<b>126</b>

*Liste des tableaux :*

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>Tableau III.1</b>	Les points particuliers du diagramme des phases Cu-Lu.	<b>49</b>
<b>Tableau III.2</b>	Données cristallographiques du système Cu-Lu.	<b>50</b>
<b>Tableau III.3</b>	Enthalpie de mélange d'alliages liquides Cu-Lu à 1373K.	<b>50</b>
<b>Tableau III.4</b>	Propriétés thermodynamiques du système Cu-Lu.	<b>51</b>
<b>Tableau III.5</b>	Enthalpies de formation calculées des phases intermédiaires du système Cu-Lu et estimations théoriques basées sur le modèle de Midema.	<b>51</b>
<b>Tableau III.6</b>	Données cristallographiques du système Cu-Pm.	<b>53</b>
<b>Tableau III.7</b>	Propriétés thermodynamiques des phases dans le système Cu-Pm.	<b>54</b>
<b>Tableau III.8</b>	Enthalpies de formation calculées des phases intermédiaires du système Cu-Pm et estimations théoriques basées sur le modèle de Midema.	<b>54</b>
<b>Tableau III.9</b>	Transformations invariantes en fonction de la température dans le système Cu-Sr.	<b>57</b>
<b>Tableau III.10</b>	Données cristallographiques du système de Cu-Sr.	<b>57</b>
<b>Tableau III.11</b>	Propriétés thermodynamiques des phases dans le système Cu-Sr.	<b>59</b>
<b>Tableau III.12</b>	Données cristallographiques du système Mg-Cu.	<b>61</b>
<b>Tableau III.13</b>	Enthalpie et entropie de formation des composés MgCu <sub>2</sub> et Mg <sub>2</sub> Cu.	<b>62</b>
<b>Tableau III.14</b>	Températures de liquidus signalées dans le système Mg-Co.	<b>63</b>
<b>Tableau III.15</b>	Données cristallographiques du système Mg-Co.	<b>64</b>
<b>Tableau IV.1</b>	Paramètres de maille et le module de compressibilité ( $B_0$ ) calculés des éléments purs.	<b>76</b>
<b>Tableau IV.2</b>	Paramètres de maille calculés et le module de compressibilité ( $B_0$ ) des composés $Cu_xLu$ ( $x= 5, 2, 1$ ).	<b>78</b>
<b>Tableau IV.3</b>	Enthalpies de formation des intermétalliques $Cu_xLu$ ( $x= 5, 2, 1$ ).	<b>79</b>
<b>Tableau IV.4</b>	Paramètres de maille et le module de compressibilité ( $B_0$ ) calculés des deux composés $Cu_7Lu_2$ et $Cu_9Lu_2$ dans les différentes structures proposées.	<b>82</b>
<b>Tableau IV.5</b>	Enthalpies de formation des intermétalliques $Cu_7Lu_2$ et $Cu_9Lu_2$ dans les différentes structures étudiées.	<b>82</b>
<b>Tableau IV.6</b>	Constantes d'élasticité du composé $Cu_7Lu_2$ (GPa).	<b>84</b>
<b>Tableau IV.7</b>	Module de compressibilité ( $B$ ), module de cisaillement ( $G$ ), module de Young ( $E$ ), le rapport $G/B$ , coefficient de Poisson ( $\sigma$ ), la pression de Cauchy ( $C_{12}-C_{44}$ ) en (GPa) et la température de Debye $\theta_D$ (K) du composé $Cu_7Lu_2$ .	<b>84</b>
<b>Tableau IV.8</b>	Paramètres de maille et le module de compressibilités ( $B_0$ ) calculés des composés $Cu_xPm$ ( $x= 6, 5, 4, 2, 1$ ).	<b>88</b>

<b>Tableau IV.9</b>	Enthalpies de formation des intermétalliques du système Cu-Pm.	<b>88</b>
<b>Tableau IV.10</b>	Paramètres de maille et le module de compressibilité ( $B_0$ ) calculés du composé $Cu_7Pm_2$ dans les différentes structures proposées.	<b>90</b>
<b>Tableau IV.11</b>	Enthalpies de formation du composé $Cu_7Pm_2$ dans les différentes structures étudiées.	<b>91</b>
<b>Tableau IV.12</b>	Constantes d'élasticité du composé $Cu_7Pm_2$ (GPa).	<b>92</b>
<b>Tableau IV.13</b>	Module de compressibilité ( $B$ ), module de cisaillement ( $G$ ), module de Young ( $E$ ), rapport $G/B$ , coefficient de Poisson ( $\sigma$ ), la pression de Cauchy ( $C_{12}-C_{44}$ ) en GPa et la température de Debye $\theta_D$ (K) du composé $Cu_7Pm_2$ .	<b>92</b>
<b>Tableau IV.14</b>	Paramètres de maille et le module de compressibilité ( $B_0$ ) calculés des composés $Cu_5Sr$ et $CuSr$ .	<b>95</b>
<b>Tableau IV.15</b>	Enthalpies de formation des deux composés $Cu_5Sr$ et $CuSr$ .	<b>95</b>
<b>Tableau IV.16</b>	Paramètres de maille et le module de compressibilité ( $B_0$ ) calculés des composés $MgCu_2$ , $Mg_2Cu$ et $MgCo_2$ .	<b>98</b>
<b>Tableau IV.17</b>	Enthalpies de formation des intermétalliques $MgCu_2$ , $Mg_2Cu$ et $MgCo_2$ .	<b>99</b>
<b>Tableau V.1</b>	Paramètres optimisés des phases du système Cu-Lu.	<b>106</b>
<b>Tableau V.2</b>	Réactions invariantes du système Cu-Lu.	<b>106</b>
<b>Tableau V.3</b>	Enthalpies de formation des composés intermétalliques dans le système Cu-Lu.	<b>107</b>
<b>Tableau V.4</b>	Paramètres optimisés du système Cu-Sr.	<b>110</b>
<b>Tableau V.5</b>	Réactions invariantes du système Cu-Sr.	<b>112</b>
<b>Tableau V.6</b>	Enthalpies de formation des composés intermétalliques dans le système Cu-Sr.	<b>113</b>
<b>Tableau V.7</b>	Paramètres optimisés du système Cu-Mg.	<b>116</b>
<b>Tableau V.8</b>	Réactions invariantes du système Cu-Mg.	<b>117</b>
<b>Tableau V.9</b>	Enthalpies de formation des composés intermétalliques dans le système Cu-Mg.	<b>118</b>
<b>Tableau V.10</b>	Paramètres optimisés du système Co-Mg.	<b>122</b>
<b>Tableau V.11</b>	Réactions invariantes du système Co-Mg.	<b>123</b>
<b>Tableau V.12</b>	Enthalpie de formation du composé intermétallique $MgCo_2$ .	<b>123</b>

*Liste des Figures :*

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>Figure I.1</b>	Diagramme d'itération dans la procédure « self-consistent » pour résoudre les équations de Kohn-Sham dans la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).	<b>18</b>
<b>Figure I.2</b>	Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions: (a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.	<b>19</b>
<b>Figure I.3</b>	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	<b>20</b>
<b>Figure I.4</b>	les fenêtres d'énergie multiple.	<b>30</b>
<b>Figure I.5</b>	la structure du programme Wien2k.	<b>33</b>
<b>Figure II.1</b>	Représentation schématique de la méthode CALPHAD incluant les différents schémas itératifs.	<b>37</b>
<b>Figure II.2</b>	Enthalpie libre $G_1$ et $G_{eq}$ d'un mélange hétérogène ( $\alpha + \beta$ ).	<b>39</b>
<b>Figure II.3</b>	Détermination de l'enthalpie libre molaire d'un mélange de deux phases $\alpha$ et $\beta$ .	<b>41</b>
<b>Figure III.1</b>	Diagramme de phase Cu-Lu selon Massalski.	<b>49</b>
<b>Figure III.2</b>	Diagramme de phase Cu-Pm selon Massalski.	<b>52</b>
<b>Figure III.3</b>	Diagramme expérimental du système Cu-Sr.	<b>55</b>
<b>Figure III.4</b>	Diagramme de phase Cu-Sr évalué.	<b>56</b>
<b>Figure III.5</b>	Diagramme de phase Sr-Cu calculé.	<b>58</b>
<b>Figure III.6</b>	Enthalpie de mélange de la phase liquide.	<b>59</b>
<b>Figure III.7</b>	Diagramme de phase Cu-Mg évalué.	<b>60</b>
<b>Figure III.8</b>	Diagramme de phase Mg-Co évalué.	<b>62</b>
<b>Figure IV.1</b>	Les composants de stress agissant sur les faces d'un cube unitaire.	<b>72</b>
<b>Figure IV.2</b>	Représentation schématique des structures des éléments purs.	<b>74</b>
<b>Figure IV.3</b>	Énergies totales calculées pour les éléments purs Cu, Lu, Pm, Co, Mg Sr en fonction du volume avec l'approximation GGA.	<b>75</b>

<b>Figure IV.4</b>	Représentation schématique des structures proposées pour les composés CuLu, Cu <sub>2</sub> Lu et Cu <sub>5</sub> Lu.	77
<b>Figure IV.5</b>	Énergies totales calculées pour les composés CuLu, Cu <sub>2</sub> Lu et Cu <sub>5</sub> Lu en fonction du volume avec l'approximation GGA.	78
<b>Figure IV.6</b>	Représentation schématique des six structures proposées pour le composé Cu <sub>7</sub> Lu <sub>2</sub> .	80
<b>Figure IV.7</b>	Représentation schématique des deux structures proposées pour le composé Cu <sub>9</sub> Lu <sub>2</sub> .	80
<b>Figure IV.8</b>	Énergies totales calculées en fonction du volume des structures proposées pour le composé Cu <sub>7</sub> Lu <sub>2</sub> .	81
<b>Figure IV.9</b>	Énergies totales calculées en fonction du volume des deux structures proposées pour le composé Cu <sub>9</sub> Lu <sub>2</sub> .	81
<b>Figure IV.10</b>	Enthalpie de formation des composés définis de Cu-Lu.	83
<b>Figure IV.11</b>	Représentation schématique des structures proposées pour les composés Cu <sub>6</sub> Pm, Cu <sub>5</sub> Pm, Cu <sub>4</sub> Pm, Cu <sub>2</sub> Pm et CuPm.	86
<b>Figure IV.12</b>	Énergies totales calculées pour les composés Cu <sub>6</sub> Pm, Cu <sub>5</sub> Pm, Cu <sub>4</sub> Pm, Cu <sub>2</sub> Pm et CuPm en fonction du volume avec l'approximation GGA.	87
<b>Figure IV.13</b>	Représentation schématique des six structures proposées pour le composé Cu <sub>7</sub> Pm <sub>2</sub> .	89
<b>Figure IV.14</b>	Énergies totales calculées en fonction du volume des structures proposées pour le composé Cu <sub>7</sub> Pm <sub>2</sub> .	90
<b>Figure IV.15</b>	Enthalpie de formation des composés définis de Cu-Pm.	91
<b>Figure IV.16</b>	Représentation schématique des structures des composés CuSr et Cu <sub>5</sub> Sr.	94
<b>Figure IV.17</b>	Énergies totales calculées pour les composés CuSr et Cu <sub>5</sub> Sr en fonction du volume par l'approximation GGA.	94
<b>Figure IV.18</b>	Enthalpies de formation des composés définis du système Cu-Sr.	96
<b>Figure IV.19</b>	Représentation schématique des structures des composés Cu <sub>2</sub> Mg, CuMg <sub>2</sub> , et Co <sub>2</sub> Mg.	97
<b>Figure IV.20</b>	Énergies totales calculées pour les composés Cu <sub>2</sub> Mg, CuMg <sub>2</sub> et Co <sub>2</sub> Mg en fonction du volume par l'approximation GGA.	97
<b>Figure IV.21</b>	Enthalpies de formation du système Mg-Cu.	99
<b>Figure IV.22</b>	Enthalpie de formation du composé MgCo <sub>2</sub> du système Mg-Co.	100

<b>Figure V.1</b>	Diagramme de phases du système Cu-Lu d'après Massalski.	<b>105</b>
<b>Figure V.2</b>	Diagramme de phase calculé du système Cu-Lu.	<b>107</b>
<b>Figure V.3</b>	Enthalpies de formation de phases intermétalliques dans le système Cu-Lu.	<b>108</b>
<b>Figure V.4</b>	Diagramme expérimental du système Cu-Sr.	<b>109</b>
<b>Figure V.5</b>	Diagramme de phase estimé du système Cu-Sr.	<b>109</b>
<b>Figure V.6</b>	Diagramme de phase calculé du système Cu-Sr.	<b>111</b>
<b>Figure V.7</b>	Diagramme de phase calculé du système Cu-Sr comparé avec les données de littératures.	<b>111</b>
<b>Figure V.8</b>	Enthalpies de formation de phases intermétalliques dans le système Cu-Sr.	<b>113</b>
<b>Figure V.9</b>	Enthalpie de mélange de la phase liquide dans le système Cu-Sr.	<b>114</b>
<b>Figure V.10</b>	Enthalpie libre de la phase liquide dans le système Cu-Sr.	<b>114</b>
<b>Figure V.11</b>	Diagramme expérimental du système Mg-Cu.	<b>115</b>
<b>Figure V.12</b>	Diagramme de phase calculé du système Cu-Mg.	<b>116</b>
<b>Figure V.13</b>	Diagramme de phase calculé du système Cu-Mg comparé avec les données de littératures.	<b>117</b>
<b>Figure V.14</b>	Enthalpies de formation de phases intermétalliques dans le système Cu-Mg.	<b>119</b>
<b>Figure V.15</b>	Enthalpie de mélange de la phase liquide dans le système Cu-Mg.	<b>119</b>
<b>Figure V.16</b>	Entropie de la phase liquide dans le système Cu-Mg.	<b>120</b>
<b>Figure V.17</b>	Enthalpie libre de la phase liquide dans le système Cu-Mg.	<b>120</b>
<b>Figure V.18</b>	Diagramme du système Mg-Co évalué.	<b>121</b>
<b>Figure V.19</b>	Diagramme de phase calculé du système Co-Mg.	<b>122</b>
<b>Figure V.20</b>	Enthalpie de formation du composé $\text{Co}_2\text{Mg}$ .	<b>123</b>

# *Introduction Générale*

La physique computationnelle est une technique qui nous aide à résoudre, prédire, et étudier les concepts, les composés, les réactions et les mécanismes. Cette technique est très utile avec des composés qui nécessitent par exemple un soin extrême dans leur manipulation, par exemple explosifs, réduisant les risques pour les tests de personnel et les coûts de maintenance en service. La modélisation moléculaire et la modélisation des propriétés thermodynamiques des diagrammes de phase, deux divisions de la physique (ou de la chimie) computationnelle, se concentrent sur la prédiction du comportement de molécules individuelles ou d'un alliage à plusieurs composants dans un système chimique. Parmi les caractéristiques que nous pouvons obtenir avec ces deux modélisations, citons:

- ∴ Chaleurs de formation
- ∴ Énergies de liaison et de réaction
- ∴ Énergies moléculaires et structure
- ∴ Énergies et structures des états de transition
- ∴ Distribution de charge dans les molécules
- ∴ Fréquences vibratoires (spectres IR et Raman)
- ∴ Transitions électroniques

Ce qui nous intéresse dans ce travail dans ces deux techniques de modélisation c'est leurs calculs de structure électronique « *Ab-initio* » et la méthode « *semi-empirique* » CALPHAD [1].

Les méthodes de calculs des structures électroniques *Ab-initio* (ou premiers principes), sont basées sur la mécanique quantique et fournissent donc les prévisions les plus précises et cohérentes pour les systèmes chimiques. Ce nom est donné aux calculs directement dérivés des principes théoriques sans aucune inclusion de données expérimentales. Les approximations faites sont généralement des approximations mathématiques, comme l'utilisation d'une forme fonctionnelle plus simple pour une fonction ou l'obtention de la solution approchée d'une équation différentielle.

Dans la méthode *Ab-initio*, pour les systèmes à deux corps, comme l'atome d'hydrogène, il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger de manière analytique. Pour les systèmes avec peu d'électrons, tels que l'hélium, le problème des "nombreux électrons" peut être résolu de manière plus ou moins exacte (l'énergie de l'état fondamental de l'hélium, non relativiste, est actuellement connue avec quinze chiffres significatifs). Cependant, des systèmes plus généraux à plusieurs électrons ne peuvent pas être traités avec une telle précision. Une majorité des éléments du tableau périodique sont des systèmes à plusieurs électrons où le mouvement de chaque électron est couplé au mouvement de tous les autres

électrons ainsi qu'au noyau. Pour étudier de tels systèmes, nous devons nous appuyer sur des méthodes d'approximation.

Le terme Ab-initio signifie des premiers principes. Cela ne veut pas dire que nous résolvons exactement l'équation de Schrödinger. Cela signifie que nous sélectionnons une méthode qui peut en principe conduire à une approximation raisonnable d'une solution de l'équation de Schrödinger, puis sélectionner un ensemble de bases qui implémentera cette méthode de manière raisonnable. Par raisonnable, nous voulons dire que les résultats sont adéquats pour l'application en cours. Une méthode est un ensemble de bases qui sont tout à fait appropriées pour une application pouvant être totalement inadéquats pour une autre application. Nous devons également prendre en compte le coût des calculs et le temps informatique total requis.

Les méthodes Ab-initio les plus populaires sont: la méthode de Hartree-Fock (HF) [2,3], et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il existe plusieurs différentes opinions quant à savoir si la DFT doit être considérée comme une méthode purement initiatique ou semi-empirique. Chaque classe contient diverses méthodes qui utilisent différentes variantes théoriques, généralement orientées vers une propriété moléculaire bétonnée ou un groupe spécial de molécules. La prolifération de ces méthodes montre qu'il n'existe pas de méthode unique suffisante pour répondre à tous les besoins.

Dans la deuxième catégorie on a la méthode CALPHAD, qui est une méthode très importante pour la modélisation des propriétés thermodynamiques et des diagrammes de phase des systèmes à plusieurs composants. La méthode est basée sur une approche semi-empirique et une modélisation séquentielle de systèmes plus simples à plus complexes. Par conséquent, des données expérimentales fiables sont nécessaires pour décrire les propriétés thermodynamiques et des phases des systèmes unaires et binaires. Les principes de base de la méthode sont décrits dans plusieurs articles [4-6]. Les données thermodynamiques décrivant les systèmes binaires et ternaires évalués sont rassemblées sous la forme de bases des données thermodynamiques, qui permettent (avec un logiciel approprié) la prédiction des propriétés pour les systèmes à composants multiples correspondant à des matériaux réels.

Les logiciels, basés sur la méthode CALPHAD, sont actuellement les seuls outils théoriques applicables aux matériaux complexes tels que les aciers, les superalliages, etc. Les bases de données thermodynamiques et les résultats des calculs théoriques sont également importants pour de nombreuses autres applications et simulations multi-échelles. Ils servent d'intrants pour les simulations de champs de phase, la modélisation des processus de diffusion, les transformations de phase, les propriétés des matériaux et le développement de la

morphologie des structures, y compris les processus sur l'interface.

Notre travail est divisé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre représente un rappel de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisée dans le code Wien2k [7], les deux approximations basiques, la densité locale LDA [8] et la densité du gradient généralisé GGA [9], ainsi que le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec le potentiel complet (FP-LAPW).
- Le deuxième chapitre est consacré à la présentation de la méthode CALPHAD et la description thermodynamique de cette méthode.
- Le troisième chapitre présente une étude bibliographie détaillée sur les systèmes qu'on a étudiés à savoir : Cu-Lu, Cu-Pm, Cu-Sr, Cu-Mg, et Co-Mg.
- Dans le quatrième chapitre nous présentons nos principaux résultats obtenus par le code Wien2k, telles que les propriétés structurales, les énergies d'équilibre, et les propriétés élastiques (tel que les coefficients élastiques, le module de compressibilité,...).
- Notre contribution personnelle concernant l'optimisation thermodynamiques des diagrammes des phases binaires des systèmes Cu-Lu, Cu-Sr, Cu-Mg, et Co-Mg est rassemblé dans le cinquième chapitre; Dans cette partie nous allons exploiter les données thermodynamiques et diagrammatiques afin d'aboutir à la restitution des diagrammes de phases de ces systèmes binaires en utilisant le logiciel le BATNABIN [10].
- On termine ce travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

## **Bibliographie:**

- [1] L. Kaufman and H. Bernstein, Computer Calculation of Phase Diagrams, Academic Press NY, (1970).
- [2] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89, (1928).
- [3] V. Fock, Z. Phys. 61, 126, (1930).
- [4] N. Saunders and A. P. Miodownik, CALPHAD Calculation of phase diagram, a comprehensive guide, Pergamon materials series, (1998).
- [5] H. L. Lukas, S. G. Fries and B. Sundman, Computational thermodynamics, the Calphad method, Cambridge University Press, (2007).
- [6] P.J. Spencer. Calphad, 32(1):1, 8, (2008).
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, Techn. Universitat, Vienna, Austria, (2001).
- [8] R.M. Dreizler and J. da provincia, plenum, New York, (1985).
- [9] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671, (1992).
- [10] Y. Djaballah, PhD thesis, Batna University, (2005).

# *Chapitre I :*

## *Théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT »*

## I.1 Introduction :

La description des propriétés physiques des systèmes de nombreuses particules en interaction a été l'un des objectifs les plus importants de la physique au cours de ce siècle. Le problème est de dériver les propriétés des systèmes à plusieurs particules des lois de la mécanique quantique de la nature. Cela nécessite la solution d'une équation différentielle partielle (équation de Schrödinger) de  $3N$  spatial variables et variables de spin  $N$  (pour les électrons) où  $N$  est le nombre de particules dans le système. Même les petites molécules ont plus de 100 électrons, et pour un solide, le nombre d'électrons  $N \sim 10^{23}$ . Il est clair que le problème ne peut pas être résolu sans faire des approximations quelque part le long de la ligne.

Cependant, la résolution de l'équation de Schrödinger [1] n'est qu'une partie des problèmes des systèmes aux nombreux particules. L'objectif le plus important est de comprendre et de prédire les propriétés des systèmes à plusieurs particules et de calculer plusieurs quantités mesurables, telles que l'énergie de liaison, la polarisabilité, la conductivité, etc., plutôt que la fonction d'onde elle-même.

Les premiers principes de calcul « First principles calculations » (également appelés ab-initio) sont basés sur l'équation de mouvement fondamentale, telle que l'équation de la mécanique quantique de Schrödinger avec approximations minimales sans paramètres empiriques (données expérimentales). Ab initio est un terme latin qui signifie "dès le début". Le solide est constitué d'atomes composés eux-mêmes de noyau chargé positivement et un nombre d'électrons chargés négativement. Les interactions entre les atomes sont déterminées par les interactions de leurs électrons et noyaux constitutifs. Ainsi, la prédiction de la structure géométrique et électronique du solide nécessite le calcul de l'énergie mécanique quantique totale du système et la minimisation de cette énergie en respectant les coordonnées électroniques et nucléaires.

## I.2 Équation de Schrödinger :

Une description complète du comportement mécanique quantique des atomes exige une considération détaillée des interactions entre les électrons et les noyaux. Puisque les électrons sont régis par les lois de la mécanique quantique, le problème des électrons multiples est en principe, entièrement décrit par l'équation de Schrödinger (I-1). Elle décrit un système d'électrons et de noyaux par une fonction d'onde  $\psi$ , qui est une entité fondamentale en mécanique quantique. L'équation de Schrödinger pour  $n$  électrons et  $N$  noyaux peut s'écrire comme :

$$H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (\text{I-1})$$

Où  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots$  représentent les coordonnées cartésiennes des « n » électrons, et  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots$  sont les coordonnées nucléaires des « N » noyaux, dans la molécule.

L'opérateur Hamiltonien  $H$ , est donné par :

$$H = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_I|} + \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} + \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_I - R_J|} \quad (\text{I-2})$$

Où

$E$  : l'énergie totale du système,

$\psi$  : la fonction d'onde,

$H$  : l'Hamiltonien de ce système,

$\vec{r}_i, \vec{R}_I$  : indique les positions des électrons et des ions,

$m_e$  : la masse d'un électron

$M_I$  et  $Z_I$  : sont respectivement la masse et la charge des noyaux.

Les deux premiers termes de l'équation (I-2) représentent les énergies cinétiques des électrons et des noyaux, et les trois autres termes représentent l'interaction de Coulomb électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau respectivement.

L'équation de Schrödinger convient aux petits systèmes comme l'atome d'hydrogène avec une symétrie sphérique. Pour les systèmes plus importants comme les molécules et les solides, des estimations supplémentaires doivent être faites, comme  $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$  qui simplifie les formules en unités atomiques.

Cependant, il est possible de faire un certain nombre d'approximations pour simplifier encore l'Hamiltonien dans l'équation ci-dessus. L'équation de Schrödinger peut être simplifiée par le développement d'approximations des corrélations électroniques avec une précision suffisante pour permettre la prédiction de diverses propriétés de la matière.

### I.3 L'approximation de Born- Oppenheimer :

Max Born et Julius Robert Oppenheimer [2] ont fait une approximation pour

résoudre l'équation de Schrödinger, connue sous le nom d'approximation de Born-Oppenheimer. L'approximation de Born-Oppenheimer était la première approximation employée pour simplifier l'équation de Schrödinger. Ils ont supposé que le mouvement électronique et le mouvement nucléaire dans les molécules peuvent être séparés. Cette approximation implique la séparation des degrés de liberté liés au mouvement des électrons et des noyaux. Les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons ( $m_e \ll m_N$ ), ce qui fait que les noyaux se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons ( $T_N \ll T_e$ ). Les noyaux sont alors considérés comme immobiles. Cela signifie que l'énergie cinétique des noyaux dans l'équation (I-2), qui est inversement proportionnelle à la masse nucléaire  $M_I$ , est relativement faible et peut être négligée, et nous considérons que l'énergie potentielle noyau-noyau  $V_{N-N}$  est constante.

Cela nous permet de définir un nouveau Hamiltonien sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{V}_{NN} + \hat{H}_{elec} \quad (\text{I} - 3)$$

Où

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{I} - 4)$$

$$\hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{I} - 5)$$

Où le premier terme est l'énergie cinétique électronique

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (\text{I} - 6)$$

Le deuxième terme est le potentiel électron-ions :

$$\hat{V}_{Ne} = -\sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad (\text{I} - 7)$$

Le dernier terme est l'énergie potentielle due à l'interaction électron-électron :

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{I} - 8)$$

Maintenant, la solution de l'équation de Schrödinger (I-4) avec  $\hat{H}_{elec}$  est la fonction d'onde électronique  $\Psi_{elec}$  et l'énergie électronique  $E_{elec}$  est :

$$\hat{H}_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}} \quad (\text{I} - 9)$$

L'énergie totale  $E_{\text{tot}}$  est alors la somme de  $E_{\text{elec}}$  et le terme de répulsion nucléaire constante  $E_{\text{nuc}}$  :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{elec}} + E_{\text{nuc}} \quad (\text{I} - 10)$$

Où

$$E_{\text{nuc}} = \sum_{I=1}^N \sum_{I>J}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (\text{I} - 11)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer réduit considérablement la complexité de l'équation de Schrödinger, mais l'équation de Schrödinger électronique qui en résulte est encore extrêmement complexe, en raison des interactions électron-électron.

Bien qu'il soit possible d'utiliser une fonction d'onde qui inclut explicitement la distance inter-électronique, mais cette approche est infaisable d'un point de vue informatique pour tous les systèmes sauf les très petits systèmes.

#### I.4 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock :

La difficulté avec la solution du problème à plusieurs corps réside dans l'interaction entre les atomes individuels. Cependant, le problème des corps multiples se découplera en un seul corps en l'absence d'interaction électron-électron. Hartree [3] a formulé le modèle des particules indépendantes, selon lequel chaque électron se déplace dans un potentiel effectif. L'attraction du noyau et les interactions répulsives moyennes dues aux autres électrons sont prises en compte dans le potentiel effectif. Chaque électron est ensuite décrit par sa propre fonction d'onde. Et la fonction d'onde à plusieurs corps peut être écrite comme un produit des fonctions d'onde d'électrons :

$$\Psi_{\text{H}} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \phi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{I} - 12)$$

Ici, les fonctions d'onde  $\phi_i(\vec{r}_i)$  sont les états normalisés des électrons individuels. C'est ce qu'on appelle l'approximation de Hartree. Comme les électrons sont des fermions, la nature antisymétrique de la fonction d'onde électronique doit être incorporée. La fonction d'onde totale de Hartree donnée dans l'équation (I-12) n'est pas antisymétrique dans les coordonnées électroniques. La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en compte l'exigence d'antisymétrie peut être réalisée simplement en estimant la fonction

d'onde d'électrons N comme un déterminant :

$$\Psi_{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_2(\vec{r}_N) \\ & & \cdot & \\ & & \cdot & \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \phi_N(\vec{r}_1) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I} - 13)$$

Cette approximation est connue sous le nom de l'approximation de Hartree-Fock [3,4], et ce déterminant à l'effet désiré, puisque l'échange de positions de deux électrons change de signe. Ainsi, dans l'approche de Hartree-Fock, la fonction d'onde N-électron est le produit antisymétrique des orbitales spin-spin individuelles. En utilisant la méthode variationnelle, on peut déterminer le déterminant Slater optimal avec les «meilleures» orbitales de spin électronique.

### I.5 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT):

La Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) est une méthode de modélisation quantique utilisée en physique et en chimie pour étudier la structure électronique (principalement l'état fondamental) des systèmes à plusieurs corps, en particulier les atomes, les molécules et les phases condensées. Avec cette théorie, les propriétés d'un système à plusieurs électrons peuvent être déterminées en utilisant des fonctions (c'est-à-dire des fonctions d'une autre fonction) qui dans ce cas est la densité électronique spatialement dépendante.

L'idée principale de la DFT est de décrire un système de fermions interagissant via sa densité et non via sa fonction d'onde à plusieurs corps. La théorie fonctionnelle de densité originale a été généralisée pour traiter de nombreuses situations différentes: les systèmes polarisés en spin, systèmes multi-composants, énergie libre à des températures finies, etc.

Elle a été développée par Hohenberg et Kohn [5] et Kohn et Sham [6], pour avoir une théorie exacte de la structure électronique. Le concept de base est qu'au lieu de traiter l'équation de Schrödinger à plusieurs corps qui implique la fonction d'onde à plusieurs corps  $\Psi(\vec{r}_i)$ , on traite d'une formulation du problème qui implique la densité totale des électrons  $n(\mathbf{r})$ . Elle est devenu la méthode de choix au cours des dernières années pour déterminer la structure électronique des molécules, des amas, des solides ou de tout autre système constitué de noyaux et d'électrons [7-9].

### I.5.1 Modèle Thomas-Fermi :

La première approche pour utiliser la densité électronique d'un système  $n(\mathbf{r})$  pour calculer son énergie totale a été formulée par Thomas et Fermi [10,11].

La densité électronique détermine la probabilité de trouver l'un des  $N$  électrons dans un élément de volume  $d\mathbf{r}_1$ , alors que les autres  $N-1$  électrons ont des positions arbitraires et sont données par:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \dots \int |\Phi_e(X_1, X_2, \dots, X_N)|^2 dX_1 dX_2 \dots dX_N \quad (\text{I} - 14)$$

Par rapport à la fonction d'onde, la densité électronique a l'avantage qu'elle ne dépend que de 3 coordonnées spatiales au lieu de  $3N$ , mais contient toujours toutes les informations nécessaires pour déterminer l'Hamiltonien, c'est-à-dire le nombre d'électrons  $N$ , les positions des noyaux  $R_A$  et la charge des noyaux  $Z_A$ .  $N$  est simplement donné par l'intégrale sur  $\rho(\mathbf{r})$ :

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (\text{I} - 15)$$

Dans leur modèle, Thomas et Fermi ont formulé l'énergie totale d'un système en termes de densité électronique en utilisant le gaz d'électrons uniforme comme un modèle pour l'énergie cinétique, et traiter classiquement l'attraction nucléaire-électronique et la répulsion électron-électron:

$$E_{\text{TF}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{I} - 16)$$

Les résultats réels obtenus par le modèle de Thomas-Fermi pour les atomes ne sont pas très précis, car il n'y a ni échange ni corrélation inclus et l'énergie cinétique de Thomas-Fermi n'est qu'une approximation très grossière de la véritable énergie cinétique.

Pour les molécules, la description est encore pire car aucune fixation moléculaire n'est prédite dans la méthode, ce qui a conduit à considérer le modèle de Thomas-Fermi comme peu important pour donner des résultats quantitatifs en physique atomique, moléculaire ou solide.

### I.5.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Cette théorie a eu un impact énorme sur les calculs réalistes des propriétés des molécules et des solides, et son application aux différents problèmes continue de se développer. Dans cette théorie, on traite avec la formulation du problème qui implique la densité totale des électrons  $\rho(\mathbf{r})$ . C'est une énorme simplification puisque la fonction d'onde à plusieurs corps n'a pas besoin d'être explicitement spécifiée, comme cela a été fait dans les approximations discutées précédemment.

En 1964, Hohenberg et Kohn [5] ont formulé deux théorèmes qui justifient formellement l'utilisation de la densité électronique comme variable de base pour déterminer l'énergie totale et qui est devenu le fondement de la théorie de la fonctionnelle densité moderne. Le premier théorème indique que la fonction d'onde, qui occupe une place centrale dans la théorie quantique, peut être remplacée par la densité d'état fondamental sans perte d'information et le second théorème est plus ou moins l'équivalent du principe de variation de la mécanique quantique standard [7, 12].

#### Théorème 01 :

Il indique que pour un état fondamental non dégénéré d'un gaz d'électrons dans un potentiel externe, il existe une correspondance un-à-un entre le potentiel externe  $V_{\text{ext}}$ , la fonction d'onde  $\Psi_e$ , et la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . La densité électronique définit donc de manière unique le potentiel externe. L'énergie électronique d'un système peut alors être formulée en fonction de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HF}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V_{\text{ext}} d\mathbf{r} \quad (\text{I} - 17)$$

Ici,  $F_{HF}[\rho(\mathbf{r})]$  est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn qui ne dépend pas du potentiel externe et qui est donc universelle. Il contient l'interaction électron-électron  $E_{ee}[\rho]$  ainsi que l'énergie cinétique des électrons  $T_e[\rho]$ :

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (\text{I} - 18)$$

Si l'on pouvait trouver une expression explicite pour ce fonctionnel, l'équation (I.18) fournirait une solution exacte à l'équation de Schrödinger. Malheureusement, une forme explicite du fonctionnel est inconnu. L'interaction électron-électron peut en outre être divisée en Répulsion de Coulomb  $J(n)$  et une partie non-classique  $E_{\text{ncl}}(\rho)$ :

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (\text{I} - 19)$$

La partie non-classique,  $E_{ncl}[\rho]$  contient toutes les contributions de l'échange d'auto-interaction et de la corrélation de Coulomb. Trouver de bonnes approximations pour  $T_e[\rho]$  et  $E_{ncl}[\rho]$  est toujours l'une des principales tâches de DFT.

### **Théorème 02 :**

Le second théorème de Hohenberg et Kohn affirme que le principe variationnel est valable pour la minimisation de l'énergie par rapport à la densité électronique, c'est-à-dire pour toute densité électronique bien arbitraire  $\rho(r)$ :

$$\rho(r) \geq 0 \text{ and } \int \rho(r) dr = N \quad (\text{I} - 20)$$

L'énergie la plus basse  $E_0$  est seulement donnée en fonction de la densité de l'état fondamental  $\rho_0(r)$ :

$$E_0 = E[\rho_0(r)] \leq E[\rho(r)] \quad (\text{I} - 21)$$

Comme mentionné ci-dessus, une forme exacte de la fonction  $F_{HK}[\rho]$  de Hohenberg-Kohn n'est pas connue. En ce qui concerne le principe variationnel cela signifie que l'énergie de l'état fondamental obtenue avec cette fonctionnelle approximative ne doit pas nécessairement être une limite supérieure pour l'énergie de l'état fondamental du système réel. Le principe variationnel ne peut alors que donner à l'état fondamental de l'énergie du système spécifié par une fonctionnelle approximative.

La minimisation de l'énergie est réalisée sous la contrainte d'un nombre constant d'électrons  $N$ , ce qui donne une équation d'Euler-Lagrange:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I} - 22)$$

Où,  $\mu$  est le potentiel chimique des électrons.

### I.5.3 Les équations de Kohn-Sham :

Environ un an après la publication des théorèmes de Hohenberg-Kohn, Kohn et Sham ont proposé un moyen d'approximer le fonctionnel universel,  $F_{HK}(n)$  [6].

Le concept de base de leur approche est de séparer l'énergie cinétique fonctionnelle  $T_e$  dans l'énergie cinétique d'un système de référence non-interactif  $T_s$  et une partie inconnue  $T_c$  qui contient les corrections dues à l'interaction entre les électrons dans le système réel.

Pour un système d'électrons sans interaction, l'énergie cinétique peut être calculée exactement en utilisant la fonction d'onde à une particule  $\varphi$  :

$$T_s = \sum_i^n \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (\text{I} - 23)$$

La fonction H-K peut alors être exprimée comme:

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (\text{I} - 24)$$

Et  $E_{XC}[\rho]$  est défini comme,

$$E_{XC}[\rho] = T_e[\rho] - T_s[\rho] + E_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (\text{I} - 25)$$

L'énergie d'échange-corrélation contient la différence de l'énergie cinétique entre le système réel interagissant et le système non-interactif ainsi que la partie non classique de la répulsion électron-électron  $E_{ee}$ . Suivant cette approche, le problème des corps multiples est à nouveau mappé sur un problème de particule unique efficace et tous les termes inconnus sont fusionnés dans la partie de corrélation d'échange.

Les fonctions d'onde à une particule peuvent maintenant être déterminées par des équations efficaces à une particule sous la contrainte pour reproduire la densité du système réel interagissant.

Cela donne les équations de Kohn-Sham (KS):

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{I} - 26)$$

Avec le potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(r)$  contenant le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(r)$ , le potentiel de Coulomb classique et le potentiel d'échange-corrélation  $V_{\text{xc}}(r)$ :

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{\text{xc}}(r) \quad (\text{I} - 27)$$

La densité électronique du système réel,  $n(r)$  peut être exprimée en termes d'orbitales de Kohn-Sham  $\varphi$ :

$$\rho(r) = \sum_i^N |\varphi(r)|^2 \quad (\text{I} - 28)$$

Et le potentiel d'échange-corrélation est donné par la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à la densité électronique:

$$V_{\text{XC}}[n(r)] = \frac{\delta E_{\text{XC}}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (\text{I} - 29)$$

Puisque le potentiel effectif  $V_{\text{eff}}$  dépend déjà de la densité électronique elle-même, les équations de Kohn-Sham pour  $V_{\text{eff}}$  et  $\rho(r)$  doivent être résolues de manière cohérente.

En approche auto-cohérente, on part d'un  $\Psi$  approprié pour obtenir  $\rho(r)$ ; construire  $V_{\text{eff}}$ ; résoudre l'équation de Kohn-Sham pour obtenir un nouvel ensemble de  $\Psi_s$  pour obtenir une nouvelle  $\rho(r)$ ; mélanger l'ancien et le nouveau  $\rho(r)$ ; continuer la procédure jusqu'à ce qu'une convergence en  $\rho(r)$  soit atteinte. L'énergie totale est alors déterminée à partir de la densité finale  $\rho(r)$ :

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - V_{\text{H}}[\rho] - E_{\text{XC}}[\rho] - \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) dr \quad (\text{I} - 30)$$

Le formalisme de Kohn-Sham est exact en principe et se distingue de Hartree et les méthodes de Hartree-Fock car elles intègrent pleinement les effets d'échange-corrélation des électrons. La fonction de corrélation d'échange  $E_{\text{XC}}[\rho]$  est le seul paramètre qui reste inconnu.

Trouver de bonnes approximations pour cela est toujours l'un des plus grands défis de la DFT moderne. Certaines idées de base de la construction d'échange-corrélation fonctionnelle sont décrites dans la section suivante.

### I.5.4 Potentiel de corrélation-échange :

Dans la procédure de Kohn-Sham décrite ci-dessus, le problème principal est la fonction d'échange-corrélation inconnue dans l'équation (I-25). Il n'y a pas d'expression pour ce terme, il n'est donc pas possible de résoudre les équations de Kohn-Sham. Plusieurs approximations ont donc été imaginées pour obtenir une forme explicite pour ce fonctionnel. Les approximations les plus utilisées en physique des solides sont l'approximation de densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA).

#### I.5.4.1 L'Approximation de densité locale (LDA) :

L'approximation de densité locale (LDA) est la base de toutes les fonctionnelles approximatives de corrélation d'échange. Au centre de ce modèle se trouve l'idée d'un gaz d'électrons uniforme. C'est un système dans lequel les électrons se déplacent sur une distribution de charge de fond positive de sorte que l'ensemble total est neutre. D'un point de vue théorique, l'énergie d'échange-corrélation est paramétrée par Hedin et Lundqvist [13]. LDA est trouvé pour être exact pour les métaux de transition en raison du fait que la densité électronique varie légèrement (ainsi que la LSDA [14] si on ajoute le spin dans les équations).

L'idée centrale du LDA est l'hypothèse que nous pouvons écrire  $E_{XC}$  sous la forme suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}(\rho(r))dr \quad (\text{I} - 31)$$

Où  $\varepsilon_{XC}(\rho(r))$  est l'énergie d'échange-corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons homogène. Cette énergie d'une particule est pondérée avec la probabilité  $\rho(r)$  qu'il y ait un électron à cette position. La quantité  $\varepsilon_{XC}(\rho(r))$  peut être subdivisée en contributions d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{XC}(\rho(r)) = \varepsilon_X(\rho(r)) + \varepsilon_C(\rho(r)) \quad (\text{I} - 32)$$

La partie d'échange,  $\varepsilon_X$ , qui représente l'énergie d'échange d'un électron dans un gaz d'électrons uniforme d'une densité particulière, a été dérivée à l'origine par Bloch et Dirac à la fin des années 1920.

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{I} - 33)$$

Aucune expression explicite de ce type n'est connue pour la partie de corrélation,  $\varepsilon_c$ .

L'expérience a montré que l'approximation LDA donne des énergies d'ionisation des atomes, des énergies de dissociation des molécules et des énergies cohésives avec une précision juste de 10-20%. Cependant, l'approximation LDA donne des longueurs de liaison de molécules et de solides typiquement avec une précision étonnante de  $\sim 2\%$ .

#### I.5.4.2 L'Approximation du gradient généralisée (GGA) :

Le concept de base utilisé dans les deux précédentes approximations (LDA / LSDA), c'est-à-dire le gaz d'électrons homogène, est assez éloigné de la situation réaliste. En d'autres termes, nous pouvons dire que la densité dans le système réel varie rapidement. Cette lacune de LDA a été surmontée par la GGA parce que le gradient de densité jouera un rôle crucial. La GGA ne compte pas seulement sur les informations de la densité  $\rho(r)$  à un point particulier, mais aussi sur la non-homogénéité de la vraie densité électronique (avec gradient de densité). Tout d'abord, Hamann et al [15] modifient la LDA en l'interprétant comme un premier terme d'une expansion de Taylor de la densité uniforme. En étendant la série avec le prochain terme le plus bas [16,17], la fonction d'énergie  $E_{XC}$  devient (et ceci est connu comme l'approximation d'expansion généralisée (GEA)) :

$$E_{XC}^{GEA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) d^3r + \sum_{\sigma\sigma'} \int C_{XC}^{\sigma,\sigma'}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) \frac{\vec{\nabla}\rho_\sigma}{\rho_\sigma^{2/3}} \frac{\vec{\nabla}\rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{2/3}} d^3r \quad (\text{I.34})$$

Où  $\sigma$  et  $\sigma'$  indiquent, respectivement, les composantes hautes et basse du spin.

Malheureusement, cette approximation n'a pas pu servir son but et qu'elle s'avère plutôt être pire que la simple LDA. En GGA, le comportement du gradient est modifié de manière à préserver les propriétés souhaitées. Il est plus pratique [16] de définir la fonctionnelle comme gradient d'équation (I.34).

$$\begin{aligned} E_{XC}^{GEA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] &= \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, |\vec{\nabla}\rho_\uparrow(r)|, |\vec{\nabla}\rho_\downarrow(r)|, \dots) d^3r \\ &= \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho(r)) F_{CX}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, |\vec{\nabla}\rho_\uparrow(r)|, |\vec{\nabla}\rho_\downarrow(r)|, \dots) d^3r \end{aligned} \quad (\text{I.35})$$

Avec :  $F_{XC}$  est une quantité dimensionnelle, et  $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho)$  est l'énergie d'échange du gaz non polarisé. Pour la partie d'échange,

$$E_x[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \frac{1}{2} [E_x[2\rho_\uparrow] + E_x[2\rho_\downarrow]] \quad (\text{I.36})$$

$E_x[\rho]$  est l'énergie d'échange d'un système non polarisé avec une densité  $\rho(r)$ .

Contrairement à la LDA, GGA prend en charge la densité de charge non uniforme et cela peut s'exprimer en termes de gradient et de dérivée spatiale supérieure de la densité de la charge totale. L'approximation GGA donne également de meilleurs résultats que LDA même pour les systèmes dans lesquels la densité varie lentement.

Les travaux de Perdew et ces collaborateurs [18] appliqués sur plusieurs systèmes ont montré des résultats prometteurs. Par exemple pour le Fer la LDA a montré que le fcc-Fe non magnétique avait une énergie totale plus basse que celle du bcc-Fe ferromagnétique expérimentalement, ils ont observé que le bcc-Fe possède l'état fondamental le plus bas et qui a été confirmé par les calculs ab-initio avec l'utilisation de GGA. Ces travaux montrent que l'approximation GGA fait des améliorations importantes sur les résultats obtenus par rapport à ceux de la LDA.

### I.5.5 L'auto-cohérence dans les calculs :

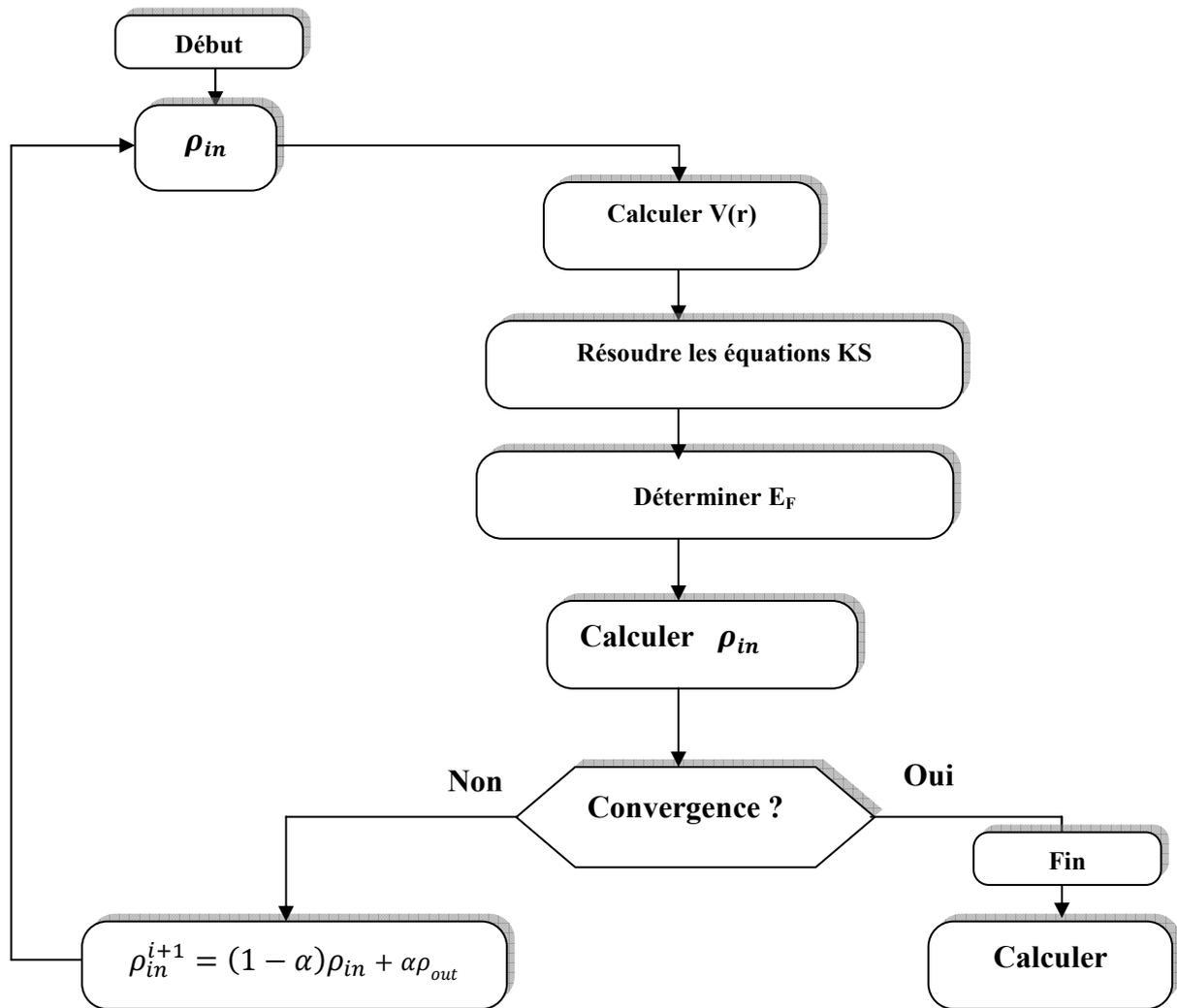
Pour simplifier les calculs, on traite les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiennent d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **figure I.1**. On commence par une densité d'essai  $\rho_{in}$  pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de Kohn Sham, et on résout les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité  $\rho_{out}$ . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I.37})$$

$i$  : représente l' $i^{\text{ème}}$  itération.

$\alpha$  : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.



**Figure I.1** : Diagramme d'itération dans la procédure « self-consistent » pour résoudre les équations de Kohn-Sham dans la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

## I.6 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

### I.6.1 Généralité :

Dans toute application pratique, l'effort de calcul augmente de manière significative avec le nombre d'électrons à prendre en compte. L'observation que la liaison chimique est presque entièrement déterminée par les électrons de valence, alors que l'influence des électrons du cœur est négligeable, a donné lieu à l'idée de remplacer les électrons centraux par un potentiel effectif ou pseudo-potentiel [19,20], de sorte qu'ils ne doivent pas être pris explicitement en compte. Ceci est appelé pseudo-méthode des ondes planes. La méthode des ondes planes a été appliquée avec un grand succès pour comprendre et prédire les propriétés à l'état solide, en particulier pour les semi-conducteurs, ainsi que pour les métaux.

D'un autre côté, il y a des raisons pour lesquelles les méthodes alternatives sont attrayantes. Pour certains éléments, il existe une interaction significative entre le noyau et des électrons de valence, ou on peut être intéressé par les propriétés dues aux électrons de noyau. Ainsi, des bases différentes devraient être conçues pour étendre les fonctions d'onde.

### I.6.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

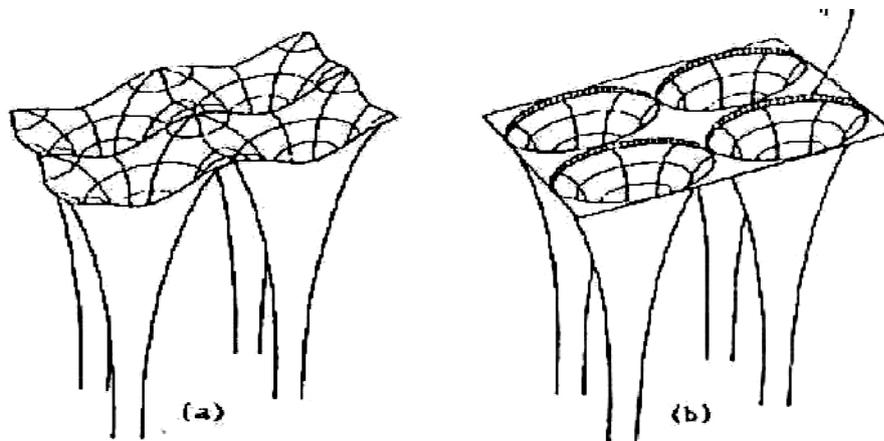
En 1937, Slater [21] a introduit les ondes planes augmentées comme fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent maintenant aux équations de Kohn-Sham dans la DFT et qui devient la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW) après plusieurs modifications faites par Anderson [22].

Compte tenu du comportement des électrons dans l'espace, lorsque les électrons sont éloignés des noyaux, ils montrent le comportement des électrons libres et sont ensuite décrits de manière appropriée par des ondes planes. Alors que, quand ils sont proches des noyaux, les électrons se lient fortement à leurs noyaux, leur comportement est tout à fait comme dans un atome libre et ils pourraient être décrits plus efficacement par des fonctions de type atomique.

Par conséquent, tout l'espace peut être divisé techniquement en deux régions: les sphères atomiques ne se chevauchant pas (régions appelées Muffin-Tin (MT)) et interstitielles (I) (Figure I.2 et I.3). De manière correspondante, le potentiel dans l'ensemble de l'espace peut être défini comme :

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (I.38)$$

Avec :  $r = |\vec{r}|$



**Figure I.2 :** Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions:  
(a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.

Donc, Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions, la région de cœur et la région interstitielle ; La région près du noyau est limitée par une sphère atomique (S) de rayon  $r_0$  et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{I. 39})$$

$\Omega$  : Volume de la maille unitaire.

$Y_{lm}$  : Les harmoniques sphériques.

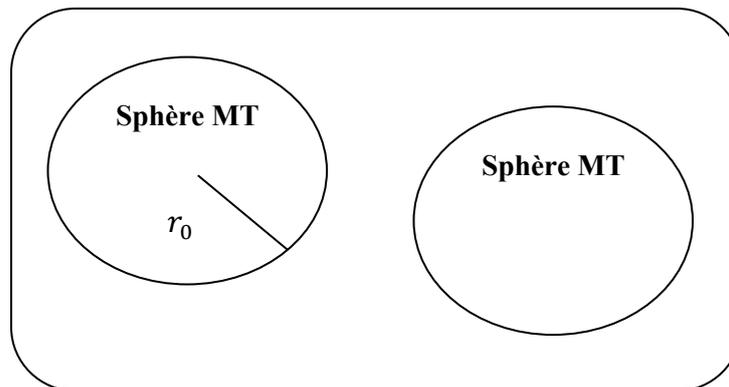
$C_{\vec{G}}$  : Coefficients de développement.

$U_l(r)$  : La solution régulière de l'équation suivante,

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{I. 40})$$

Où  $E_l$  : paramètre d'énergie.

$V(r)$  : Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.



**Figure I.3** : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, et elles sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [21]. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{I} - 41)$$

$U_1, U_2$  : sont les solutions radiales pour ces énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas où le potentiel est sphérique. Donc, il prouve que  $E_l$  est égale à la valeur propre  $E$ .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\emptyset(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_g$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouverons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(r_l)} \sum_G C_g j_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{I} - 42)$$

$j_l$  : La fonction de Bessel.

L'origine est prise au centre de la sphère et  $r$  est son rayon, Ainsi les  $A_{lm}$  sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes. Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont des coefficients variationnel dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l'énergie  $E_l$ . Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec  $E_l$  égale à la bande d'énergie indiquée par  $G$ . ceci signifie que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique alors de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction  $U_l(r)$  qui apparaît dans l'équation (I-39) est dépendante de  $E_l$ , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [22], ainsi que celui de Koelling et Abrman [23]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\emptyset(r)$  à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  par rapport à l'énergie.

### I.6.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

Afin de surmonter le problème de non-linéarité dans la méthode APW, Andersen (1986) [22], a développé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). Dans son idée, la fonction radiale  $U_l$  est élargie par une expansion de Taylor autour de  $E_l$  :

$$U_l(r, E_l) = U_l(r, E_l^1) + (E_l - E_l^1)\dot{U}_l(r, E_l^1) + O((E_l - E_l^1))^2 \quad (\text{I} - 43)$$

En substituant l'équation (I-43) à l'équation (I-39), nous obtenons la formulation de la base de données LAPW :

$$\varphi_{\mathbf{k}}^{\text{LAPW}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \left( \sum_{lm} [A_{lm,k} U_l(r, E_l^1) + B_{lm,k} \dot{U}_l(r, E_l^1)] Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \right) & (r \leq r_0) \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} & (r \geq r_0) \end{cases} \quad (\text{I} - 44)$$

Dans la région interstitielle, l'ensemble de base est le même que dans la méthode APW, mais dans les sphères MT, les fonctions de base ne dépendent pas seulement de  $U_l$ , mais aussi de sa dérivée énergétique  $\dot{U}_l$ . Il est très clair que la méthode LAPW est donc plus flexible qu'APW dans les sphères MT. Connaître la valeur exacte de  $E_l$  comme dans APW n'est plus important.

Pour une valeur fixe de  $E_l^1$ , les fonctions de base modifiées (équation I-43) offrent une flexibilité supplémentaire pour couvrir une grande région énergétique autour de cette énergie de linéarisation. Afin de déterminer à la fois  $A_{lm,k}$  et  $B_{lm,k}$ , les fonctions dans les sphères MT doivent correspondre à la fonction d'onde plane à la fois en valeur et en pente à la limite de la sphère. Cependant, les dérivées continues nécessitent des coupures d'ondes planes plus élevées pour atteindre un niveau de convergence donné.

L'approximation de Muffin-Tin a été fréquemment utilisée dans les années 1970 et fonctionne raisonnablement bien dans des systèmes hautement coordonnés (métalliques) tels que les métaux cubiques à faces centrées (fcc). Cependant, pour les solides liés par covalence, les structures ouvertes ou en couches, l'approximation de Muffin-Tin est une approximation médiocre et conduit à de sérieux écarts avec l'expérience. Dans tous ces cas, un traitement sans approximation de forme est essentiel.

Le potentiel et la densité de charge sont tous deux étendus en harmoniques de réseau

(à l'intérieur de chaque sphère atomique) et en séries de Fourier (dans la région interstitielle).

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) & (r \leq r_0) \\ \sum_{\mathbf{k}} V e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & (r \geq r_0) \end{cases} \quad (\text{I} - 45)$$

Ainsi, leur forme est complètement générale, de sorte qu'un tel schéma est appelé calcul à plein potentiel. Le choix des rayons de la sphère n'est pas très critique dans les calculs de potentiels complets, contrairement à l'approximation des muffins, dans laquelle on obtiendrait différents rayons comme choix optimal selon que l'on regarde le potentiel (maximum entre deux atomes adjacents) ou la densité de charge (minimum entre deux atomes adjacents).

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\varnothing(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0 \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{I} - 46)$$

Où

$A_{lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_l$ .

$B_{lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $\dot{U}_l$ .

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode LAPW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{I} - 47)$$

Avec  $O((E - E_l)^2)$  dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de  $O(E - E_l)^2$  et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre  $O(E - E_l)^4$ . Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul  $E_l$ . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

#### I.6.4 Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$ :

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la

densité de charge) sont d'ordre de  $O(E - E_l)^2$  et dans les bandes d'énergie de l'ordre de  $O(E - E_l)^4$ , ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre  $E_l$  près du central de la bande si on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre  $E_l$  en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$  et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'entre eux.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terre rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne possèdent pas le même  $l$ .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de  $E_l$ . Le cas le plus critique est là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes. Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion, elles sont hautement localisées dans la sphère, et elles ont un caractère  $l$  de l'état de cœur.

Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie  $E_l$  égale à l'énergie de l'état du cœur.

### I.6.5 Constructions des fonctions radiales:

Dans la méthode (FP-LAPW) Les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  sont continues à la limite de la sphère, et dans la région interstitielle ou elles sont des ondes planes.

Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

- 1- les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$ .
- 2- les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfirent aux conditions et aux limites.

La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure  $l_{max}$  de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes,  $G_{max}$ .

Ceci peut être réalisé en notant que  $l_{max}$  permet une représentation des fonctions avec un nœud maximum de  $2l_{max}$  le long du grand cercle autour de la sphère, c'est à dire la distance de  $2\pi R_\alpha$  ou  $l_{max}/\pi R_\alpha \cdot noeud/a_0$  en unités atomique. D'un autre coté,  $G_{max}$  correspond à une onde plane avec  $(G_{max} / \pi \cdot noeud)a_0$ . En réalisant cela, on suggère un critère  $R_\alpha G_{max} = l_{max}$  qui est très bien suivi en pratique. Puisque les calculs de FP-LAPW sont généralement très convergents pour  $R_\alpha G_{max}$  dans la rangée 7.5-9, ceci est un résultat de la valeur de  $l_{max} \approx 8$  .

### I.6.5.1 Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_l$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe  $E_l$ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{I. 48})$$

Où  $V(r)$  : est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT. La dérivée par rapport à l'énergie  $U_l$  d'après est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{I. 49})$$

L'orthogonalisation de  $U_l(r)$  et de  $\dot{U}_l$  d'après est donné :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{I. 50})$$

Avec le choix de la norme  $\|U'_l\|$  permet l'indication de rang pour lequel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson.

$$\|U'_l\| \cdot |E_i - E| \leq 1 \quad (\text{I. 51})$$

Où  $E_l$  est le paramètre d'énergie et  $E$  l'énergie des bandes. Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- 1- On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.

2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).

3- On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

Dans ce qui suit, on va exposer les deux premières méthodes mais la troisième option a été appliquée par Goedecker [24].

### I.6.5.2 Les fonctions radiales relativistes :

Dans le cas des éléments lourds ayant un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste. Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères MT. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman [25] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbit [26-29]. Les solutions de l'équation de Dirac sont :

$$\Psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -if_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \quad (\text{I. 52})$$

$k$  : le nombre quantique relativiste.

$\chi_{kv}$  : est le spin-orbit à deux composants (les coordonnées radiales ont été supprimé).

Koelling et Harmon [29] utilisent une nouvelle fonction :

$$\emptyset_k = \frac{1}{2MC} g'_k \quad (\text{I. 53})$$

Avec

$$M = m + \frac{1}{2C^2} (E - V) \quad (\text{I. 54})$$

$g'_k$  : est la dérivée radiale de  $g_k$ ,  $m$  est la masse et  $C$  est la vitesse de la lumière dans le vide.

La solution en fonction des nombres quantiques habituels  $lm$  s'écrit comme suit :

$$\emptyset_k = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \left[ \frac{i}{2MC} \sigma_r \left( -g' + \frac{1}{r} g_1 \sigma \right) Y_{lm} \chi_s \right] \end{bmatrix} \quad (\text{I. 55})$$

Où  $\chi_s$  : est la composante spin-orbite non relativiste (spin haut, spin bas). Définissant  $P_l r g_l$  et  $Q_l = r C \emptyset_l$ , l'équation séculaire relativiste devient :

$$\dot{P}_l = 2MQ + \frac{1}{2}P_l \quad (\text{I.56})$$

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{2}Q + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{I.57})$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la méthode prédicteur-correcteur par exemple, en donnant les conditions aux limites.

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = C \frac{1}{(2Z/C)} ([l(l+1) + 1 - (2Z/C)^{1/2} - 1]) \quad (\text{I.58})$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en additionnant le terme  $[-\left(\frac{\dot{V}}{4M^2C^2}\right)(k+1)P]$ . La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste.

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{2}\dot{P}_l \quad (\text{I.59})$$

et

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r}\dot{Q}_l \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[ \frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] \dot{P}_l \quad (\text{I.60})$$

Les composantes  $g_l$  et  $f_l$  peuvent être déterminées en utilisant les définitions de  $P_l$ ,  $Q_l$  et  $\dot{Q}_l$ .

Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'Hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité  $U_l^2$  est remplacée dans l'équation (I.50) de normalisation par le terme  $g^2 + f^2$ .

### I.6.6 Résolution de l'équation de Poisson :

Dans l'équation de Kohn et Sham, le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange-corrélation et le potentiel de Coulomb (une somme du potentiel de Hartree et le potentiel nucléaire).

À l'aide de l'équation de Poisson, On peut déterminer le potentiel coulombien. On a :

$$\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (\text{I.61})$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela Hamann [30] et Weinert [31] ont proposé une méthode de résolution dite " pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes.

- 1- la densité de charge est continue et varie lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varie rapidement dans la région du cœur.
- 2- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région du cœur.

La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{I.62})$$

Le développement de la fonction de Bessel permet de calculer les ondes planes :

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(\vec{G}\vec{r})}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{I.63})$$

Alors

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|\vec{G}||\vec{r} - \vec{r}_\alpha|) Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha) \quad (\text{I.64})$$

Où  $r$  : est la coordonnée radiale.

$r_\alpha$  : est la position de la sphère  $\alpha$ .

Le potentiel coulombien devient :

$$(V)_c(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (\text{I.65})$$

En intégrant l'équation (I.63), on trouve :

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_V(r) \quad (\text{I.66})$$

Où :  $V_{PW}$  : Le potentiel interstitiel.

Soit

$$V_{PW}(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (\text{I.67})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[ \frac{r}{R} \right] + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_V(r') + r^l \int_x^R dr' r'^{l-1} \rho_V(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{R_x} dr' r'^{l+2} \rho_V(r') \right\} \quad (\text{I.68})$$

Où,  $\rho_V(r)$ : sont les parties radiales de la densité de charge.

### I.6.7 Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

L'énergie de linéarisation  $E_l$  est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de  $E_l$ , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'un des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

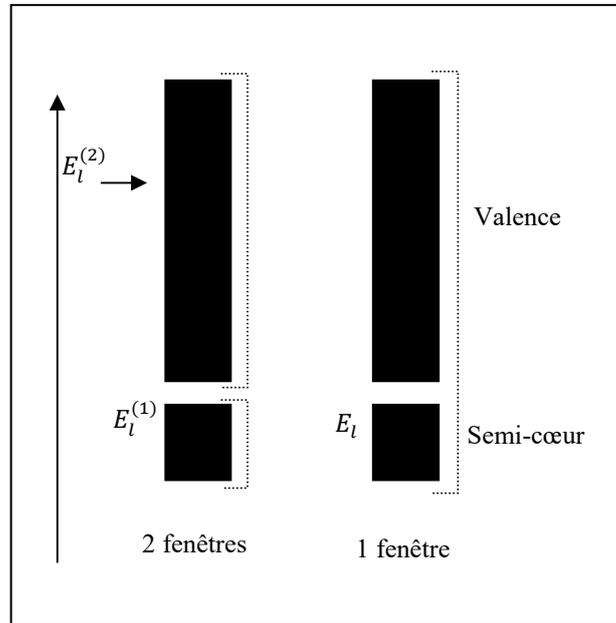
#### I.6.7.1 Les fenêtres d'énergies multiples :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$ . Cette procédure de traitement est illustrée dans la **Figure I.4**.

Dans ce traitement par moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_l(\vec{r})$  et  $\dot{U}_l(\vec{r})$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la

surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.



**Figure I.4 :** les fenêtres d'énergie multiple.

#### ***1.6.7.2 Développement en orbital local :***

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Des travaux avec cette technique [32-35] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre a la forme suivante :

$$\varnothing_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{I. 69})$$

Où  $C_{lm}$  : sont ces coefficients possédant la même nature de coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$ .

#### **1.6.8 Traitement des effets de spin-orbite :**

Dans l'étude non relativiste le terme spin-orbit est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou des substances magnétiques.

On peut calculer les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère, comme suit :

$$\begin{aligned}
\langle \varphi_G^\sigma | H^{SO} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle = & \sum_{lm'l'm'} \left[ A_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \right] + \\
& B_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + A_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + \\
& B_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle
\end{aligned} \tag{I.70}$$

Avec

$$\langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi\sigma_{ll'} \left( \chi_\sigma^+ Y_{ml}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{\sigma'} \int dr P_l P_{l'} \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) \tag{I.71}$$

Où  $P_l$  est la partie la plus importante de la fonction radiale  $U_l$  et  $V$  la partie sphérique du potentiel.

Le programme utilisé dans ce travail est le Wien2k (Blaha et al., 2008) [36], basé sur la méthode FP-LAPW.

## I.7 Wien2k :

Les calculs dans ce travail sont effectués à l'aide du programme WIEN2k [36]. Ce programme contient plusieurs sous-programmes, décrits brièvement ci-dessous. Le programme comporte deux parties principales: l'initialisation et le cycle du champ auto-cohérent (SCF). L'organigramme du code est donné à la **Figure I.5**.

- **Initialisation** (Configuration de la cellule de l'unité et génération de la densité initiale):

Dans ce sous-programme, des densités atomiques sont générées et superposées pour obtenir une densité cristalline initiale pour le calcul SCF. De plus, les potentiels atomiques et, éventuellement, les densités de valence atomique sont créés. Des informations sur les valeurs du  $l$  et  $m$  de la représentation harmoniques du réseau et le nombre de coefficients de Fourier de la densité de charge interstitielle sont insérées en tant que fichier d'entrée dans cette partie.

- **LAPW0** (Construction du potentiel effectif):

L'équation de Poisson est résolue et le potentiel total est calculé comme la somme du potentiel de Coulomb et du potentiel de corrélation d'échange dans le programme LAPW0. La densité d'électrons (spin) est utilisée comme entrée et les parties sphériques ( $l = 0$ ) et non sphériques du potentiel sont générées. Le potentiel de corrélation d'échange est calculé numériquement sur une grille. De plus, la contribution de la force Hellmann-Feynman à la

force est également déterminée.

- **LAPW1** (résolution des équations de Kohn-Sham des électrons de valence):

L'Hamiltonien et la matrice de chevauchement sont configurés dans LAPW1. Leur diagonalisation fournit les valeurs propres et les vecteurs propres. Les méthodes LAPW et APW +  $l_0$  sont prises en charge. Pour une efficacité maximale, un mélange des deux est recommandé, c'est-à-dire que les fonctions de base APW +  $l_0$  sont utilisées pour des valeurs  $l$  physiquement significatives, tandis que les fonctions de base LAPW sont utilisées pour décrire des fonctions de valeurs  $l$  plus élevées.

- **LAPW2** (Construction de la nouvelle densité d'électrons):

L'énergie de Fermi est calculée. Les densités de charge électroniques sont étendues en fonction de la représentation de l'équation I.44 pour chaque état occupé et chaque vecteur  $k$ . Ensuite, les charges (partielles) correspondantes à l'intérieur des sphères atomiques sont obtenues par intégration.

- **CORE** (Le traitement des électrons du cœur):

Le potentiel et la densité de charge des électrons du noyau sont calculés.

- **LMIXER** (Génération de la densité d'entrée pour la prochaine itération):

Les densités d'électrons des états de base, semi-noyau et de valence sont combinées pour donner la nouvelle densité totale. Prendre seulement les nouvelles densités conduirait cependant à des instabilités dans le processus SCF itératif. Pour avoir un cycle SCF stable, il faut mélanger les densités nouvelles et anciennes afin d'obtenir une nouvelle densité.

$$n_{new}^{m+1} = (1 - \alpha)n_{new}^m + \alpha n_{old}^m \quad (\text{I. 72})$$

Ici  $\alpha$  est un paramètre de mélange. Dans le code WIEN2k, cela se fait (principalement) en utilisant le schéma de Broyden. L'énergie totale et les forces atomiques sont également calculées dans le mélangeur.

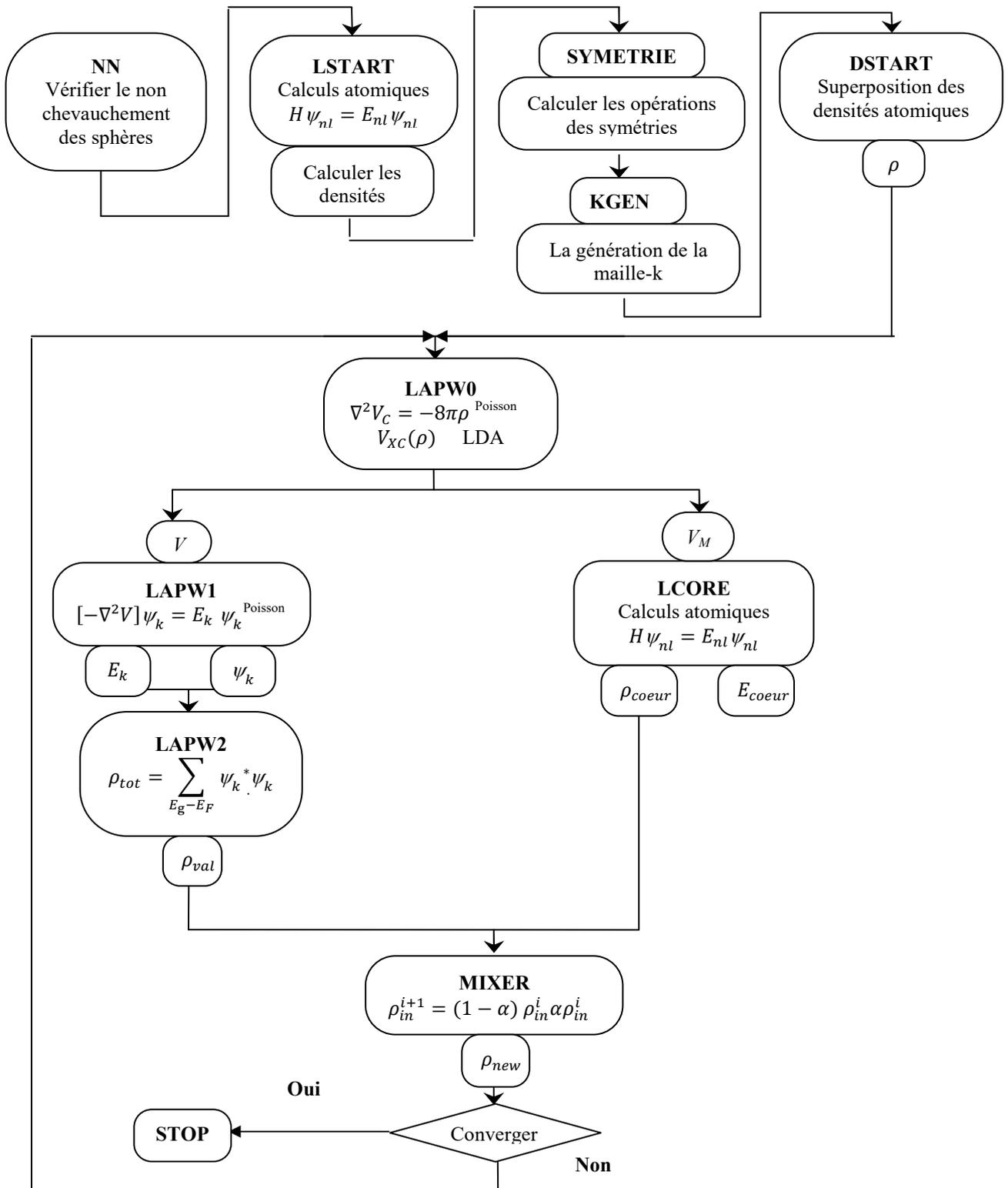


Figure I.5: la structure du programme Wien2k.

**Bibliographie :**

- [1] E. Schrödinger, Phys. Rev., vol. 28, no 6, pp. 1049-1070, (1926).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457, (1927).
- [3] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89, (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126, (1930).
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136,864, (1964).
- [6] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140, (1965).
- [7] M. R. Martin, Cambridge Univerisity Press pp.650, (2004).
- [8] K. Efthimios, Cambridge University Press, 676p, (2003).
- [9] J. Kohnoff, Cambridge University Press, (2006).
- [10] L.H.Thomas, Pro. Combridge Philos. Soc. 23, pp.542, (1927).
- [11] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73, (1928).
- [12] D. S. Sholl, and J. A. Steckel ,John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2009).
- [13] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064, (1971).
- [14] Y.Mokrousov, G. Bihlmayer, S.Blügel and S.Heinze. Phys. Rev.B 75, 104413, (2007).
- [15] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Phys. Rev. Lett. 43, 1494, (1979).
- [16] R. Hafner, D. Spišák, R. Lorentz and J. Hafner, Phys. Rev. B 65, 184432, (2002).
- [17] J.P.Perdew, J.A. Chevary , S.H.Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh and C.Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671, (1992).
- [18] J.P. perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, (1996).
- [19] M.L. Cohen and V. Heine, In Solid States Physics, 24 249, (1970).
- [20] R. W. Shaw and W. A. Harrison, Phys. Rev. 163 604, (1967).
- [21] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846, (1937).
- [22] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060, (1975).
- [23] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041, (1975).
- [24] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881, (1993).
- [25] D. Koelling and B.N. Harman, J. Phys. C 10, 3107, (1977).
- [26] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971, (1976).
- [27] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701, (1978).
- [28] T. Takeda, J. Phys. F: Met. Phys. 9, 815, (1979).
- [29] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675, (1980).
- [30] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662, (1979).

- [31] M. Weinert, *J. Math. Phys.* 22, 2433, (1981).
- [32] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661, (1979).
- [33] J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 35, 62, (1985).
- [34] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 34, 694, (1984).
- [35] Shaughnessy, D.J.G.R. Evans, M.I. Drby, *J. Phys. F* 14, 1671, (1987).
- [36] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k*, Techn. Universitat, Vienna, Austria, (2001).

*Chapitre II :*  
*Modélisation des diagrammes*  
*d'équilibres des phases binaires*  
*La Méthode CALPHAD*

## II-1 Introduction :

Pour plus de 30 ans, une technique de modélisation thermodynamique, connue sous le nom Méthode « CALPHAD » (Calculation of phase diagram), s'avère une approche fiable dans le développement des bases des données thermodynamiques et des calculs des équilibres des phases dans des matériaux multi composants [1,2]. Cette méthode est introduite par Larry Kaufman [3-6], qui a introduit systématiquement le concept fondamental de stabilité du réseau. Elle se repose sur la modélisation des propriétés thermodynamiques d'un système.

Une modélisation thermodynamique selon la méthode CALPHAD permet d'obtenir un ensemble cohérent de données thermodynamiques, pour un système chimique donné, par une procédure d'optimisation en utilisant toutes les informations théoriques et expérimentales disponibles.

La méthode CALPHAD est une technique de modélisation semi-empirique des diagrammes d'équilibre très utilisée. Le principe réside dans la description des enthalpies libres des différentes phases par ajustement de paramètres permettant de d'écrire les données expérimentales.

## II- 2 Description de la méthode CALPHAD :

La méthode CALPHAD est basée sur ce principe: un diagramme de phase est une représentation des propriétés thermodynamiques d'un système, donc si les propriétés thermodynamiques d'un système sont connues; il serait possible de calculer ses diagrammes de phase. Dans cette méthode, l'enthalpie libre  $G$  (ou l'énergie de Gibbs) est la fonction thermodynamique essentielle en thermochimie puisqu'elle joue le rôle du potentiel lorsque la pression ( $P$ ), la température ( $T$ ) et la composition (nombre de moles de chaque constituant  $i$ ) sont les variables de contrôle du système. La détermination des équilibres entre les phases se fait en minimisant l'enthalpie libre du système polyphasé.

Dans les calculs de type de méthode CALPHAD, l'énergie de Gibbs " $G$ ", est utilisée pour déterminer les propriétés thermodynamiques de chaque phase du système. La description est semi-empirique, reposant sur les modèles thermodynamiques développés pour l'énergie de Gibbs, évaluée de manière critique, et sélectionnée des données expérimentales. Les modèles décrivent l'énergie de Gibbs de chaque phase dans un système pas seulement dans la région stable mais dans toute la gamme de la température et de la composition.

L'énergie totale de Gibbs d'un système est minimisée en ajustant les paramètres du modèle de manière à obtenir le meilleur accord possible entre les données mesurées et calculées. Les paramètres optimisés sont stockés dans une base de données thermodynamiques. Ces données peuvent être estimées à partir des systèmes d'ordre inférieur vers les systèmes d'ordre supérieur. Toutes les propriétés thermodynamiques et les diagrammes de phase peuvent être représentés et stockés au moyen d'un petit ensemble de coefficients. Une fois qu'une base de données à composants multiples est créée, elle permet un examen visuel et numérique des propriétés thermodynamiques d'un système spécifique.

La Figure II.1 est un organigramme simplifié des différentes étapes de cette méthode pour calculer les diagrammes de phases.

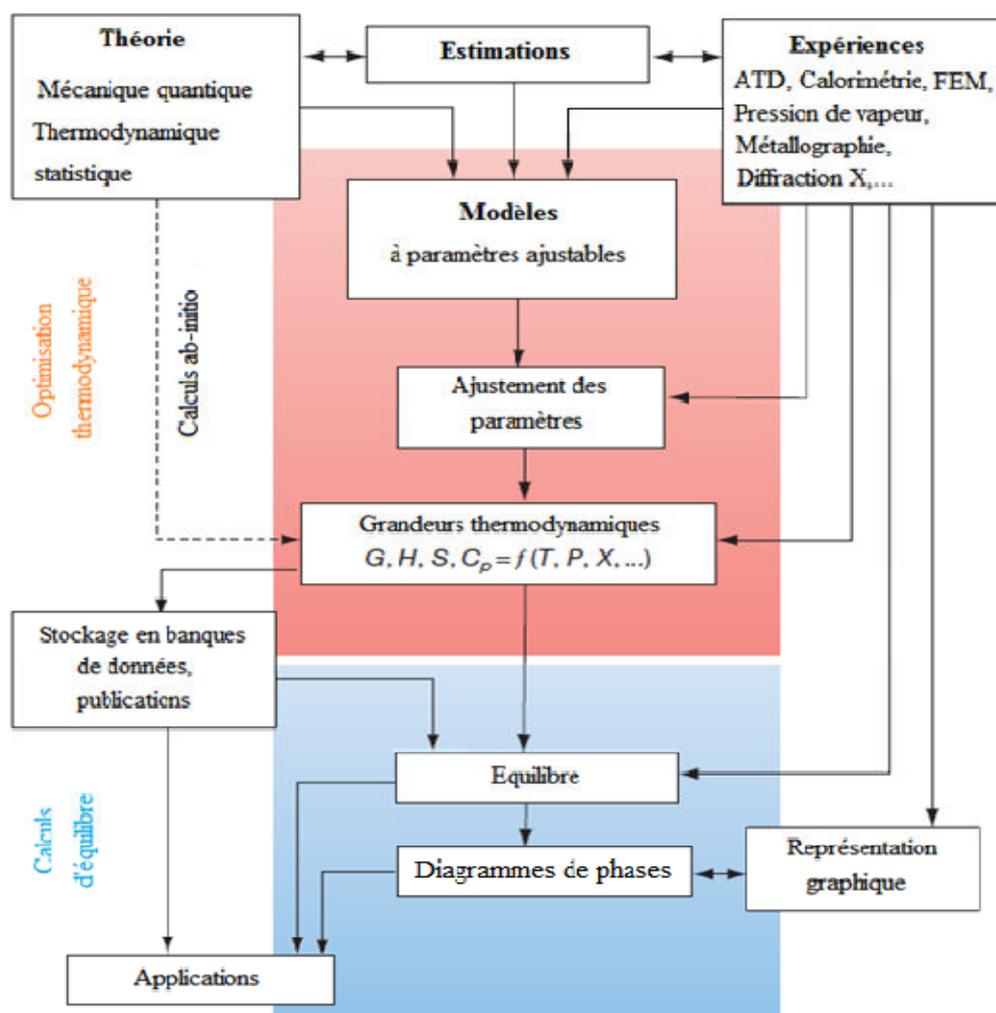


Figure II-1 : Représentation schématique de la méthode CALPHAD incluant les différents schémas itératifs [7].

### II-3 Equilibre d'un système et évolution de la fonction Enthalpie libre G :

Un système est à l'équilibre thermodynamique lorsque sa fonction enthalpie libre de Gibbs  $G$  est minimale. Un extremum se traduit toujours par une différentielle nulle, d'où  $dG=0$  ; cette relation est appelée : condition d'équilibre ; mais un extremum peut être un maximum ou un minimum ; le premier cas représente un équilibre instable qui ne peut se réaliser, le second un équilibre stable vers lequel le système tend à s'établir, ce dernier impose la condition de stabilité suivante :  $d^2G \geq 0$  [8].

Rappelons l'expression de l'enthalpie libre d'un système fermé, isotherme et isobare :

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

Avec  $H$  l'enthalpie qui représente la chaleur emmagasinée dans le système sous pression constante, elle est décomposable en chaleur sensible qui représente l'énergie cinétique globale d'agitation des atomes et chaleur latente qui est la somme de toutes les énergies de liaison interatomiques ; ainsi dans une transformation de phases, la variation de l'énergie globale de liaison des atomes représente la chaleur latente de la transformation.  $S$  est l'entropie qui représente la mesure quantitative du désordre global du système.

La chaleur reçue par le système lors d'une évolution réversible isobare est reliée tout à la fois à la variation de l'enthalpie et à celle de l'entropie, c'est la relation de Clausius :

$$dQ = dH = TdS \quad (\text{II} - 2)$$

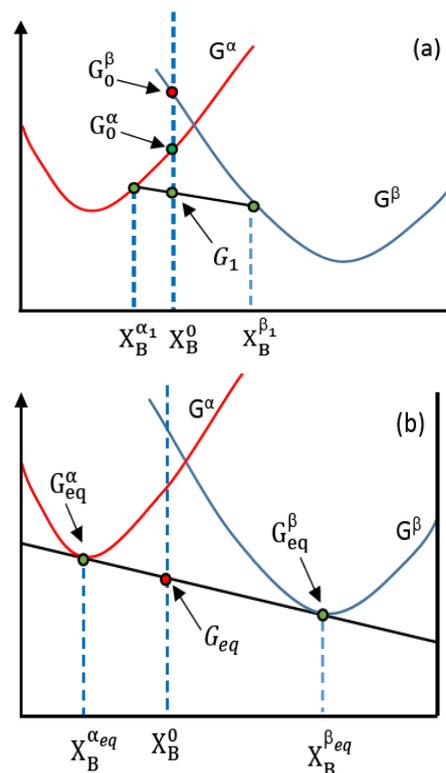
Cependant, l'évolution interne du système obéit à deux impératifs contradictoires : la tendance énergétique voudrait que l'enthalpie s'écoule au maximum vers l'extérieur ( $dH < 0$ ), tandis-que la tendance entropique voudrait que le désordre s'accroisse au maximum ( $dS > 0$ ). Selon la relation (II-2), les variations de  $H$  et  $S$  ne sont pas indépendantes et c'est au minimum de la fonction  $G$  que la balance s'équilibre.

Toutefois, en considérant l'équation (II-1), on déduit que vers les basses températures, l'influence entropique sera faible et que c'est la tendance enthalpique qui régira l'équilibre, tandis qu'aux très hautes températures, c'est la tendance au désordre qui l'emportera [9].

## II-4 Détermination de l'équilibre dans un système binaire hétérogène à l'aide des courbes d'enthalpie libre :

L'état stable d'un alliage étant celui dont l'enthalpie libre est minimale, il est nécessaire pour déterminer les états thermodynamiquement stables des alliages des deux métaux A et B, de connaître la variation de l'enthalpie libre de ces alliages en fonction de la concentration de l'alliage et de la température [10].

Les constituants A et B n'ont généralement pas la même structure cristalline lorsqu'ils sont mélangés dans une solution, dans ce cas, nous devons avoir deux solutions solides  $\alpha$  et  $\beta$  correspondant aux deux structures de A et B, à chacune de ces deux phases correspond une courbe d'enthalpie libre ( $G_\alpha$  et  $G_\beta$ ). A la composition  $X_B^0$ , au voisinage de l'intersection des deux courbes, l'enthalpie libre minimale est  $G_0^\alpha$  pour un mélange homogène (figure II.2.a). De plus, elle peut être abaissée à  $G_1$  si le mélange se scinde en deux phases dont les compositions sont  $X_B^{\alpha_1}$  et  $X_B^{\beta_1}$ .



**Figure II.2 :** Enthalpie libre  $G_1$  et  $G_{eq}$  d'un mélange hétérogène ( $\alpha + \beta$ ).

- (a) à la composition  $X_B^0$ , l'enthalpie libre est  $G_1$  pour le mélange des phases  $\alpha$  ( $X_B^{\alpha_1}$ ) et  $\beta$  ( $X_B^{\beta_1}$ )  
 (b) à l'équilibre, pour  $X_B^0$ , l'enthalpie libre est minimale ( $G_{eq}$ ) pour le mélange des phases  $\alpha$  ( $X_B^{\alpha_{eq}}$ ) et  $\beta$  ( $X_B^{\beta_{eq}}$ ).

Le calcul des équilibres se fait à partir des expressions des enthalpies libres molaires des deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  qui s'écrivent :

$$G^\alpha = X_A^\alpha G_A^\alpha + X_B^\alpha G_B^\alpha + \Delta G_{mix}^\alpha \quad (\text{II} - 3)$$

$$G^\beta = X_A^\beta G_A^\beta + X_B^\beta G_B^\beta + \Delta G_{mix}^\beta \quad (\text{II} - 4)$$

Il est nécessaire de définir au préalable les états standards de référence de chaque constituant et de se référer à une origine commune.

Nous devons également considérer une propriété générale de l'enthalpie libre molaire totale dans un mélange à deux phases. Si les phases  $\alpha$  et  $\beta$  ont les enthalpies libres molaires  $G^\alpha$  et  $G^\beta$  aux compositions  $X_B^\alpha$  et  $X_B^\beta$  respectivement (**figure II.11**), l'enthalpie libre molaire totale qui est à la composition  $X_B^0$  est alors :

$$G = M^\alpha G^\alpha + M^\beta G^\beta \quad (\text{II} - 5)$$

Où  $M^\alpha$  et  $M^\beta$  sont les compositions des phases  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement déterminées à partir de la règle des segments inverses telles que :

$$M^\alpha = \frac{X_B^\beta - X_B^0}{X_B^\beta - X_B^\alpha} \quad (\text{II} - 6)$$

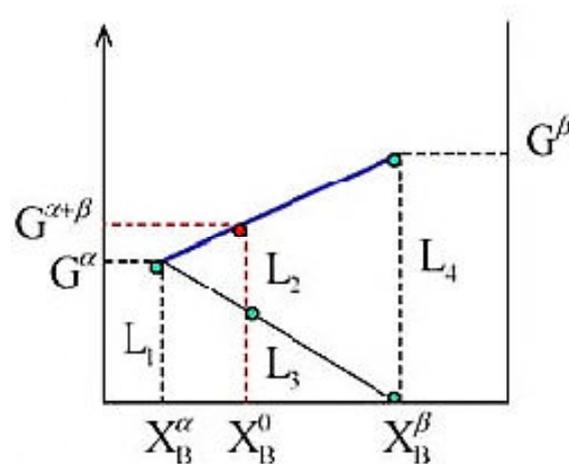
$$M^\beta = \frac{X_B^0 - X_B^\alpha}{X_B^\beta - X_B^\alpha} \quad (\text{II} - 7)$$

La condition d'équilibre qui exprime l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans chaque phase est donnée par la règle de la double tangente (**figure II.10.b**) :

$$\frac{\partial G^\alpha}{\partial X_B^\alpha} = \frac{\partial G^\beta}{\partial X_B^\beta} = \frac{\partial G}{\partial X_B} \quad (\text{II} - 8)$$

$$\frac{\partial G}{\partial X_B} = \frac{G_{eq}^\alpha - G_{eq}^\beta}{X_B^{\alpha eq} - X_B^{\beta eq}} \quad (\text{II} - 9)$$

Notons que ces équations permettent la détermination des concentrations limites  $X_B^{\alpha eq}$  et  $X_B^{\beta eq}$  à chaque température.



**Figure II.3 :** Détermination de l'enthalpie libre molaire d'un mélange de deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ .

Par conséquent, le système peut encore réduire son énergie jusqu'à  $G_{eq}$  ou l'on a les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  dont les enthalpies libres molaires sont  $G_{eq}^\alpha$  et  $G_{eq}^\beta$  avec les compositions  $X_B^{\alpha_{eq}}$  et  $X_B^{\beta_{eq}}$  respectivement, l'équilibre thermodynamique sera atteint et l'enthalpie libre est alors minimale (c'est la diminution maximale qui reste pour  $G$ ). Pour toutes les compositions situées entre  $X_B^{\alpha_{eq}}$  et  $X_B^{\beta_{eq}}$ , un mélange hétérogène à deux phases sera donc plus stable qu'un mélange homogène. En revanche, pour les compositions situées à gauche de  $X_B^{\alpha_{eq}}$  ou à droite de  $X_B^{\beta_{eq}}$ , le mélange homogène sera l'état le plus stable.

## II.5 Les formalismes thermodynamiques :

Les modèles thermodynamiques sont essentielles pour représenter de manière appropriée les propriétés thermodynamiques de tous les matériaux. Pour une représentation correcte des propriétés thermochimiques d'une solution complexe, nous avons besoin d'un modèle sophistiqué et raffiné. Pour cela, tous les modèles utilisés sont basés sur la structure de la solution pour représenter adéquatement l'entropie configurationnelle de la solution.

De plus, ces modèles ont une capacité prédictive élevée dans les systèmes d'ordre supérieur. Un bon modèle devrait être capable de représenter les propriétés thermodynamiques avec juste un petit nombre de paramètres ajustables.

Par conséquent, des modèles ont été développés qui peuvent décrire l'entropie configurationnelle des solutions sans l'ajout des grands paramètres des modèles arbitraires.

### II.5.1 Description des Eléments purs :

L'enthalpie libre d'un élément  $i$ ,  ${}^{\circ}G_i^{\varphi}$  référée à l'enthalpie de son état stable  $\varphi$  à 298.15K,  ${}^{\circ}H_i^{\varphi}(298.15K)$  est symbolisée en  $GHSER_i$ , cette quantité est donnée en fonction de la température par l'équation :

$${}^{\circ}G_i^{\varphi}(T) - {}^{\circ}H_i^{SER}(29815) = GHSER_i \quad (\text{II} - 10)$$

Où  ${}^{\circ}G_i^{\varphi}(T)$  représente l'enthalpie libre molaire de l'élément  $i$  dans la structure  $\varphi$ , à la température  $T$ , et  ${}^{\circ}H_i^{SER}$  désigne l'enthalpie molaire de l'élément  $i$  dans son état SER (Stable Element Reference). L'état SER est l'état de l'élément dans sa structure cristallographique stable à une température de 298.15 K et une pression  $10^5$  Pa.

La dépendance de la température dans le terme de l'enthalpie libre est donnée par l'expression suivante :

$${}^{\circ}G_i^{\varphi}(T) = a + bT + cT \ln(T) + \sum_n d_n T^n \quad (\text{II} - 11)$$

$a$ ,  $b$ ,  $c$ , et  $d_n$  sont des coefficients, tirés de la base de données de Dinsdale [11], et  $n$  représente un nombre entier positif ou négatif. Le nombre  $n$  prend en général les valeurs 2, 3, -1, et 7 ou -9.

### II.5.2 Description des composés stœchiométriques :

L'enthalpie libre d'un composé stœchiométrique dépend uniquement de la température. Selon l'hypothèse de Kopp-Neumann, la capacité calorifique d'un composé est la somme des capacités calorifiques des éléments purs suivant cette relation :

$$C_{p\text{com}} = \sum_i a_i C_{p_i} \quad (\text{II} - 12)$$

L'enthalpie libre molaire d'un composé  $G_{\text{comp}}(T)$  s'exprime sous la forme :

$${}^{\circ}G_{\text{comp}}(T) - {}^{\circ}H_{\text{comp}}^{SER}(298.15K) = a + bT + \sum_i a_i G_i^{SER}(T) \quad (\text{II} - 13)$$

Où a et b sont l'enthalpie et l'entropie de formation respectivement.

Avec :

$$H_{comp}^{SER}(298.15) = \sum_i a_i {}^\circ H_i^{SER}(298.15K) \quad (\text{II} - 14)$$

Où  $a_i$  est la fraction molaire de l'élément i dans mole de composé, et  ${}^\circ H_i^{SER}(298.15)$  est l'enthalpie de mélange mécanique des éléments purs dans leur état SER pour obtenir la composition d'un composé considéré à 298.15 K.

Le terme (a+bT) signifie l'enthalpie libre de formation du composé formé à partir des éléments purs dans leur état SER.

### II.5.3 Description des solutions (phase non stœchiométrique) :

L'enthalpie libre molaire d'une solution est décrite en fonction de sa composition atomique, et s'écrit sous la forme de trois termes :

$$G^\varphi = G^{\varphi,ref} + G^{\varphi,id} + G^{\varphi,ex} \quad (\text{II} - 15)$$

Le premier terme, symbolisé par  $G^{\varphi,ref}$ , correspond à l'enthalpie libre de référence des éléments purs dans la structure de la phase  $\varphi$ , elle désigne la somme des enthalpies des différents constituants i purs de la situation avant le mélange donné par cette relation :

$$G^{\varphi,ref} = \sum_{i=A,B} x_i^\varphi {}^\circ G_i^\varphi \quad (\text{II} - 16)$$

Où  $x_i^\varphi$  est la fraction molaire de l'élément i.

Le deuxième terme,  $G^{\varphi,id}$ , correspond à l'entropie du mélange pour une solution idéale donnée par :

$$G^{\varphi,id} = \sum_{i=A,B} x_i^\varphi \ln(x_i^\varphi) \quad (\text{II} - 17)$$

Le dernier,  $G^{\phi,ex}$ , est le prétendue terme d'excès, définit l'écart de l'enthalpie libre de mélange par rapport au mélange idéal et tient compte des interactions répulsives ou attractives entre les différents constituants. Ce terme est décrit dans le cas d'une solution binaire par un polynôme de Redlich-Kister [12] donnée par :

$$L_{A,B}^{\phi} = \sum_{\nu} {}^{\nu}L_{A,B}^{\phi} (x_A^{\phi} - x_B^{\phi})^{\nu} \quad (\text{II} - 18)$$

Où  ${}^{\nu}L_{A,B}^{\phi}$  est le paramètre d'interaction binaire des deux constituants (A, B) dans la solution  $\phi$  et dépend du degré de développement  $\nu$ .

## II.6 Données expérimentales Utiles :

La modélisation thermodynamique d'un système à plusieurs composants nécessite des informations sur les différentes phases dans le système. En outre, CALPHAD est une méthode semi-empirique et nécessite des données expérimentales d'entrée pour l'optimisation des variables apparaissant dans les modèles de l'énergie de Gibbs des phases constituantes.

La recherche documentaire est la première étape de la modélisation thermodynamique d'un système. Les données expérimentales utilisées dans la méthode CALPHAD peuvent être classées en plusieurs catégories :

### II.6.1 Données du diagramme de phase expérimental :

Les données du diagramme de phase expérimental peuvent être des limites de phase, les lignes solidus et liquidus, les phases présentes à un point spécifique, les points invariants, ou d'autres données qui peuvent être représentées sur un diagramme de phase expérimental. Ces informations peuvent être trouvées par des diverses manières, y compris la métallographie, la diffraction des rayons X, l'analyse thermique et les expériences de diffusion-sonde, parmi d'autres [13].

### II.6.2 Données thermodynamiques :

Les données thermodynamiques peuvent être des quantités thermodynamiques différentes mesurées en fonction de la température ou de la composition. Celles-ci peuvent inclure des enthalpies de formation, de mélange, ou d'autres enthalpies, et des données liées aux mesures de potentiel chimique. Celles-ci sont souvent mesurées à l'aide de la calorimétrie, des mesures de la force électromotrice ou des méthodes de pression de vapeur.

### II.6.3 D'autres données expérimentales :

Autres mesures physiques liées aux grandeurs thermodynamiques pouvant être prises en compte dans l'évaluation. Celles-ci peuvent inclure des modules d'élasticité et des constantes, et propriétés de dilatation thermique, entre autres. Ces propriétés peuvent être dérivées de l'énergie de Gibbs, et peuvent donc être incluses dans le processus d'évaluation lorsqu'elles sont disponibles.

### II.6.4 Données cristallographiques :

Les informations sur la structure cristalline du matériau, les densités et l'ordre des défauts de point à l'intérieur, et des propriétés telles que la résistivité peuvent être utilisées pour informer les modèles d'énergie de Gibbs utilisés dans l'évaluation CALPHAD.

### II.6.5 Calcul des premiers principes :

Au cours des dernières années, la qualité des calculs des premiers principes des propriétés thermodynamiques et élastique est devenue comparable à l'expérience [14], et les études théoriques sont devenues abondantes en raison de leur bon marché comparatif. Ces calculs et leur erreur associés peuvent être utilisés de la même manière que les données thermodynamiques mesurées expérimentalement dans le processus d'ajustement de l'évaluation. Les calculs de stabilité de structure peuvent également être utilisés pour informer les modèles utilisés, et pour donner un aperçu lorsque les données expérimentales sont limitées ou qu'il existe des données contradictoires ou ambiguës.

## II.7 Méthodologie de l'optimisation :

L'acronyme CALPHAD est synonyme d'une méthodologie générale. Plusieurs programmes informatiques sont disponibles pour effectuer des optimisations, stocker les expressions énergétiques de Gibbs dans des bases de données et effectuer des calculs avec ces bases de données. Parmi ceux-ci on cite le Thermo-Calc [15], Pandat [16] FactSage [17], et BATNABIN [18].

L'optimisation des paramètres entrant dans les modélisations menée avec le code de calcul BATNABIN [18], permet le calcul des grandeurs thermodynamiques des phases existantes dans le système et la restitution du diagramme de phases. Ces calculs reposent sur la minimisation des énergies libres de Gibbs. Ces calculs aussi nécessitent toutefois

l'utilisation de bases de données regroupant les descriptions thermodynamiques des phases en équilibre dans le système sélectionné.

Actuellement il existe différents types de bases de données suivant la nature des phases modélisées. Tel que S.G.T.E (Scientific Group Thermo data Europ) qui contient des valeurs thermodynamique des éléments purs.

**Bibliographie :**

- [1] L. Kaufman, CALPHAD, 25, pp 141-161, (2001).
- [2] P.J. Spencer, CALPHAD, 32, pp 1-8, (2008).
- [3] L. Kaufman, Acta Metall., 7, pp 575-587, (1959).
- [4] L. Kaufman, The Lattice Stability of the Transition Metal, Phase Stability in Metals and Alloys, McGraw-Hill, New York, pp 125-150, (1967).
- [5] L. Kaufman, Prog. Mater. Sci., 14, pp 55, (1969).
- [6] L. Kaufman and H. Bernstein, Academic Press Inc., New York, (1970).
- [7] H. J. Seifert, F. Aldinger, Z. Metallkd., 87, pp 841-853, (1996).
- [8] J. Hertz, Thermodynamique de l'équilibre chimique dans la matière, Editions du Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique, Université de Nancy, (1995).
- [9] J. Hertz, Diagrammes d'équilibre. Alliages binaires, Techniques de l'ingénieur, M70, pp.1-30, (1999).
- [10] P. Poupeau, Diagrammes d'équilibre. Alliages binaires Techniques de l'ingénieur, M70, pp.1- 20, (1986).
- [11] A. T. Dinsdale, Calphad 15, pp. 317-425, (1991).
- [12] O.Redlich, A.T. Kister, Ind.Eng.Chem., 40, pp. 345, (1948)
- [13] H. L. Lukas, S. G. Fries, and B. Sundman. Cambridge University Press, (2007).
- [14] R. Nazarov, T. Hickel, and J. Neugebauer. Physical Review B, 85 (14): pp.1-7, (2012).
- [15] B. Sundman, B. Jansson, and J. Anderson, Calphad 9, pp153-190, (1985).
- [16] S. L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y. Chang, X. Yan, F.Y. Xie, R. Schmid-Fetzer, and W. Oates, Calphad 26, pp.175-188, (2002).
- [17] C. Bale, P. Chartrand, S. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, J.M. Mahfoud, A. Pelton and S. Petersen, Calphad 26, pp.189-228, (2002).
- [18] Y. Djaballah, PhD thesis, Batna University, (2005).

*Chapitre III :*  
*Etude bibliographique des*  
 *systèmes binaires :*  
*Cu-Lu, Cu-Pm, Cu-Sr, Cu-Mg, et*  
*Co-Mg.*

### III.1 Introduction :

Cinq systèmes ont été choisis, Cu-Lu, Cu-Pm, Cu-Sr, Cu-Mg, et Co-Mg, afin de déterminer leurs propriétés structurales et les enthalpies de formation de leurs composés via des calculs de premier principe ainsi que l'optimisation thermodynamique de leurs diagrammes de phases. Dans ce chapitre on a effectué une recherche bibliographique détaillé afin de connaître et rassembler les travaux des chercheurs (diagrammes de phases et grandeurs thermodynamiques).

### III.2 Système Cu-Lu (Cuivre- Lutécium) :

#### III.2.1 Diagramme d'équilibre:

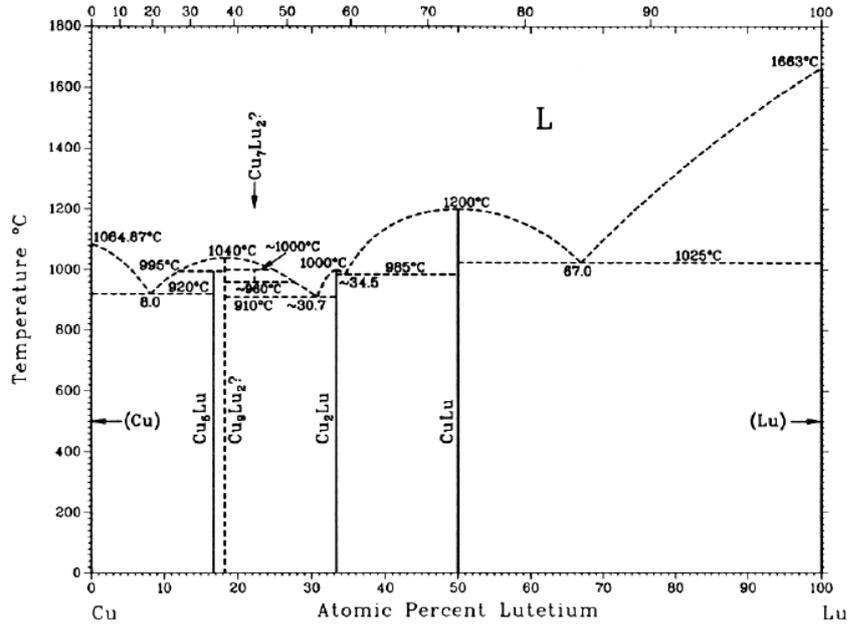
Aucun diagramme d'équilibre expérimental n'est disponible pour le système Cu-Lu. Cependant, les caractéristiques générales du diagramme de phase Cu-Lu devraient probablement être similaires à celles des autres systèmes de lanthanides à base de Cuivre [1]. De plus, les températures de fusion et les eutectiques dans les systèmes Cuivre-lanthanides présentent une variation systématique dans la série des lanthanides [2]. En conséquence, les températures invariantes des phases intermédiaires connues du système Cu-Lu ont été estimées par extrapolation des données correspondantes pour ces systèmes Cuivre-lanthanides systématiques décrites par Gschneider et al. [3].

La **figure III.1** montre le diagramme d'équilibre du système Cu-Lu proposé par Massalski [4]. Les points de fusion pour les deux éléments pur Cu et Lu sont acceptés à 1357.87 K et 1963 K [5, 6], respectivement. Selon la **figure III. 1**, l'existence de  $\text{Cu}_9\text{Lu}_2$  et  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  ont été proposée uniquement sur la base de la présence de phases similaires dans les systèmes binaires Cu-Gd [7], Cu-Dy [8] et Cu-Er [9]. Les différentes réactions invariantes dans le système Cu-Lu sont regroupées dans le **tableau III. 1**.

#### III.2.2 Données cristallographiques:

Iandelli et Palenzona [10] ont rapporté la structure cubique de type  $\text{AuBe}_5$  pour  $\text{Cu}_5\text{Lu}$ . Tandis que Storm et Benson [11] ont signalé la formation de  $\text{Cu}_2\text{Lu}$  avec une structure de type  $\text{CeCu}_2$  orthorhombique, et Dwight [12] a indiqué la structure de type cubique  $\text{CsCl}$  pour  $\text{CuLu}$ . Tsvyashchenko [13] a obtenu une phase avec la stœchiométrie  $\text{Cu}_{23}\text{Lu}_6$  en appliquant une pression constante de 7,7 GPa, à haute température à un mélange stœchiométrique des éléments constitutifs. La phase résultante a été indexée sur la base  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  cubique et avec un paramètre de réseau  $a = 1,20$  nm. Les propriétés structurales et les paramètres de maille des deux éléments purs et les trois composés du

Le système Cu-Lu est énuméré dans le **tableau III. 2**, quant les structures de deux composés intermétalliques  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  et  $\text{Cu}_9\text{Lu}_2$  sont inconnues.



**Figure III.1** : Diagramme de phase du système Cu-Lu selon Massalski [4].

**Tableau III.1**: Les points particuliers du diagramme des phases Cu-Lu.

Réaction	Type de Réaction	T (°C)	Composition ( $X_{\text{Lu}}$ )			Réf.
$\text{Cu} \leftrightarrow \text{Lu}$	point de fusion	1084.87	0.0			[4]
$\text{L} \leftrightarrow (\text{Cu}) + \text{Cu}_5\text{Lu}$	Eutectique	920	8.0	~0	16.67	[14] <sup>(a)</sup>
$\text{L} + \text{Cu}_9\text{Lu}_2 \leftrightarrow \text{Cu}_5\text{Lu}$	Péritectique	995	~11.8	18.18	16.67	[14] <sup>(a)</sup>
$\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_9\text{Lu}_2$	Congruente	1040	18.18			[14] <sup>(a)</sup>
$\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_9\text{Lu}_2 + \text{Cu}_2\text{Lu}$	Eutectique	910	~30.7	18.18	33.33	[14] <sup>(a)</sup>
$\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Lu}$	Congruente	1000	33.33			[14] <sup>(a)</sup>
$\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Lu} + \text{CuLu}$	Eutectique	985	~34.5	3.33	50	[14] <sup>(a)</sup>
$\text{L} \leftrightarrow \text{CuLu}$	Congruente	1200	50.0			[14] <sup>(a)</sup>
$\text{L} \leftrightarrow \text{CuLu} + \text{Lu}$	Eutectique	1025	67.5	50.0	~100	[14] <sup>(a)</sup>
$\text{Lu} \leftrightarrow \text{L}$	point de fusion	1663	100			[5, 6]

(a) Les compositions et les températures ont été estimées à partir de la systématique des systèmes Cuivre-lanthanides, en conjonction avec la modélisation thermodynamique [14].

**Tableau III.2 :** Données cristallographiques du système Cu-Lu.

Phase	$X_{Lu}$	Symbole de Pearson	Prototype	Groupe d'espace	Paramètres de maille, (nm)			Réf
					a	b	c	
<b>Cu</b>	0	cF4	<b>Cu</b>	Fm $\bar{3}$ m	0.36146	...	...	[9]
<b>Cu<sub>5</sub>Lu</b>	~16.67	cF24	<b>AuBe<sub>5</sub></b>	F43m	0.6970	...	...	[10]
<b>Cu<sub>2</sub>Lu</b>	~33.3	oI12	<b>CeCu<sub>2</sub></b>	Imma	0.4245	0.6627	0.7220	[11]
<b>CuLu</b>	~50	cP2	<b>CsCl</b>	Pm $\bar{3}$ m	0.3390	...	...	[12]
<b>Lu</b>	100	hP2	<b>Mg</b>	P6 <sub>3</sub> /mmc	0.35052	...	0.55494	[5,6]

### III.2.3 Données thermodynamiques:

Les enthalpies de mélange pour la phase liquide à 1373K, et sur la plage de 0 à 10.04 at.% Lu, ont été déterminées par calorimétrie à haute température par Watanabe et al. [15]. L'enthalpie de mélange résultante pour les phases liquides par Watanabe et al. [15] est listée dans le **tableau III. 3**.

**Table III.3 :** Enthalpie de mélange d'alliages liquides Cu-Lu à 1373K [15].

$X_{Lu}$	H (J/mole)
0.0138	1580
0.0425	5010
0.0664	7550
0.0861	9480
0.1004	110.30

### III.2.4 Optimisation thermodynamiques:

En 1988, Subramanian et Laughlin [14] ont présenté une évaluation thermodynamique du système Cu-Lu. Comme il n'existe aucune information de diagramme de phase expérimentale pour le système Cu-Lu, le calcul des relations des phases Cu-Lu impliquait les hypothèses suivantes:

- Les solubilités des solides terminaux sont négligeables.
- Le liquide se comporte comme une solution sub-régulière.
- Les températures eutectiques et de fusion représentent des valeurs extrapolées à partir des données expérimentales pour les autres systèmes Cuivre-lanthanide.

Sur cette base, les températures eutectiques Cu-Cu<sub>5</sub>Lu et CuLu-Lu ont été estimées à 1193 et 1298 K, respectivement. Pour une première approximation, les compositions correspondantes ont été supposées être proches de 10 et 70% at. Lu, respectivement. Ces compositions ont été déduites à partir des données expérimentales pour les systèmes Cu-Gd [7], Cu-Dy [8] et Cu-Er [9], ainsi l'application de la systématique des systèmes Cu-lanthanides [3].

Les énergies de Gibbs de formation des phases du système Cu-Lu, ont été déterminées aux différentes températures invariantes extrapolées à partir de l'énergie de Gibbs de mélange de la phase liquide. Le **Tableau III.4** récapitule les différentes fonctions thermodynamiques.

Les enthalpies de formation déterminées à partir de cette évaluation [14] sont comparées avec celles calculées par le modèle semi-empirique de Miedema [16, 17] dans le **tableau III.5**.

**Tableau III. 4 :** Propriétés thermodynamiques du système Cu-Lu [14].

Phase	Enthalpie libre (J/mole)
<b>Liq</b>	$G(L)=x(1-x)(-79178+46599x)+RT(x\ln x+(1-x)\ln(1-x))$
<b>Cu<sub>5</sub>Lu</b>	$\Delta_f G(\text{Cu}_5\text{Lu})=-24862+7.75T$
<b>Cu<sub>9</sub>Lu</b>	$\Delta_f G(\text{Cu}_9\text{Lu}_2)=-28462+9.72T$
<b>Cu<sub>2</sub>Lu</b>	$\Delta_f G(\text{Cu}_2\text{Lu})=-15194+4.47T$
<b>CuLu</b>	$\Delta_f G(\text{CuLu})=-29290+4.64T$

**Tableau III.5:** Enthalpies de formation calculées des phases intermédiaires du système Cu-Lu et estimations théoriques basées sur le modèle de Miedema.

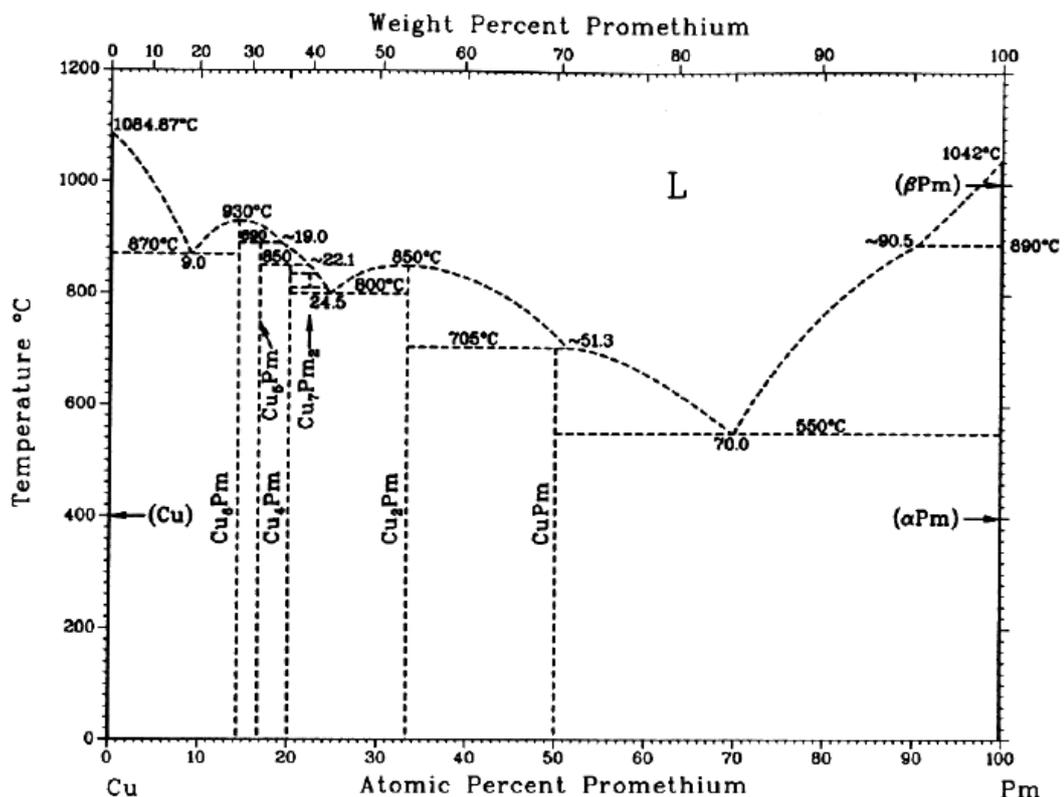
Phase	Enthalpies de formation (KJ/mole)	
	[14]	Miedema [16.17]
<b>Cu<sub>5</sub>Lu</b>	-24.9	-33.4
<b>Cu<sub>9</sub>Lu<sub>2</sub></b>	-28.5	-35.2
<b>Cu<sub>2</sub>Lu</b>	-15.2	-48.8
<b>CuLu</b>	-29.3	-50.5

### III.3 Système Cu-Pm (Cuivre- Prométhium) :

#### III.3.1 Diagramme d'équilibre:

Comme le système Cu-Lu, aucun diagramme expérimental n'est disponible pour le système Cu-Pm. Cependant, le schéma général des relations de phase du système Cu-Pm devrait probablement être compatible avec celui des autres systèmes de lanthanides Cu-léger [1]. En conséquence, l'existence de  $\text{Cu}_6\text{Pm}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Pm}$ ,  $\text{Cu}_4\text{Pm}$ ,  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Pm}$  et  $\text{CuPm}$  est proposée, en raison de la présence des phases similaires dans les systèmes Cu-Ce, Cu-Pr, Cu-Nd et Cu-Sm.

Sur cette base, les températures invariantes ont été estimées pour les phases intermédiaires proposées du système Cu-Pm par interpolation des données correspondantes des systèmes Cu-Ce, Cu-Pr, Cu-Nd et Cu-Sm. La **Figure III. 2** représente le diagramme d'équilibre Cu-Pm obtenu. Les points de fusion des deux éléments pur Cu et  $\alpha\text{Pm}$  sont acceptés, à 1357,87 K, et à 1315 K respectivement [5, 6].



**Figure III.2 :** Diagramme de phase (Cu-Pm) selon Massalski [4].

#### III.3.2 Données cristallographiques:

Les paramètres de maille pour les phases intermédiaires proposées du système Cu-Pm ont été estimés sur la base de données cristallographiques systématiques dans les

systèmes Cuivre-lanthanides [2], la structure cristalline et les paramètres de maille pour le Cuivre pur proviennent de Massalski [4], et pour prométhium ( $\alpha$ Pm) pur par Beaudry et Gschneidner, [5], Gschneider et Calderwood [6]. Il n'y a pas de données de paramètre de maille pour ( $\beta$ Pm) de structure cubique à haute température. Les propriétés structurales et les données des paramètres de maille sont listées dans le **tableau III.6**, quant la structure du composé intermétallique  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$  est inconnue.

**Tableau III. 6:** Données cristallographiques du système Cu-Pm.

Phase	$X_{\text{Pm}}$	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Prototype	Paramètres de maille, (nm)			Ref
					a	b	c	
(Cu)	0	cF4	Fm $\bar{3}$ m	Cu	0.361	0.3614	0.361	[4]
<b>Cu<sub>6</sub>Pm</b>	~14.2	oP28	Pnma	CeCu <sub>6</sub>	0.807	0.505	1.008	[18] <sup>(a)</sup>
<b>Cu<sub>5</sub>Pm</b>	~16.67	hP6	P6/mmm	CeCu <sub>5</sub>	0.509	...	0.410	[18] <sup>(a)</sup>
<b>Cu<sub>4</sub>Pm</b>	~20	oP20	Pnnm	CeCu <sub>4</sub>	0.446	0.803	0.910	[18] <sup>(a)</sup>
<b>Cu<sub>2</sub>Pm</b>	~33.3	oI12	Imma	CeCu <sub>2</sub>	0.437	0.696	0.740	[18] <sup>(a)</sup>
<b>CuPm</b>	~50	oP8	Pnma	FeB	0.722	0.454	0.553	[18] <sup>(a)</sup>
<b>(<math>\alpha</math>Pm)</b>	100	hP4	P6 <sub>3</sub> /mmc	$\alpha$ La	0.365	...	1.165	[5,6]
<b>(<math>\beta</math>Pm)</b>	100	cI2	Im3m	W	...	...	...	[5,6]

(a) Les paramètres de maille ont été estimés à partir de la systématique des systèmes Cuivre-lanthanides [18].

### III.3.3 Optimisation thermodynamiques:

Subramanian et Laughlin [18] ont évalué le système Cu-Pm en se basant sur les hypothèses suivantes :

- Les solubilités des solides terminaux sont négligeables.
- Le liquide se comporte comme une solution sub-régulière.
- Les températures de fusion et eutectiques représentent des valeurs interpolées à partir des données expérimentales pour les autres systèmes Cuivre-lanthanide.

Pour les températures eutectiques  $L \leftrightarrow \text{Cu} + \text{Cu}_6\text{Pm}$ ,  $L \leftrightarrow \text{Cu}_4\text{Pm} + \text{Cu}_2\text{Pm}$  et  $L \leftrightarrow \text{CuPm} + \alpha\text{Pm}$  ont été estimées à 1143, 1073 et 823K, respectivement.

Les fonctions thermodynamiques sont énumérées dans le **tableau III.7**. Les énergies de formation de Gibbs des phases du système Cu-Pm ont ensuite été évaluées en

résolvant l'équilibre entre la phase liquide et les phases respectives de l'alliage aux différentes températures invariantes interpolées.

Les enthalpies de formation obtenues par Subramanian et al. [18] sont comparées dans le **tableau III.8** avec les enthalpies de formation calculées à partir du modèle semi-empirique de Miedema [16, 17].

**Tableau III. 7:** Propriétés thermodynamiques des phases dans le système Cu-Pm [18].

Phase	Enthalpie libre (J/mole)
Liq	$G(L)=x(1-x)(-96042+58830x)+RT(x\ln x+(1-x)\ln(1-x))$
Cu <sub>6</sub> Pm	$\Delta_f G(\text{Cu}_6\text{Pm}) = -21148+5.25T$
Cu <sub>5</sub> Pm	$\Delta_f G(\text{Cu}_5\text{Pm}) = -22304+5.06T$
Cu <sub>4</sub> Pm	$\Delta_f G(\text{Cu}_4\text{Pm}) = -18484+0.24T$
Cu <sub>2</sub> Pm	$\Delta_f G(\text{Cu}_2\text{Pm}) = -39583+14.83T$
CuPm	$\Delta_f G(\text{CuPm}) = -31238+9.13T$

**Tableau III.8:** Enthalpies de formation calculées des phases intermédiaires du système Cu-Pm et estimations théoriques basées sur le modèle de Miedema.

Phase	Enthalpies de formation (KJ/mole)	
	[18]	Modèle Miedema [17]
Cu <sub>6</sub> Pm	-21.2	-29.5
Cu <sub>5</sub> Pm	-22.3	-32.1
Cu <sub>4</sub> Pm	-18.5	-35.7
Cu <sub>2</sub> Pm	-39.6	-45.2
CuPm	-31.2	-44.5

### III.4 Système Cu-Sr (Cuivre- Strontium) :

#### III.4.1 Diagramme d'équilibre :

Les informations expérimentales sur le système Sr-Cu sont très limitées. Le diagramme de phase a été étudié par Bruzzone [19]. Comme illustré sur la **figure III.3** le diagramme présente deux composés intermétalliques : Cu<sub>5</sub>Sr et CuSr qui se décomposent à travers des réactions péritectiques à 1118 et 859K respectivement. On observe un seul point eutectique à la composition 79.5% at. Sr à la température de 780K. Une transformation polymorphique associée au  $\alpha\text{Sr} \leftrightarrow \beta\text{Sr}$  a été repérée à ~828K, ce type de

transformation n'est pas connu. Il peut s'agir d'une transformation métatectique ou péritectique, selon que la température de transition  $\alpha\text{Sr} \leftrightarrow \beta\text{Sr}$  est abaissée ou élevée dans les phases, par rapport à celle de strontium. Les phases terminales sont : les trois solutions solides ; Cu de structure (Fcc),  $\beta\text{Sr}$  de structure (bcc) stable jusqu'à  $\sim 828\text{K}$ , et  $\alpha\text{Sr}$  de structure (Fcc) stable en dessous de  $\sim 828\text{K}$ . La solubilité de cuivre dans le strontium est négligeable. Le liquide, miscible en toutes proportions et stable jusqu'à la température eutectique à  $780\text{K}$  à  $79,5\text{ at.}\%$  Sr. Les structures cristallines des phases ont été étudiées par diffraction des rayons X. Le strontium utilisé par Bruzzone [19] a été purifié par distillation. La pureté du strontium et du Cuivre utilisés était de  $99,8\%$  et  $99,999\%$ , respectivement [20]. Les valeurs des paramètres de maille et le point de fusion pour la solution solide  $\beta\text{Sr}$  rapportées par Bruzzone [19], sont  $1046\text{K}$  et  $0,6082$  respectivement, qui sont comparables aux données récentes de la littérature  $1042\text{K}$  [21] et  $0,6084\text{ nm}$  [22].

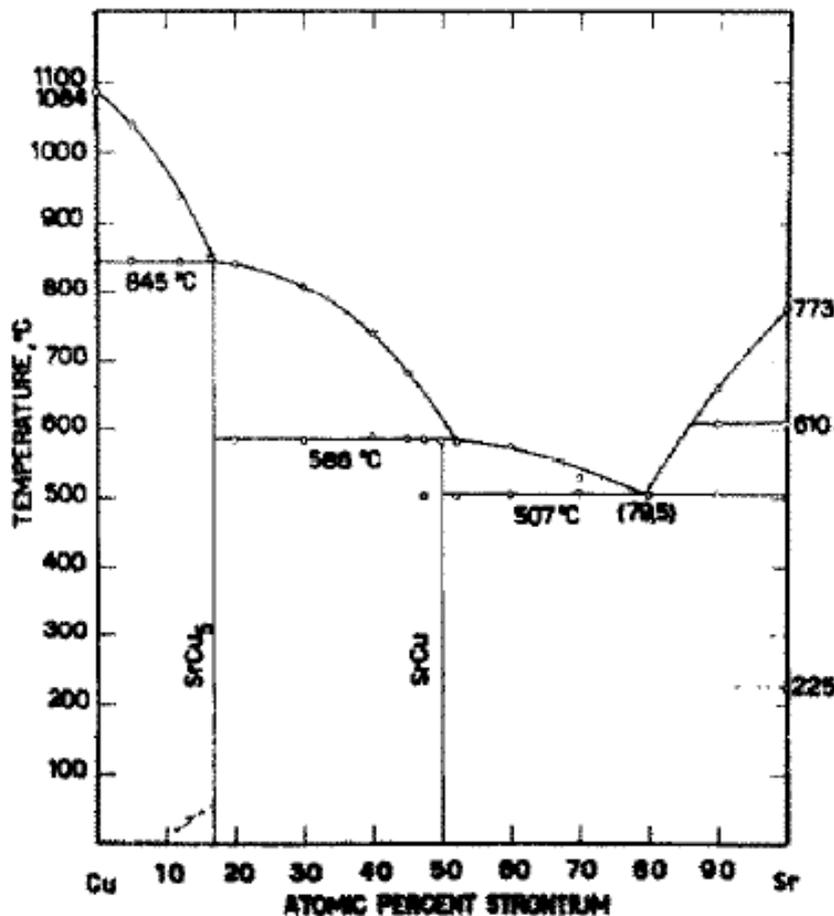


Figure III.3: Diagramme expérimental du système Cu-Sr [19].

A partir des informations disponibles dans la littérature, Chakrabarti et Laughlin [23] ont publié un diagramme de phase évalué du système Cu-Sr. Ce diagramme a été rapporté dans la compilation de Massalski [4], (Figure III. 4). Les réactions sont récapitulées dans le tableau III.9.

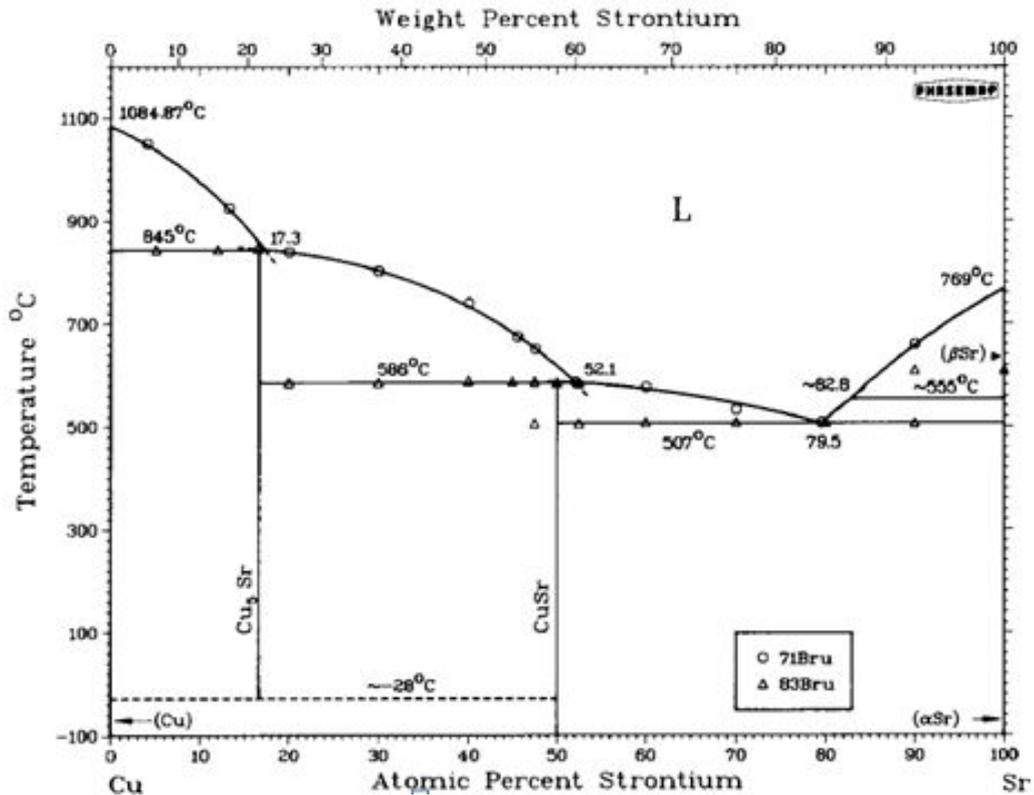


Figure III.4 : Diagramme de phase Cu-Sr évalué [23].

#### III.4.2 Données cristallographiques:

Le Tableau III.10 présente les propriétés cristallographiques et les paramètres de maille des éléments purs Sr et les deux composés intermétalliques existant dans le système Cu-Sr. La structure cristalline de la phase Cu<sub>5</sub>Sr a été identifiée comme étant isotypique avec CaCu<sub>5</sub> [24]. Pour le composé CuSr sa structure cristalline a été déterminée par Fornasini et Merlo [25], utilisant des monocristaux de la phase stœchiométrique. Les paramètres de maille des deux éléments purs αSr et βSr ont été pris à partir des données de la littérature de Schottmiller et al. [22].

**Tableau III. 9 :** Transformations invariantes en fonction de la température dans le système Cu-Sr [23].

Transformation	Température, K	Composions (a), at %		
<b>Peritectique</b>				
(Cu)+L $\leftrightarrow$ Cu <sub>5</sub> Sr	1118	~0	17.3	16.7
Cu <sub>5</sub> Sr+L $\leftrightarrow$ CuSr	859	16.7	52.1	50
<b>Eutectique</b>				
L $\leftrightarrow$ CuSr+( $\alpha$ Sr)	780	79.5	50	~100
<b>Péritectique ou métatectique</b>				
L+( $\beta$ Sr) $\leftrightarrow$ ( $\alpha$ Sr)	~ 828	~82.8	~100	~100 (<( $\beta$ Sr))
( $\beta$ Sr) $\leftrightarrow$ L+( $\alpha$ Sr)	~ 828	~100	~82.8	~100 (>( $\beta$ Sr))
<b>Eutectoid</b>				
Cu <sub>5</sub> Sr $\leftrightarrow$ (Cu)+CuSr	~ 301	16.7	~0	50

**Tableau III. 10 :** Données cristallographiques du système de Cu-Sr.

Phase	X <sub>Sr</sub>	Symbole de pearson	Groupe d'espace	Prototype	Paramètres de maille (nm)			Ref.
					a	b	c	
(Cu)	0	cF4	Fm3m	Cu	0.36147	0.36147	0.36147	[4]
Cu <sub>5</sub> Sr	16.6 7	hP6	P6/mmn	CaCu <sub>5</sub>	0.5261± 0.0002	0.5261± 0.0002	0.4058± 0.0002	[24]
CuSr	50	hP8	P6 <sub>3</sub> /mmc	BaCu	0.4341	0.4341	1.538	[25]
( $\beta$ Sr)	100	cI2	Im3m	W	0.485	0.485	0.485	[22]
( $\alpha$ Sr)	100	cF4	Fm3m	Cu	0.6084	0.6084	0.6084	[22]
Sr? <sup>(a)</sup>	100	cI2	Im3m	W	0.4437± 0.0002	0.4437±0 .0002	0.4437± 0.0002	[26]

<sup>(a)</sup>Forme stabilisée sous pression  $\beta$ Sr

### III.4.3 Données thermodynamiques:

L'enthalpie de mélange dans le liquide à 1373 K a été mesurée par Mikhailovskaya et Sodavtsova [27]. Leurs mesures montrent que le comportement du liquide Sr-Cu diffère d'une solution régulière, mais pas aussi fortement comme le liquide Ba-Cu [28]. La valeur maximale de l'enthalpie de mélange s'est avérée être de  $-4900 \text{ J/mole}$  pour  $x_{\text{Cu}} = 0,65$ . C'est un ordre de grandeur plus grand que dans le liquide Ba-Cu et il est en excellent accord avec la valeur prédite par Chakrabarti et Laughlin [23].

### III.4.4 Optimisation thermodynamiques:

Le système Cu-Sr a été optimisé par Risold et al [29] par la méthode Calphad. L'enthalpie libre d'excès de la phase liquide est décrite selon le modèle de Redlich-Kister. Les paramètres thermodynamiques de la phase liquide et les deux composés définis sont rassemblés dans le **tableau III.11**. On a constaté que les entropies de formation des deux composés définis sont nuls ce qui est impossible thermodynamiquement. Le diagramme de phase et l'enthalpie de mélange de la phase liquide calculés sont présentés sur les **figures III. 5 et III.6**.

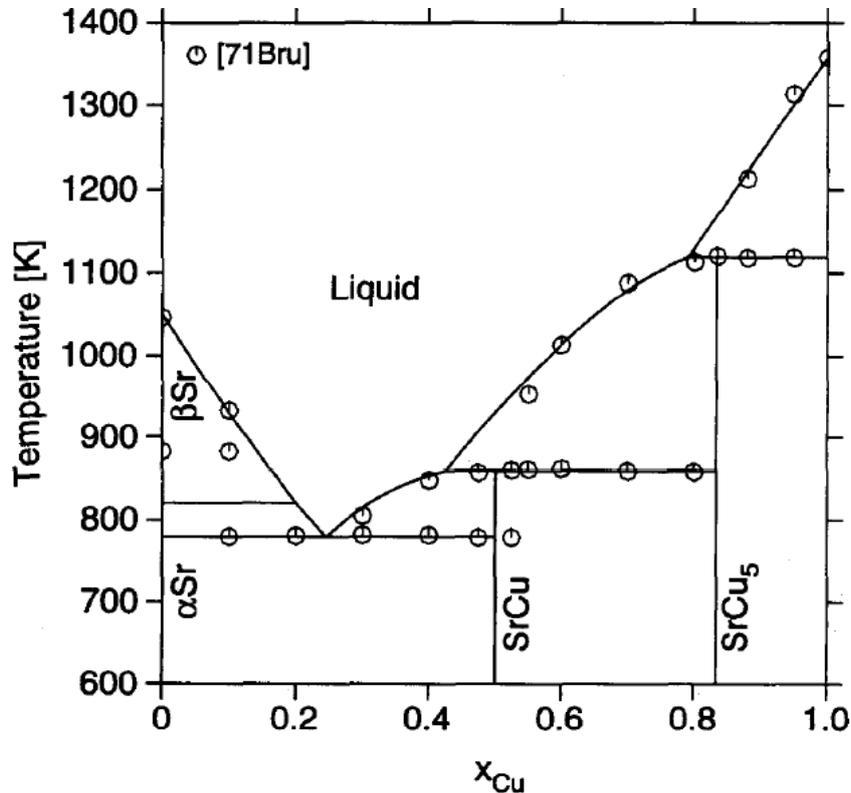
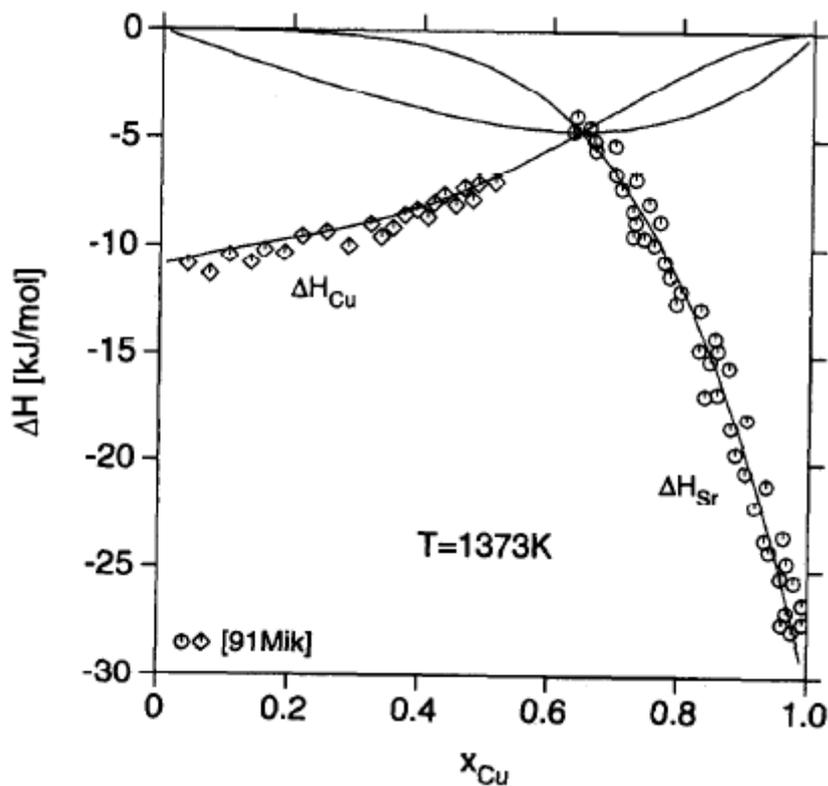


Figure III.5 : Diagramme de phase Sr-Cu calculé [29].

**Tableau III. 11** : Propriétés thermodynamiques des phases dans le système Cu-Sr.

Phase	Enthalpie libre (J/mole)
Liq	$0L^{liq} = -17100 + 20.1 * T$
	$1L^{liq} = -10000 + 7.1 * T$
	$2L^{liq} = -3600 + 1.6 * T$
$Cu_5Sr$	-1983
$CuSr$	-1997

**Figure III.6** : Enthalpie de mélange de la phase liquide [29].

### III.5 Système Cu-Mg (Cuivre-Magnésium) :

#### III.5.1 Diagramme d'équilibre :

Le système Cu-Mg a été évalué par nayebe Hachemi et Clark [30] (Figure III.7). Cette évaluation est basée sur les travaux de Jones [31], Sederman [32], et Bagnoud et Feschotte [33]. Le diagramme d'équilibre du système Mg-Cu présente deux composés intermétalliques : le composé stœchiométrique  $Mg_2Cu$ , de structure orthorhombique, qui fond de manière congruente à 841K; et le composé non stœchiométrique  $MgCu_2$  (Fcc),

structure de type C15, avec une plage d'homogénéité étroite qui s'étend des deux côtés de la composition stœchiométrique d'environ 64,7 à 69 at.% de Cu (où en stœchiométrie, le composé  $\text{MgCu}_2$  fond de manière congruente à 1070K) ; les phases terminales sont : les deux solutions solides ; la solution solide terminale de Mg (cph), qui a une solubilité limitée de Cu dans Mg; et la solution solide terminale de Cu (fcc), avec une solubilité solide maximale de 6,93 at.% de Mg (93,07 at.% Cu) ; et le liquide (L).

Trois réactions eutectiques ont été obtenues comme suit :

- $L \leftrightarrow (\text{Mg}) + \text{Mg}_2\text{Cu}$  : À la composition 14.5 at.% de Cu et à la température de 758K ;
- $L \leftrightarrow \text{Mg}_2\text{Cu} + \text{MgCu}_2$  : À la composition 42 at% de Cu et à 825K.
- $L \leftrightarrow \text{MgCu}_2 + (\text{Cu})$  : à la composition 76.9 at.% de Cu et à 998K.

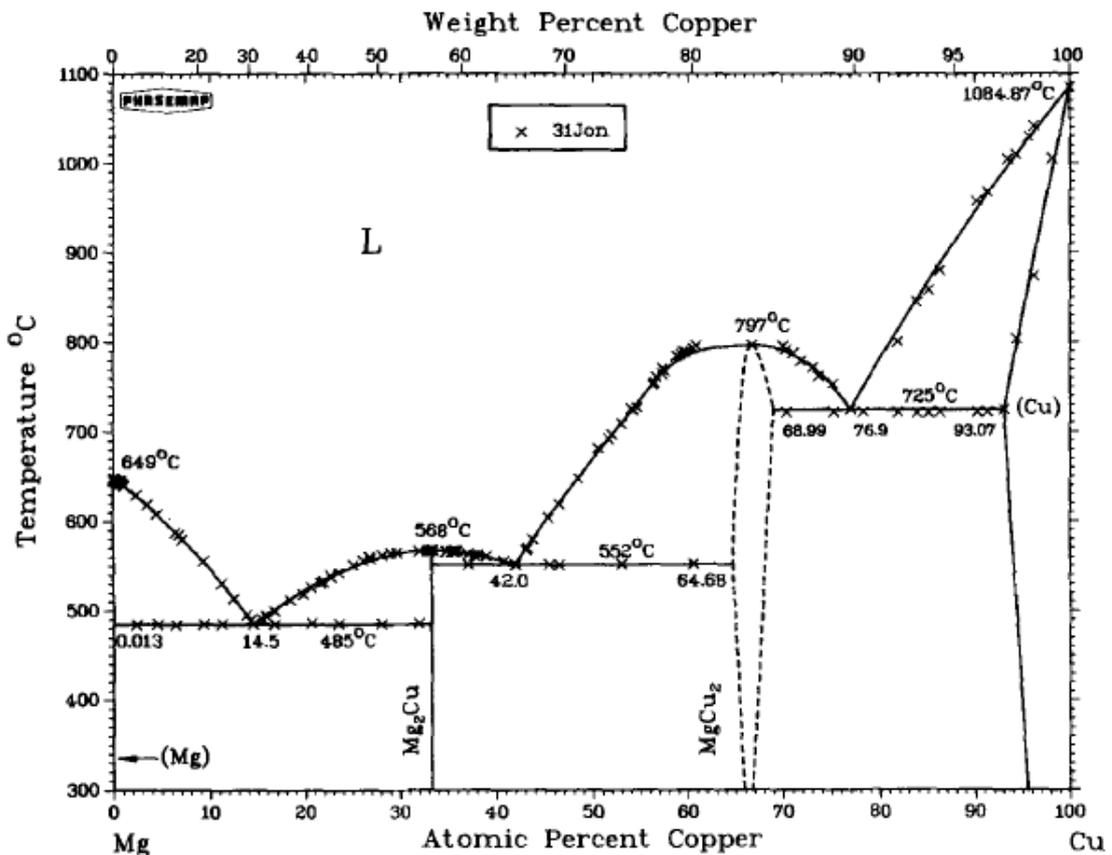


Figure III.7 : Diagramme de phase Cu-Mg évalué [30].

### III.5.2 Données cristallographiques:

Les deux phases Mg et Cu ont les structures (cph) et (fcc) respectivement. Grime et Morris-Jones [34] ont montré par diffraction de poudre aux rayons X (en utilisant un rayonnement Cu-K $\alpha$ ) que le paramètre de maille de la solution solide augmentait de 0,3610 à 0,3634 nm à la limite de 7,0 at.% de Mg (93,0 at.% Cu), bien que la température n'a pas été spécifiée. La structure de la phase MgCu<sub>2</sub> a été signalée pour la première fois par Friauf [35]. Grime et Morris-Jones [34] ont déterminé la structure de Mg<sub>2</sub>Cu. Les propriétés structurales et les données des paramètres de maille sont illustrées dans le **Tableau III.12.**

**Tableau III. 12:** Données cristallographiques du système **Mg-Cu.**

Phase	X <sub>Cu</sub>	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Prototype	Parameters de maille, nm			Ref.
					a	b	c	
<b>Mg</b>	0	hp2	P6 <sub>3</sub> /mmc	Mg	0.32093	0.32093	0.52107	[36]
<b>Mg<sub>2</sub>Cu</b>	33.33	oF48	Fddd	Mg <sub>2</sub> Cu	0.905	1.8247	0.5283	[37]
<b>MgCu<sub>2</sub></b>	64.7 to 69	cF24	Fd3m	MgCu <sub>2</sub>	0.699 à 0.7082	0.699 à 0.7082	0.699 à 0.7082	[31-35,38]
<b>Cu</b>	93 à 100	cF4	Fm3m	Cu	0.36345	...	...	[39]
	100				0.3634	...	...	[34]
					0.36149			[36]

### III.5.3 Données thermodynamiques :

Les enthalpies de formation pour les deux phases intermédiaires, Mg<sub>2</sub>Cu et MgCu<sub>2</sub>, ont été mesurées par différentes méthodes. Smith et Christian [40], Eremenko et al. [41] ont utilisé les méthodes des piles pour déterminer les enthalpies libres, entropies et enthalpies de deux composés.

King et Kleppa [42] ont déterminé les enthalpies des deux phases MgCu<sub>2</sub> et Mg<sub>2</sub>Cu par la méthode calorimétrique. Les enthalpies mesurées, ainsi que les données publiées sur les mesures de pression de vapeur effectuées par Smith et Christian [40], sont présentées au **tableau III.13.**

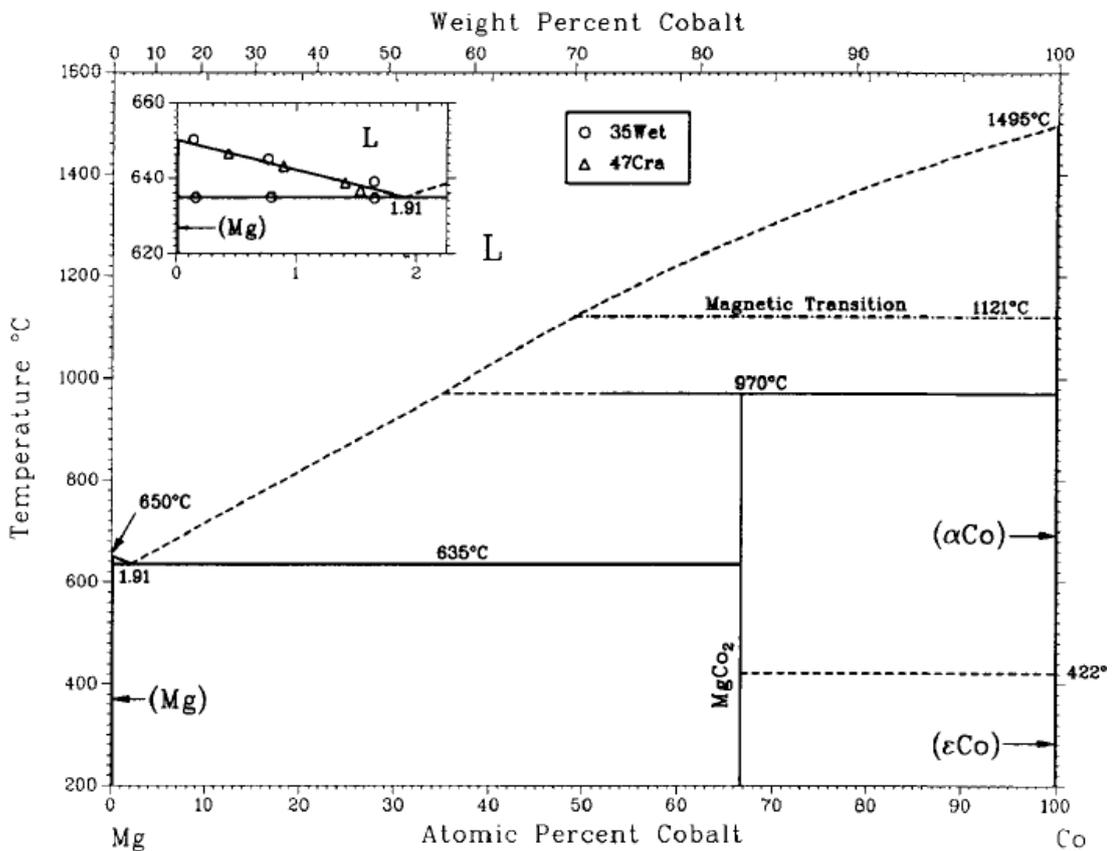
**Tableau III.13** : Enthalpie et entropie de formation des composés  $MgCu_2$  et  $Mg_2Cu$ .

Phase	Enthalpie (KJ /mole)	Entropie (J/mole.K)	Références
$MgCu_2$	-22.61±5.02	11.72±6.28	[40]
	-38.56±2.01	1.26 ±2.51	[41]
	-33.54±1.26		[42]
$Mg_2Cu$	-16.71±7.54	28.39±15.07	[40]
	-31.90±3.27	-4.48±4.14	[41]
	-28.64±1.26		[42]

### III. 6 Système Co-Mg (Cobalt-Magnésium) :

#### III.6.1 Diagramme d'équilibre :

Le diagramme de phase Mg-Co présenté par Nayeb -Hachemi et Clark [43] selon Smith [44] est représenté sur la **figure III.8**. Seule la région riche en Mg a été bien établie. La réaction invariante de cette région est eutectique [45, 46] (**Tableau III. 14**).

**Figure III.8** : Diagramme de phase Mg-Co évalué [43].

A partir d'une analyse thermique, Cramer [46] a prédit, l'existence d'un composé  $Mg_2Co$ , formé par une réaction péritectique au voisinage de 962K, mais il n'a pas pu identifier de manière positive la structure de ce composé suggéré. D'autre part Smith [44] a confirmé l'existence de ce composé rapporté par Stadelmaier et al. [47], et a noté qu'il s'était formé par une réaction péritectique à 1243K. Serebryakov et al. [48], ont signalé l'existence d'un second composé stœchiométrie  $Mg_2Co_3$  à partir de leurs mesures métallographiques et la dureté limitées. Cependant, Smith [44] n'a détecté aucune preuve indiquant l'existence possible de ce composé dans ses investigations « diffusion, métallographie, analyse thermique ou par les rayons X ». Par conséquent, le composé  $Mg_2Co_3$  n'est pas incorporé dans le diagramme évalué. Parmi les informations disponibles dans la littérature, Nayeb-Hashemi et al [43] ont publié un diagramme de phase évalué qui a été rapporté dans la compilation Massalski [4], (figure III.8).

Wetherill [45] et Cramer [46] ont déterminé les températures de liquidus de Mg par analyse thermiques (tableau III.14). Le point eutectique riche en Mg rapporté par Wetherill [45] était à 2,12 at.% Co et à 908K. Tandis que Cramer [46] a placé le point eutectique à 1,91 at.% Co et à 905K; cependant, aucune microstructure eutectique complète n'a été obtenue dans les alliages jusqu'à 2,6 at.% Co. les analyses thermiques de Smith [44] ont placé la température eutectique à 908K, elle est en bon accord avec celle rapportée par Wetherill [45].

**Tableau III.14 :** Températures de liquidus signalées dans le système Mg-Co.

Composition, at.%Co	Température du Liquidus (°C)	Palier Eutectique	Méthode et références
0.13	650.5	635.5	Analyse thermique [45]
0.77	643.8	635.1	
1.65	638.2	634.7	
1.99	638.5	635.7	
2.12	635	635	
0.42	647	632	Analyse thermique [46]
0.89	643	...	
1.39	639	...	
1.52	637	...	
1.91	632	...	

### III.6.2 Données cristallographiques:

Le cobalt présente une transformation allotropique à 695K.  $\epsilon$ Co est stable de 0 à 695K qui présente une structure hexagonale, isotypique avec Mg;  $\alpha$ Co est stable de 695 à 1768 K, présente une structure (fcc) [49]. Stadelmaier et Yun [47] et Smith [44] ont rapporté la structure hexagonale de MgCo<sub>2</sub>, isotypique avec MgZn<sub>2</sub>. Les informations sur les structures cristallines des phases du système Mg-Co sont illustrées dans le **tableau III.15**.

**Tableau III. 15:** Données cristallographiques du système **Mg-Co**.

Phase	X <sub>Co</sub>	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Paramètres de maille, (nm)			Prototype	Réf
				a	b	c		
Mg	0	hp2	P6 <sub>3</sub> /mmc	0.321	0.321	0.521	Mg	[36]
MgCo <sub>2</sub>	66.67	hp12	P6 <sub>3</sub> /mmc	0.486	0.486	0.792	MgZn <sub>2</sub>	[47]
				0.483	0.486	0.795		[44]
				0.486	0.486	0.795		[50]
( $\alpha$ Co)	100	cF4	Fm3m	0.354	0.354	....	Cu	[49]
( $\epsilon$ Co)	100	hP2	P6 <sub>3</sub> /mmc	0.251	0.251	0.407	Mg	[49]

### III.6.3 Données thermodynamiques :

Smith [44] a dérivé l'énergie de Gibbs de formation du composé MgCo<sub>2</sub> à partir des composants purs en utilisant des mesures pression vapeur,

$$\Delta_f G^\circ(\text{MgCo}_2) = -(23.24 \pm 6.28) + 5.40 \pm 6.66 * 10^{-3} T \text{ (kJ/mole)}$$

Les propriétés thermodynamiques des alliages du système Mg-Co liquides n'ont pas été déterminées à ce jour.

### III.6.4 Magnétisme :

Buschow [50] a mesuré les propriétés magnétiques de MgCo<sub>2</sub>, et a trouvé que le composé était ferromagnétique en dessous de 321 K; subissant une transformation du premier ordre ferromagnétique-antiferromagnétique près de 45 K. Buschow et Van [51]

ont préparé des alliages amorphes de Mg-Co dans la plage de composition de 30 à 90 at. % Co par "évaporation à deux sources" et ont constaté que ces alliages amorphes présentaient un comportement ferromagnétique, dans lequel le moment de Co diminuait avec une teneur en Co décroissante. La solution solide  $\alpha$ Co pur est ferromagnétique avec une température de Curie de 1394 K [49].

**Bibliographie :**

- [1] K.A. Gschneider, Jr., Equi Diagram; Review, (1985).
- [2] Subramanian, P. F., and Laughlin, D. E., Bulletin of Alloy Phase Diagrams Vol. 9, pp. 316-321, (1988).
- [3] K.A.Gschneider, and F.W.Calderwood, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 4(2), pp. 129-131, (1983).
- [4] T.B. Massalski, "Binary Alloy phase diagrams", ASM International,(1990).
- [5] B.J. Beaudry and K.A. Gschneidner, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", Vol. 1, K.A. Gschneidner, Jr. and L.Eyring, Ed., North-Holland Physics Publishing Co., Amsterdam, pp. 173-232, (1978).
- [6] K.A. Gschneider and F.W. Calderwood, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths" Vol. 8, K.A Gschneidner, Jr. and L.Eyring, Ed., North-Holland Physics Publishing Co., Amsterdam, pp. 1-161, (1986).
- [7] M.M. Carnasciali, S. Cirafici, and E. Franceschi, J. Less-Common Met., 92, pp. 143-147, (1983).
- [8] E. Franceschi, J. Less-Common Met., 87, pp. 249-256, (1982).
- [9] K.H.J. Buschow, Philips Res. Rep., 25, pp. 227-230, (1970).
- [10] A. Iandelli and A. Palenzona, J. Less-Common Met., 25, pp. 333-335, (1971).
- [11] A.R. Storm and K.E. Benson, Acta Crystallogr., 16, pp. 701-702, (1963).
- [12] A.E. Dwight, ANL-6330, pp. 154-155, (1960).
- [13] A.V. Tsvyashchenko, J. Less-Common Met., 99, L9-L11, (1984).
- [14] Subramanian, P. F., and Laughlin, D. E., Bulletin of Alloy Phase Diagrams Vol. 9, pp 358-361, (1988).
- [15] S. Watanabe and O.J. Kleppa, Metal transition B, 15, 2, pp. 357-368, (1984).
- [16] A.R. Miedema, P.F de Chatel, and F.R. de Boer, Physica B, 100, pp. 1-28, (1980).
- [17] A.K. Niessen, F.R. de Boer, R.Boom, P.F de Chatel, W.C.M. Mattens, and A.R. Miedema, Calphad, 7(1), pp. 51-70, (1983).
- [18] Subramanian, P. F., and Laughlin, D. E., Bulletin of Alloy Phase Diagrams Vol. 9, pp 369-371, (1988).
- [19] G. Bruzzone, J. Less-Common Met.,25, pp. 361-366, (1971).
- [20] G. Bruzzone, private communication of tabulated data of work in [23], (1983).
- [21] "Melting Points of the Elements", Bull. Alloy Phase Diagrams, 2(1), pp. 145-146,

- (1981).
- [22] J.C. Schottmiller, A.J. King, and F.A. Kanda, *J. Phys. Chem.*, 62, pp. 1446-1449 (1958).
- [23] D. J. Chakrabarti and D. E. Laughlin.: *Bull. Alloy Phase Diagrams*, Vol 5, pp.391-396, (1987).
- [24] G. Bruzzone, *Atti Accad. Naz. Lincei (Series Ottava)*, 41, pp. 90-96, (1966).
- [25] M.L. Fornasini and F. Merlo, *Acta Crystallogr.*, B36, pp. 1288-1291 (1980).
- [26] D. B. McWhan and A. Jayaraman, *Appl. Phys.Lett.*, 3, pp. 129-131, (1963).
- [27] M. V. Mikhailovskaya, V. S. Sodavtsova, *Russ. Metall.*, vol. 6, pp. 25-29. (1991).
- [28] R. Konezki, R. Schmid-Fetzer, A. Watson, B. Argent, S. G. Fries, and H. L. Lukas, *Z. Metallkd.*, 84 (8), pp. 569-573, (1993).
- [29] D. Risold, B. Hallstedt, L. J. Gauckler, H. L. Lukas, S. G. Fries. , *Calphad*, vol. 20, pp. 151-160. 1996.
- [30] Nayeb-Hashemi, A.A., Clark, J.B. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, Vol 5, pp. 36-43, (1984).
- [31] W.R.D. Jones, *J. Inst. Met.*, 46, pp. 395-419, (1931).
- [32] V.G. Sederman, *Philos. Mag.*, 18, pp. 343-352, (1934).
- [33] P. Bagnoud and P. Feschotte, *Z. Metallkd.*, 69, pp.114-120, (1978).
- [34] G. Grime and W. Morris-Jones, *Philos. Mag.*, 7, pp. 1113-1134, (1929).
- [35] J. B. Friauf, *J. Amer. Chem. Sac.*, 49, pp.3107-3114, (1927).
- [36] H. W. King, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 2(3), pp.401-402, (1981).
- [37] G. Ekwall and A. Westgren, *Arhiv Kemi. Min., Geol. [B]*, 14, 7, (1940).
- [38] A. Runqvist, H. Arnfelt, and A. Westgren, , *Z. Anorg. Chem.*, 175, pp.43-48, (1928).
- [39] A.P. Guljaev and E.F. Trusova, *Zh. Tekh. Fiz.*, 20, 66, (1950).
- [40] J. F. Smith and J. L. Christian, *Acta Metall.*, 8, pp. 249-255, (1960).
- [41] V. N. Eremenko, G.M. Lukashenko, and R. I. Polotskaya, *Russ. Met.*, 1, pp.126-129 (1968).
- [42] R. C. King and O. J. Kleppa, *Acta Metall.*, 12, pp.87-97, (1964).
- [43] Nayeb-Hashemi, A.A., Clark, J.B.: *Bull. Alloy Phase Diagrams*, Vol 8, pp.352-355, (1984).
- [44] J.F. Smith and M.J. Smith, *Trans. Am. Soc. Met.*, 57, 337-345, (1964).
- [45] Wetherill, J.P.: *Metals Alloys* 6, 153, (1935).
- [46] Cramer, E.M., Nielsen, H.P., Schonfeld, F.W.: *Light Met. Age* 5, pp.6-9, (1947).

- [47] H.H. Stadelmaier and T.S. Yun, *Z. Metallkd.*, 52, pp.477-480, (1961) .
- [48] V.F. Serebryakov and A.F. Sidorov, *Tsvetn. Metall.*, 14(1), B5-37, (1971).
- [49] T. Nishizawa and K. Ishida, 4(4), pp.387-390, (1983).
- [50] K.H.J. Buschow, *Solid State Commun.* 17, pp. 891-893, (1975).
- [51] K.H.J. Buschow and P.G. VanEngen, *Solid State Commun.*, 39, pp.1-3, (1981).

## *Chapitre IV :*

*Etude Ab-initio des Propriétés  
Physiques des Systèmes Binaires :  
Cu-Lu, Cu-Pm, Cu-Sr, Cu-Mg, et  
Co-Mg.*

## IV.1 Introduction :

Notre objectif principal dans cette partie, est basé sur des calculs de premiers principes (ab-initio), est l'étude des propriétés structurales (paramètre du réseau (maille), énergies d'équilibre et module de compressibilité), et plus précisément l'énergie d'équilibre des composés qui nous permettra de calculer les enthalpies de formation ainsi que les propriétés élastiques pour avoir une idée sur la stabilité des composés au déformation.

Concernant les deux systèmes Cu-Lu et Cu-Pm on a étudié les stabilités relatives des différents composés impliqués, et prédit une structure stable pour les composés non déterminés expérimentalement.

En plus de ces deux systèmes, nous allons étudier les systèmes X-Mg (X= Cu, Co) qui contiennent les composés Cu<sub>2</sub>Mg, CuMg<sub>2</sub> et Co<sub>2</sub>Mg ainsi que le système Cu-Sr avec ses deux composés CuSr et Cu<sub>5</sub>Sr.

## IV.2 Détails du calcul :

Pour l'énergie de l'état fondamental nous avons utilisé l'onde plane augmentée linéairement avec le potentielle complet (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1], telle que mise en œuvre dans le code WIEN2K [2, 3]. Pour toutes les propriétés étudiées, le potentiel d'échange et corrélation a été calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) sous la forme proposée par Perdew et al. [4].

Afin de réaliser la convergence des valeurs propres d'énergie, les fonctions d'onde dans la région interstitielle ont été étendues en ondes planes avec un  $K_{\max}=9/R_{\text{mt}}$ , où  $R_{\text{mt}}$  indique le plus petit rayon de la sphère atomique et  $K_{\max}$  la magnitude du plus grand vecteur-K dans l'expansion de l'onde plane. Les mailles K-points pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin ont été construites en utilisant le schéma de MonkhorstPack [5]; le maillage K-points (12x12x12) a été utilisé pour tous les calculs.

### IV.2.1 Propriétés structurales :

Les structures de nos composés étudiés sont optimisées en calculant l'énergie totale en fonction du volume. Les résultats sont ajustés selon l'équation d'état de Murnaghan [6] pour obtenir les propriétés de l'état fondamental données par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{IV.1})$$

Où  $E(V)$  est l'énergie interne,  $V_0$  et  $E_0$  sont le volume et l'énergie d'équilibre à la pression nulle,  $V$  est le volume déformé,  $B_0$  et  $B'$  sont le module de compressibilité, et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par :

$$B_0 = -V \left[ \frac{\partial P}{\partial V} \right] \quad (\text{IV.2})$$

Où

$$P = - \left[ \frac{\partial E}{\partial V} \right]_S \quad (\text{IV.3})$$

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial^2 V} \quad (\text{IV.4})$$

Le volume à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe  $E(V)$ .

### IV.2.2 Enthalpie de formation :

L'enthalpie de formation est obtenue en calculant la différence entre l'énergie du composé et l'énergie de ses constituants selon l'équation suivante:

$$\Delta H_f(X_a Y_b) = E_{tot}(X_a Y_b) - [aE_X + bE_Y] \quad (\text{IV.5})$$

Où  $\Delta H_f(X_a Y_b)$  est l'enthalpie de formation du composé  $X_a Y_b$ ,  $E_{tot}(X_a Y_b)$ ,  $E_X$  et  $E_Y$  sont les énergies de l'état fondamental du composé et les éléments purs respectivement.

### IV.2.3 Propriétés élastiques :

L'élasticité est une propriété fondamentale, pour décrire les propriétés mécaniques des matériaux. Considérons les caractéristiques d'un ressort, nous constatons qu'un ressort réagit à la force de déformation puis revient à sa forme initiale après que la force de déformation ait été retirée si elle ne dépasse pas sa limite élastique.

Tout matériau ou corps peut être déformé par une force appliquée. Si celui la revient à sa forme initiale après le retrait de la force, il est dit élastique. Si la déformation est suffisamment faible, elle sera linéairement proportionnelle à la contrainte, c'est la loi de Hooke.

La plupart des substances sont élastiques dans une certaine mesure. Au sens technique, une substance à haute élasticité est une substance qui nécessite une force importante pour produire une distorsion, par exemple une sphère en acier.

La résistance d'un matériau solide peut être caractérisée en calculant les propriétés mécaniques telles que les modules de masse, de cisaillement et de Young.

Le comportement élastique des matériaux complètement anisotropes est spécifié par 21 constants élastiques indépendants pour les différentes structures. Les matériaux à structure orthorhombique (la structure étudiée dans notre cas) possèdent neuf constants élastiques indépendants, à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{23}$ .

Ces constants élastiques peuvent être obtenus en appliquant des déformations élastiques sur un faible volume. Chaque fois que la déformation change, les coordonnées des ions sont totalement détendues pour assurer la règle de l'énergie minimale de l'équilibre.

Ici, nous calculons ces constants en appliquant une déformation qui transforme les vecteurs de réseau en  $R' = \epsilon R$ , où  $R$  et  $R'$  sont respectivement les vecteurs du réseau ancien et nouveau et  $\epsilon$  est le tenseur de déformation [7, 8].

Pour les petites déformations, les tenseurs de contrainte  $\sigma$  et de la déformation résultante  $\epsilon$  en trois dimension sont liés par :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (\text{IV.6})$$

Où également peuvent être exprimés sous la forme :

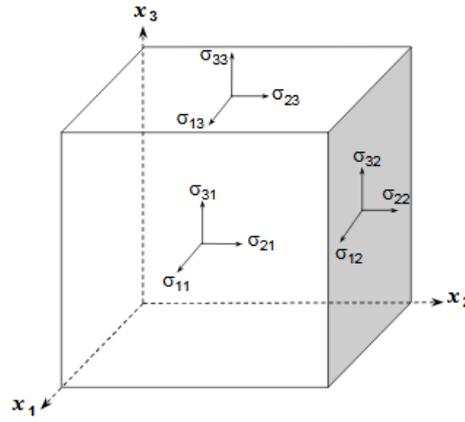
$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (\text{IV.7})$$

Où  $C_{ijkl}$  et  $S_{ijkl}$  sont les coefficients de rigidité et coefficients d'élasticité qui forment un tenseur d'ordre quatre, respectivement, et  $i, j, k, l = 1, 2, \text{ ou } 3$ .

Les contraintes  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  et  $\sigma_{33}$  sont des contraintes normales, alors que les six composantes de contrainte restantes qui ont des suffixes différents sont des contraintes de cisaillement, par exemple,  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{23}$ ,  $\sigma_{32}$ ... (Figure IV.1). Une valeur positive de  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{33}$  implique une contrainte de traction correspondante, tandis qu'une valeur négative implique une contrainte de compression.

Le tenseur des contraintes est symétrique et il s'écrit:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.8})$$



**Figure IV. 1:** Les composants de stress agissant sur les faces d'un cube unitaire [9].

Les critères de stabilité mécanique de la structure cristalline orthorhombique que nous avons utilisée dans notre étude donnée par Wu et al sont les suivants:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} > 0, \quad C_{22} > 0, \quad C_{33} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{55} > 0, \quad C_{66} > 0 \\ [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0 \\ (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0 \\ (C_{11} + C_{23} - 2C_{13}) > 0 \\ (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 \end{array} \right. \quad (\text{IV.9})$$

Nous avons utilisé ces critères pour vérifier la stabilité mécanique des deux composés  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  et  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$  dans leurs structures la plus stable [10].

Après avoir obtenu les constants élastiques, on peut calculer les modules de compressibilités et de cisaillements d'un matériau poly-cristallin à partir de l'approximation de Voigt-Ruess-Hill (VRH), comme indiqué dans les références [7, 8, 11, 12]. Le module de compressibilité ( $B$ ) et le module de cisaillement ( $G$ ), sont les moyennes arithmétiques du module d'élasticité de Voigt et de Ruess, c'est-à-dire

$$B_H = \frac{1}{2} (B_{\text{Reuss}} + B_{\text{Voigt}}) \quad (\text{IV.10})$$

Et

$$G_H = \frac{1}{2} (G_{\text{Reuss}} + G_{\text{Voigt}}) \quad (\text{IV.11})$$

Pour les cas des réseaux orthorhombiques, les module d'élasticité et de cisaillement de Ruess ( $B_R$  et  $G_R$ ) et de Voigt ( $B_V$  et  $G_V$ ) sont donnés par :

$$B_R = \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})} \quad (\text{IV. 12})$$

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) \quad (\text{IV. 13})$$

$$G_R = \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} \quad (\text{IV. 14})$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (\text{IV. 15})$$

Où :  $S_{ij}$  sont les constantes des compliances élastiques de conformité.

Le module de Young ( $E$ ) et le coefficient de Poisson ( $\sigma$ ) pour les matériaux isotropes peuvent être obtenus des résultats précédents selon les équations suivantes [13] :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{IV. 16})$$

Et

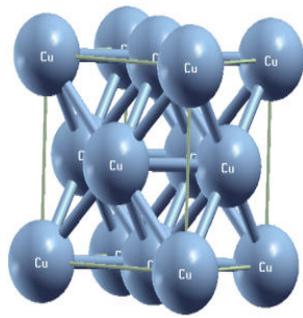
$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{IV. 17})$$

Dans nos calculs la méthode contrainte-déformation [14] est utilisée. Dans cette méthode, après une déformation linéaire de la maille optimisée, on laisse les atomes évoluer vers leurs positions d'équilibre en annulant les forces, ensuite on calcule les contraintes qui sont le résultat de la déformation.

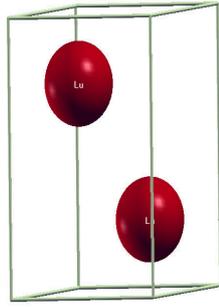
### IV.3. Étude des éléments purs (Cu, Lu, Pm, Sr, Co et Mg) :

Nous avons évalué les énergies d'équilibres des éléments purs Cu, Lu, Pm, Sr, Co et Mg dans leurs structures observées à température ambiante **Figure IV.2**. Ces énergies qui vont nous permettre le calcul des enthalpies de formation des composés constitués avec ces éléments purs.

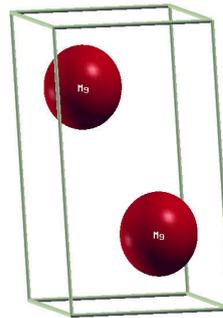
Pour le prométhium, strontium et le cobalt nous avons tracé les deux courbes de leurs formes à l'état pur pour obtenir la structure la plus stable en fonction de l'énergie. Les paramètres de maille, et les modules de compressibilités à l'état d'équilibre obtenus depuis les courbes d'optimisations de l'énergie en fonction du volume de chaque élément purs (**Figure IV.3**) sont résumés dans le **Tableau IV.1**.



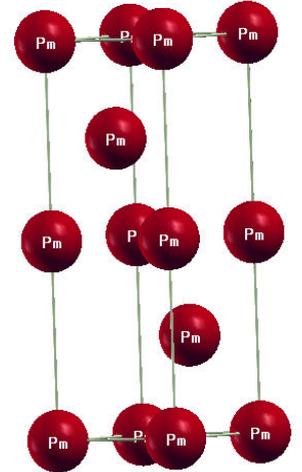
**Cu**



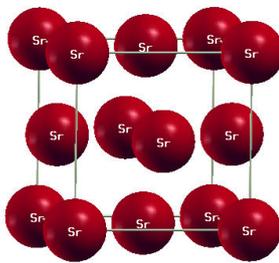
**Lu**



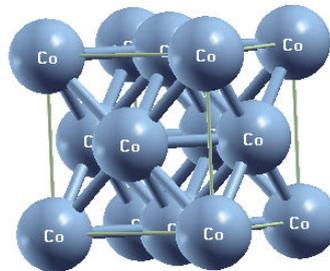
**Mg**



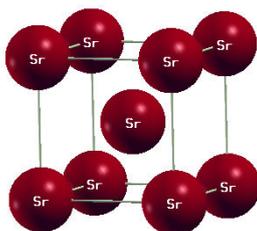
**Pm (alpha)**



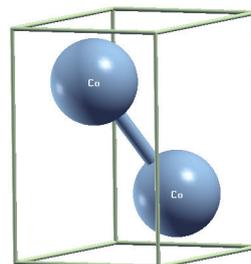
**Sr (alpha)**



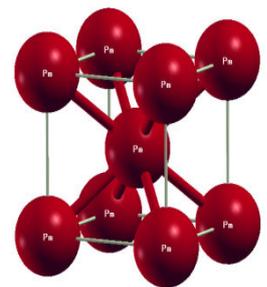
**Co (alpha)**



**Sr (béta)**

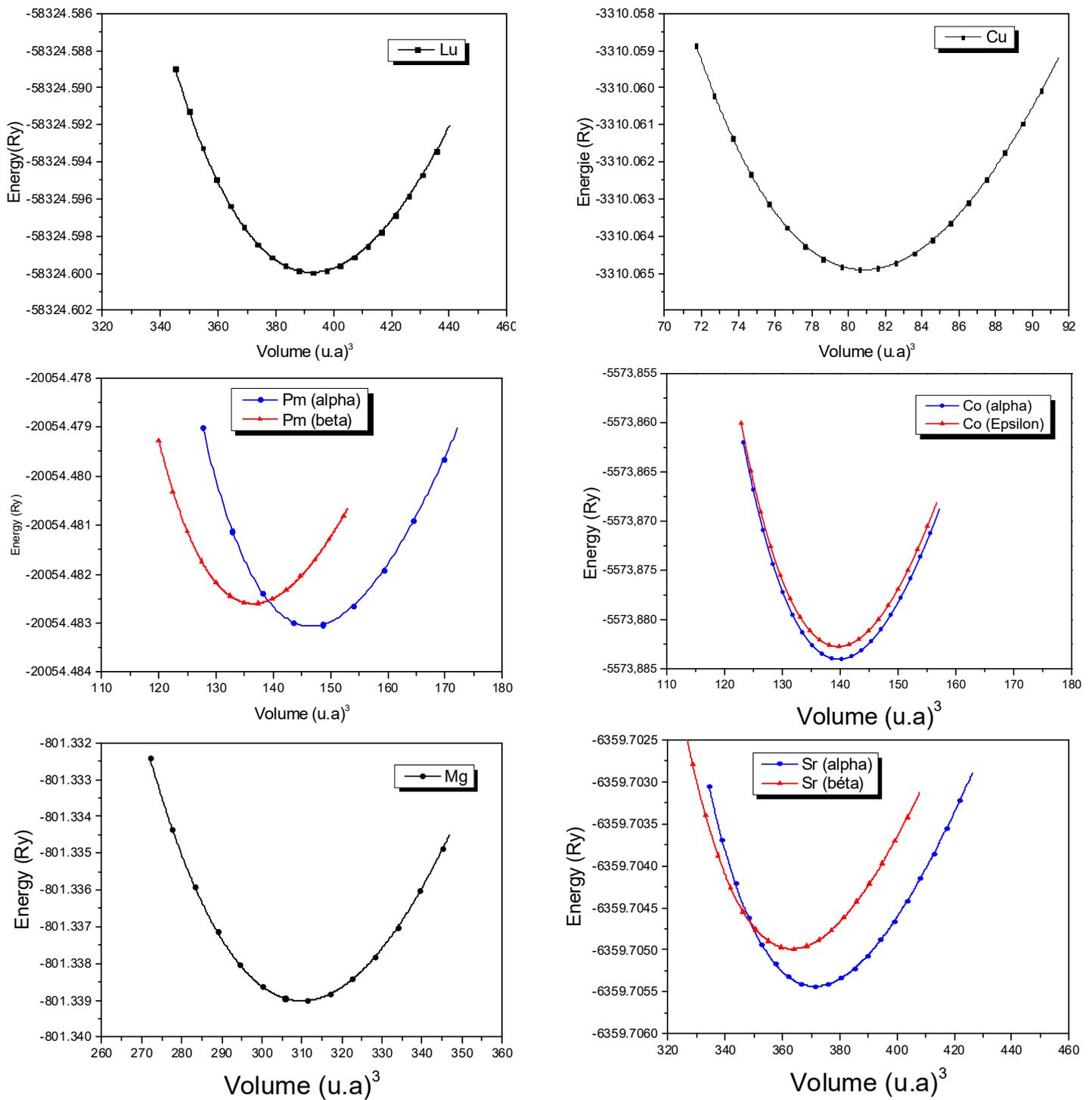


**Co (Epsilon)**



**Pm (béta)**

**Figure IV.2** : Représentation schématique des structures des éléments purs.



**Figure IV.3:** Énergies totales calculées pour les éléments purs Cu, Lu, Pm, Co, Mg et Sr en fonction du volume avec l'approximation GGA.

**Tableau IV.1:** Paramètres de maille et le module de compressibilité ( $B_0$ ) calculés des éléments purs.

Elément	Symbole de pearson	Group d'espace	Paramètres de maille (nm)			$B_0$ (GPa)	Références
			a	b	c		
Cu	cF4	Fm-3m	0.363	0.363	0.363	139.37	Ce Travail
			0.362	0.362	0.362	--	[15]
			0.363	0.363	0.363	--	[16]
Lu	hP2	P6 <sub>3</sub> /mmc	0.349	0.349	0.552	47.11	Ce Travail
			0.351	0.351	0.547	--	[15]
			0.350	0.350	0.556	--	[17]
$\alpha$ Pm	hp4	P6 <sub>3</sub> /mmc	0.314	0.314	1.011	36.33	Ce Travail
			0.367	0.367	1.606	--	[15]
			0.365	0.365	1.165	--	[18]
$\beta$ Pm	cI2	Im3m	0.343	0.343	0.343	36.57	Ce Travail
			//	//	//		[19]
$\beta$ Sr	cI2	Im3m	0.475	0.475	0.475	14.06	Ce Travail
			0.484	0.484	0.484	--	[20]
$\alpha$ Sr	cF4	Fm3m	0.604	0.604	0.604	13.59	Ce Travail
			0.608	0.608	0.608	--	[21]
Mg	hP2	P6 <sub>3</sub> /mmc	0.319	0.319	0.518	35.12	Ce Travail
			0.318	0.318	0.516	--	[15]
			0.321	0.321	0.521	--	[22]
$\alpha$ Co	cF4	Fm3m	0.345	0.345	0.345	257.48	Ce Travail
			0.354	0.354	0.354	--	[23]
			0.351	0.351	0.351	--	[15]
$\varepsilon$ Co	hP2	P6 <sub>3</sub> /mmc	0.245	0.245	0.397	257.15	Ce Travail
			0.250	0.250	0.406	--	[24]

Nos calculs des énergies de l'état fondamental [10] indiquent que la forme hexagonale est la plus stable pour le prométhium, alors que la forme cubique est la plus stable pour le strontium et le cobalt, c'est pour cela que nous avons utilisé les énergies de ces structures stables pour calculer les enthalpies de formation des composés définis.

Nous avons comparé nos résultats avec ceux obtenus par le code VASP [15] et les données expérimentales [16-24]. Un bon accord a été obtenu avec tous ces résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

#### IV.4 Étude du système Cu-Lu :

Seuls trois composés dans le système Cu-Lu sont connus: CuLu, Cu<sub>2</sub>Lu et Cu<sub>5</sub>Lu. Subramanian et Laughlin [25] ont estimé le diagramme de phase de ce système par des considérations systématiques des systèmes binaires Cuivre-Lanthanide et en connaissant la stoechiométrie de certaines phases intermédiaires. Deux intermétalliques Cu<sub>9</sub>Lu<sub>2</sub> et Cu<sub>7</sub>Lu<sub>2</sub> ont été supposées exister, car des phases similaires sont présentes dans les systèmes Cu-Re (voir chapitre III).

##### IV 4.1 Étude des composés Cu<sub>5</sub>Lu, Cu<sub>2</sub>Lu et CuLu :

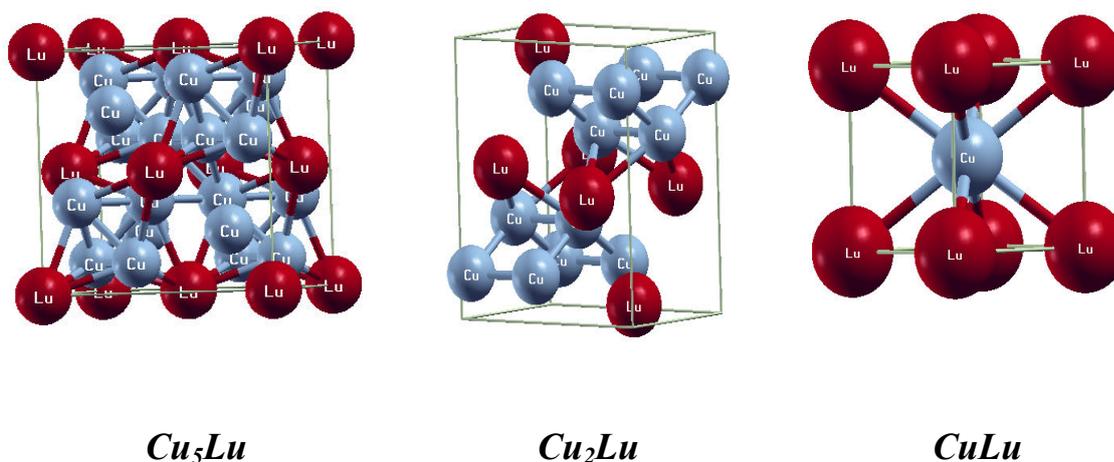
###### IV.4.1.1 Propriétés structurales :

Iandelli et Palenzona [26] ont rapporté la structure cubique de type AuBe<sub>5</sub> pour Cu<sub>5</sub>Lu. Storm et Benson [27] ont rapporté la formation de Cu<sub>2</sub>Lu avec la structure de type CeCu<sub>2</sub> orthorhombique, et Dwight [28] a rapporté la structure de type CsCl cubique pour le composé CuLu (Figure IV.4).

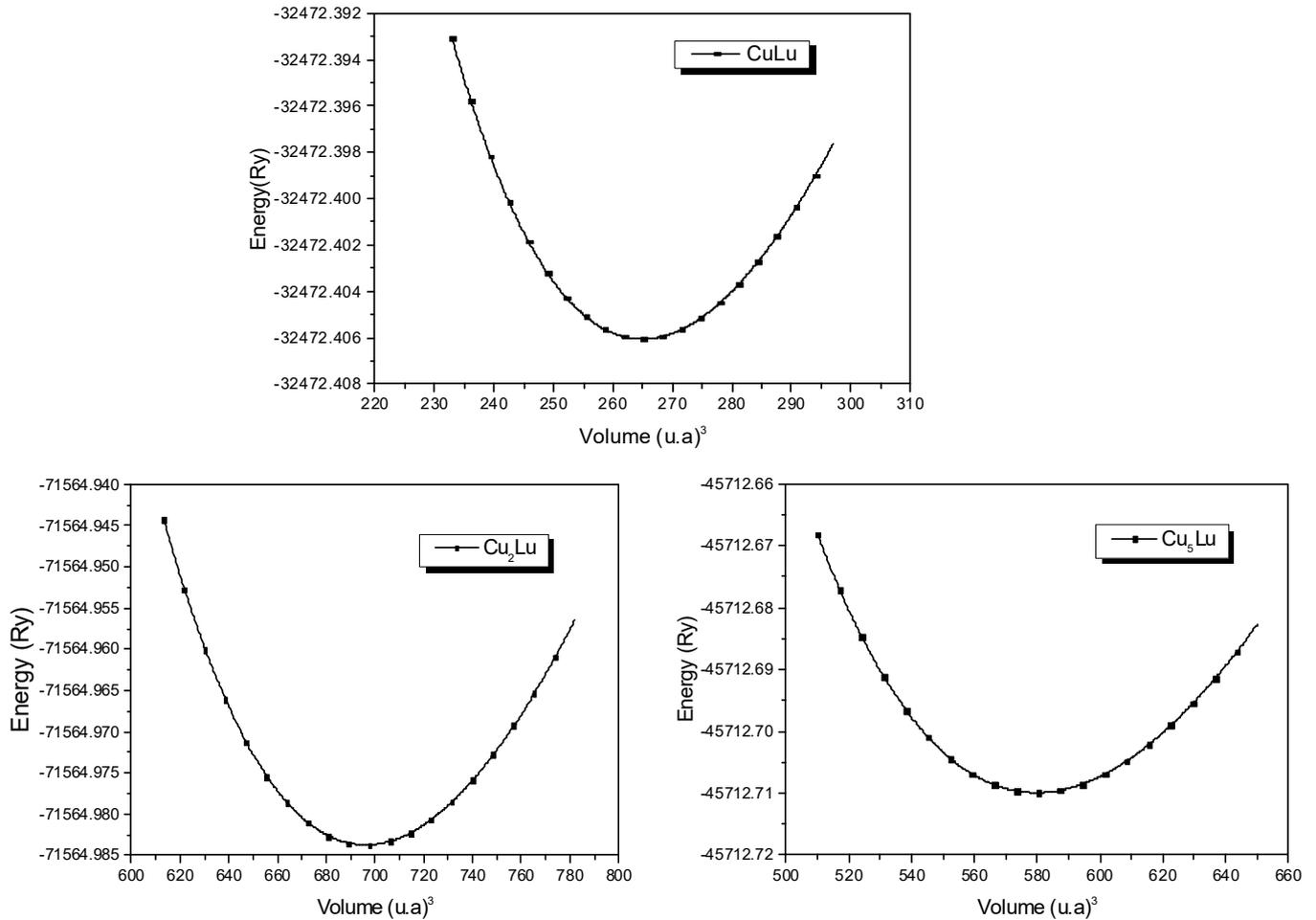
En minimisant les énergies totales en fonction du volume, nous avons obtenu les énergies, les constantes de réseau et les modules de compressibilités à l'état d'équilibre.

Les courbes obtenues dans cette optimisation [10] en utilisant l'approximation GGA sont représentées dans la Figure IV.5, et nos résultats sont résumés dans le Tableau IV.2.

Les résultats expérimentaux sont raisonnablement reproduits avec des différences inférieures à 1%.



**Figure IV.4 :** Représentation schématique des structures proposées pour les composés Cu<sub>5</sub>Lu, Cu<sub>2</sub>Lu et CuLu.



**Figure IV.5:** Énergies totales calculées pour les composés **CuLu**, **Cu<sub>2</sub>Lu** et **Cu<sub>5</sub>Lu** en fonction du volume avec l'approximation **GGA**.

**Tableau IV.2 :** Paramètres de maille et le module de compressibilité (**B<sub>0</sub>**) calculés des composés **Cu<sub>x</sub>Lu** (x= 5, 2, 1).

Phases	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Paramètres de maille (nm)			B <sub>0</sub> (GPa)	Références
			a	b	c		
<b>Cu<sub>5</sub>Lu</b>	cF24	F $\bar{4}3m$	0.7003	0.7003	0.7003	115.14	Ce Travail
			0.697	0.697	0.697	--	[26]
<b>Cu<sub>2</sub>Lu</b>	oI12	Imma	0.429	0.666	0.726	93.20	Ce Travail
			0.424	0.663	0.722	--	[27]
<b>CuLu</b>	cP2	Pm $\bar{3}m$	0.340	0.340	0.340	78.09	Ce Travail
			0.339	0.339	0.339	--	[28]

#### IV.4.1.2 Enthalpies de formation :

Les enthalpies de formation calculées [10] en utilisant les états de référence (FCC\_A1) Cu et (HCP\_A3) Lu sont présentées dans le **Tableau IV.3** par rapport aux données expérimentales [29, 30], nos résultats présentent un bon accord avec les données expérimentales.

**Tableau IV.3** : Enthalpies de formation des intermétalliques  $\text{Cu}_x\text{Lu}$  ( $x=5, 2, 1$ ).

Phase	Notre Calcul (ab-initio) (kJ / mole)	Exp. [29, 30] (kJ / mole)
<b>Cu<sub>5</sub>Lu</b>	-18.70	-18.8±1.9
<b>Cu<sub>2</sub>Lu</b>	-27.18	-21.7±5.3
<b>CuLu</b>	-27.04	-27.6±2.3

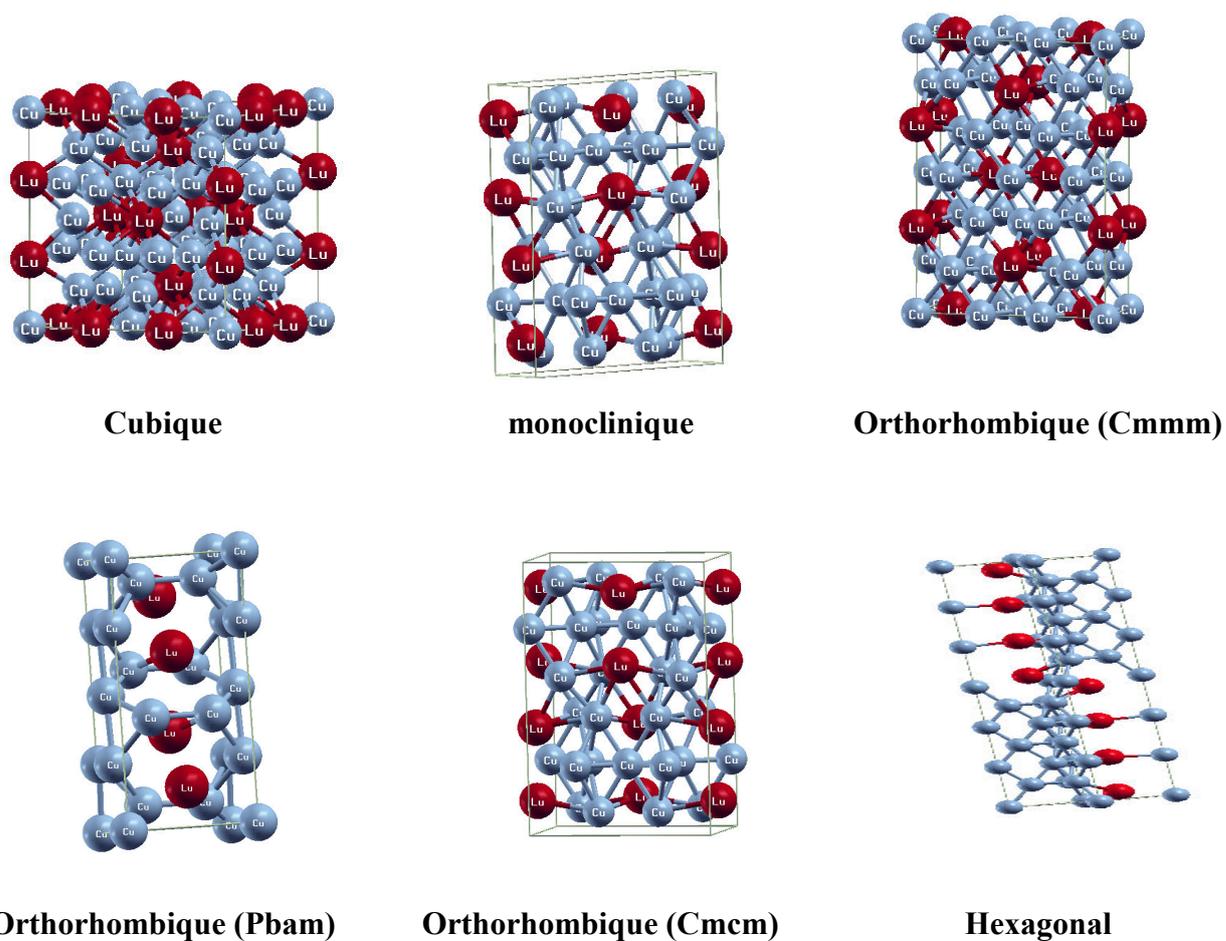
#### IV.4.2 Étude du composé $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$ et $\text{Cu}_9\text{Lu}_2$ :

L'existence du  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  et  $\text{Cu}_9\text{Lu}_2$  intermétalliques n'a été confirmée dans aucun travail. Il n'y a pas de données structurales de ces composés. Pour calculer l'enthalpie de formation de ces composés proposés, et comme il n'y a pas de données structurales dans la littérature, nous avons essayé plusieurs structures.

##### IV.4.2.1 Propriétés structurales :

Nous avons proposés six structures cristallines pour le composé  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  et deux structures cristallines pour le composé  $\text{Cu}_9\text{Lu}_2$ . Les différentes structures cristallines proposées pour ces deux composés sont présentées dans les **Figures IV. 6 et IV. 7**.

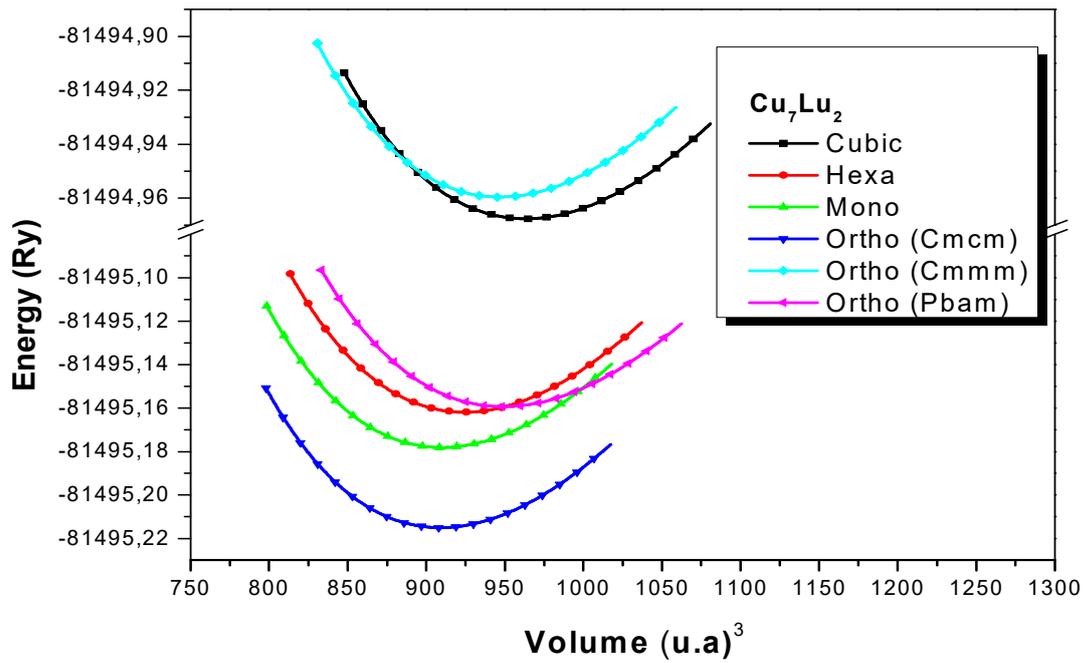
Pour les deux composés, nous avons calculé les équations d'état de toutes les structures proposées. Les deux **Figures IV.8 et IV.9** présentent les courbes d'énergies en fonction du volume. Nous avons trouvé que la phase stable est celle de la structure orthorhombique du groupe d'espace (Cmcm) pour le composé  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  et de la structure orthorhombique du groupe d'espace (Pnma) pour le composé  $\text{Cu}_9\text{Lu}_2$ . Les paramètres de maille et les modules de compressibilités calculés [10] sont tous listés dans le **Tableau IV.4**.



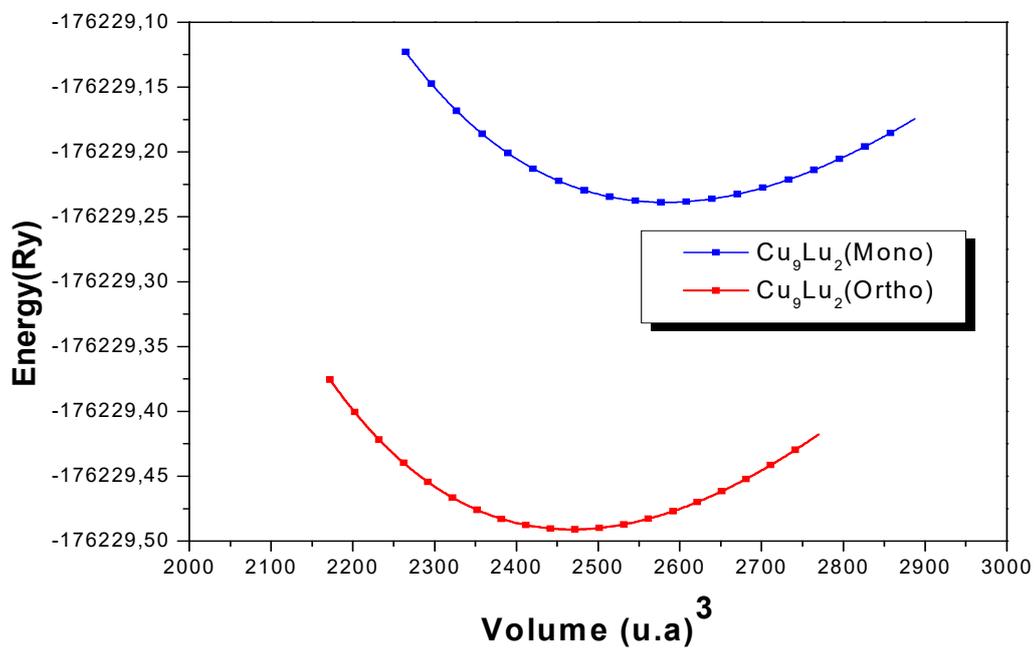
**Figure IV. 6 :** Représentation schématique des six structures proposées pour le composé  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$ .



**Figures IV. 7 :** Représentation schématique des deux structures proposées pour le composé  $\text{Cu}_9\text{Lu}_2$ .



**Figure IV.8 :** Énergies totales calculées en fonction du volume des structures proposées pour le composé  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$ .



**Figure IV.9 :** Énergies totales calculées en fonction du volume des deux structures proposées pour le composé  $\text{Cu}_9\text{Lu}_2$ .

**Tableau IV.4:** Paramètres de maille et le module de compressibilité ( $B_0$ ) calculés des deux composés  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  et  $\text{Cu}_9\text{Lu}_2$  dans les différentes structures proposées.

Composé	Prototype	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Paramètres de maille (nm)			$B_0$ (GPa)
				a	b	c	
$\text{Cu}_7\text{Lu}_2$	$\text{Al}_7\text{Th}_2$	<b>oP18</b>	<b>Pbam</b>	0.534	1.044	0.503	101.89
	$\text{Ni}_7\text{Zr}_2$	<b>mC36</b>	<b>C2/m</b>	0.492	0.862	1.276	108.49
	$\text{Ag}_7\text{Yb}_2$	<b>hP18</b>	<b>Cmcm</b>	0.853	0.497	1.267	107.60
	$\text{Ge}_2\text{Li}_7$	<b>oC36</b>	<b>Cmmm</b>	0.921	1.316	0.461	90.97
	$\text{Sb}_2\text{Tl}_7$	<b>cI54</b>	<b>Im-3m</b>	0.950	0.950	0.950	89.65
	$\text{Ce}_2\text{Ni}_7$	<b>hP36</b>	<b>P 63/mm c</b>	0.503	0.503	2.497	109.24
$\text{Cu}_9\text{Lu}_2$	$\text{Al}_9\text{Co}_2$	<b>mP22</b>	<b>P12<sub>1</sub>/c1</b>	0.649	0.657	0.894	65 .80
	$\text{Pd}_9\text{Si}_2$	<b>oP44</b>	<b>Pnma</b>	0.950	0.779	0.987	73 .24

#### IV.4.2.2 Enthalpies de formation :

Les enthalpies de formation calculées [10] pour les six structures du  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  et les deux structures du  $\text{Cu}_9\text{Lu}_2$  sont rassemblées dans le **Tableau IV.5**.

**Tableau IV.5:** Enthalpies de formation des intermétalliques  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  et  $\text{Cu}_9\text{Lu}_2$  dans les différentes structures étudiées.

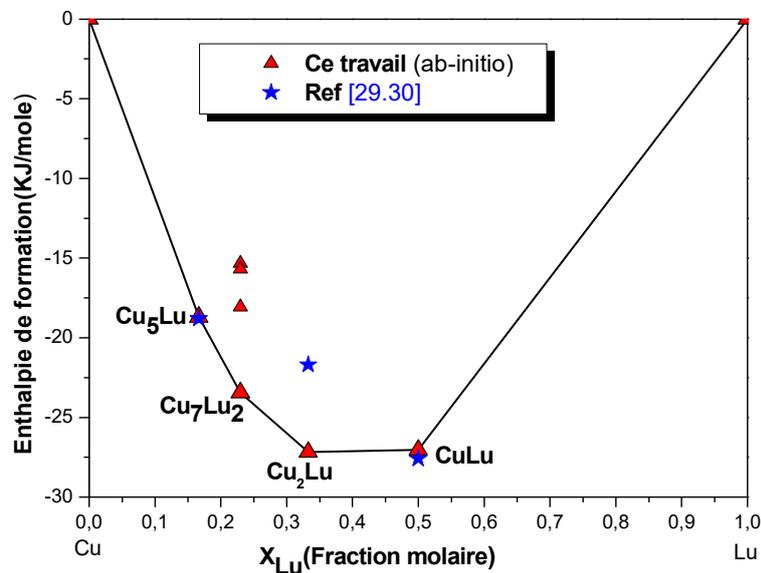
Composé	Groupe d'espace	Enthalpies de formation (kJ/mole)
$\text{Cu}_7\text{Lu}_2$	Pbam	-15.33
	C2/m	-18.07
	Cmcm	-23.45
	Cmmm	+13.80
	Im-3m	+12.63
	P6 <sub>3</sub> /mmc	-15.69
$\text{Cu}_9\text{Lu}_2$	P12 <sub>1</sub> /c1	+67.39
	Pnma	+52,34

Entre six enthalpies de formation calculées du composé  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  de ses différentes structures, quatre ont une valeur négative, alors que pour les deux groupe d'espace (Cmmm) et (Im-3m) ont obtenu une valeur positive ce qui signifie qu'ils ne font plus partie de la ligne de l'état fondamental.

Tandis que ceux du composé  $\text{Cu}_9\text{Lu}_2$  dans les deux structures étudiées (type  $\text{Pd}_9\text{Si}_2$ , groupe d'espace (Pnma) et type  $\text{Al}_9\text{Co}_2$ , groupe d'espace (P12<sub>1</sub>/c1)) sont tous positifs, ce qui signifie que ce composé n'est pas stable dans ces deux structures testées.

Nous avons tracés la courbe des valeurs des enthalpies de formation de tous les composés définis du system Cu-Lu (**Figure IV.10**).

L'enthalpie de formation du composé  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  qui convienne à cette courbe et celle de la structure orthorhombique (Cmcm).



**Figure IV.10** : Enthalpies de formation des composés définis du système **Cu-Lu**.

#### IV.4.2.3 Propriétés élastiques :

Les constantes élastiques sont fondamentales et indispensables pour décrire les propriétés mécaniques des matériaux. Ces constantes élastiques des solides fournissent des informations sur le comportement mécanique et dynamique des cristaux et sur la nature des forces agissant dans les solides, ainsi que sur la stabilité et la rigidité des matériaux.

Les constantes d'élasticité calculées [10] pour le composé  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  sont présentées dans le **Tableau IV.6**.

**Tableau IV. 6** : Constantes d'élasticité du composé  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  (GPa).

$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{22}$	$C_{23}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$
<b>187.85</b>	87.02	68.40	<b>177.23</b>	76.59	<b>174.17</b>	42.84	37.24	49.76

Dans le réseau orthorhombique,  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  et  $C_{33}$  désignent les propriétés élastiques le long des directions X, Y et Z. Nous pouvons voir que  $C_{11}$  est légèrement plus grand que  $C_{22}$  et  $C_{33}$ , indiquant une élasticité légèrement élevée dans l'axe X par rapport à celle dans les deux autres axes.

Les constantes élastiques du  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  satisfont tous les critères de stabilité citée au-dessus dans l'équation (IV.9), révélant ainsi que sa structure orthorhombique est mécaniquement stable aux pressions ambiantes.

À partir de ces constants élastiques obtenus, les valeurs moyennes du module de compressibilité (B), de cisaillement (G), du module de Young (E) et du coefficient de Poisson ( $\sigma$ ), sont calculées à l'aide de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [10, 12, 31] pour les pressions ambiantes, sont présentés dans le **Tableau IV.7**.

**Tableau IV. 7** : Module de compressibilité (B), module de cisaillement (G), module de Young (E), le rapport G/B, coefficient de Poisson ( $\sigma$ ), la pression de Cauchy ( $C_{12}$ - $C_{44}$ ) en (GPa) et la température de Debye  $\theta_D$  (K) du composé  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$ .

$B_R$	$B_V$	$G_R$	$G_V$	$B_H$	$B_M$
109.34	109.47	46.095	47.05	109.40	107.60
$G_H$	G/B	E	$\sigma$	$C_{12}$ - $C_{44}$	$\theta_D$ (K)
46.57	0.559	122.35	0.313	44.18	274.92

Le module de compressibilité (B) est une propriété qui définit la résistance au changement de volume lorsqu'il est comprimé. Dans notre cas, on a trouvé 109 (107) GPa, ce qui révèle que le composé  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  n'est pas facilement compressible.

Le module de compressibilité  $B_H$  est en bon accord avec celui calculé par l'équation de Murnaghan avec une différence de deux GPa seulement. Aussi pour le module de cisaillement ( $G$ ) qui représente la résistance à la déformation par cisaillement contre les forces extérieures, sa valeur de 46.57 indique la résistance à la variation de l'angle de liaison.

Le module de Young ( $E$ ) d'un matériau est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et le début de la déformation d'un matériau élastique isotrope, ce qui indique la stabilité du matériau. Le module de Young du composé  $Cu_7Lu_2$  s'élève à 122.35 GPa ce qui rend le matériau très rigide.

Généralement, le coefficient de Poisson d'un matériau détermine la stabilité du cristal contre le cisaillement. Le coefficient de Poisson a la valeur -1 pour les matériaux qui ne changent pas de forme et la valeur + 0,5 pour les matériaux qui ne changent pas de volume. Ces valeurs sont les limites inférieures et supérieures du coefficient de Poisson. Pour le composé  $Cu_7Lu_2$ , la valeur est d'environ 0,31, ce qui est plus proche de la limite supérieure, indiquant la stabilité du volume et l'instabilité du changement de forme.

La connaissance des constantes élastiques peut également fournir des informations sur la nature ductile et fragile des matériaux en termes de pression de Cauchy et du rapport  $G/B$ . La différence entre les deux constantes élastiques  $C_{12}$  et  $C_{44}$  ( $C_{12}-C_{44}$ ) est appelée pression de Cauchy. Les valeurs négatives et positives de la pression de Cauchy indiquent la nature fragile et la nature ductile du matériau [32]. La pression de Cauchy pour  $Cu_7Lu_2$  est positive, indiquant que le matériau devrait être de nature ductile.

On peut aussi indexer la ductilité du matériau par le rapport  $G/B$ . Le rapport  $G/B$  supérieur à 0,57 est associé à la nature fragile et le rapport  $G/B$  inférieur à 0,57 indique une nature ductile [31,33]. Le rapport  $G/B$  pour le composé  $Cu_7Lu_2$  s'établit à 0,559, qui classe le matériau comme étant de nature ductile.

En complément, nous avons également estimé la température de Debye ( $\theta_D$ ), une quantité fondamentale qui corrèle de nombreuses propriétés physiques telles que la chaleur spécifique et le point de fusion des solides, à partir de constantes élastiques. Elle détermine également les caractéristiques thermiques du matériau. Une valeur élevée de  $\theta_D$  implique une conductivité thermique plus élevée. La valeur  $\theta_D$  obtenue est de 274.92 K.

À notre connaissance, il n'y a pas de données théoriques ou expérimentales dans la littérature concernant ce composé pour la comparaison (constantes élastiques), nous considérons donc que les résultats actuels sont une étude de prédiction qui attend encore une confirmation expérimentale.

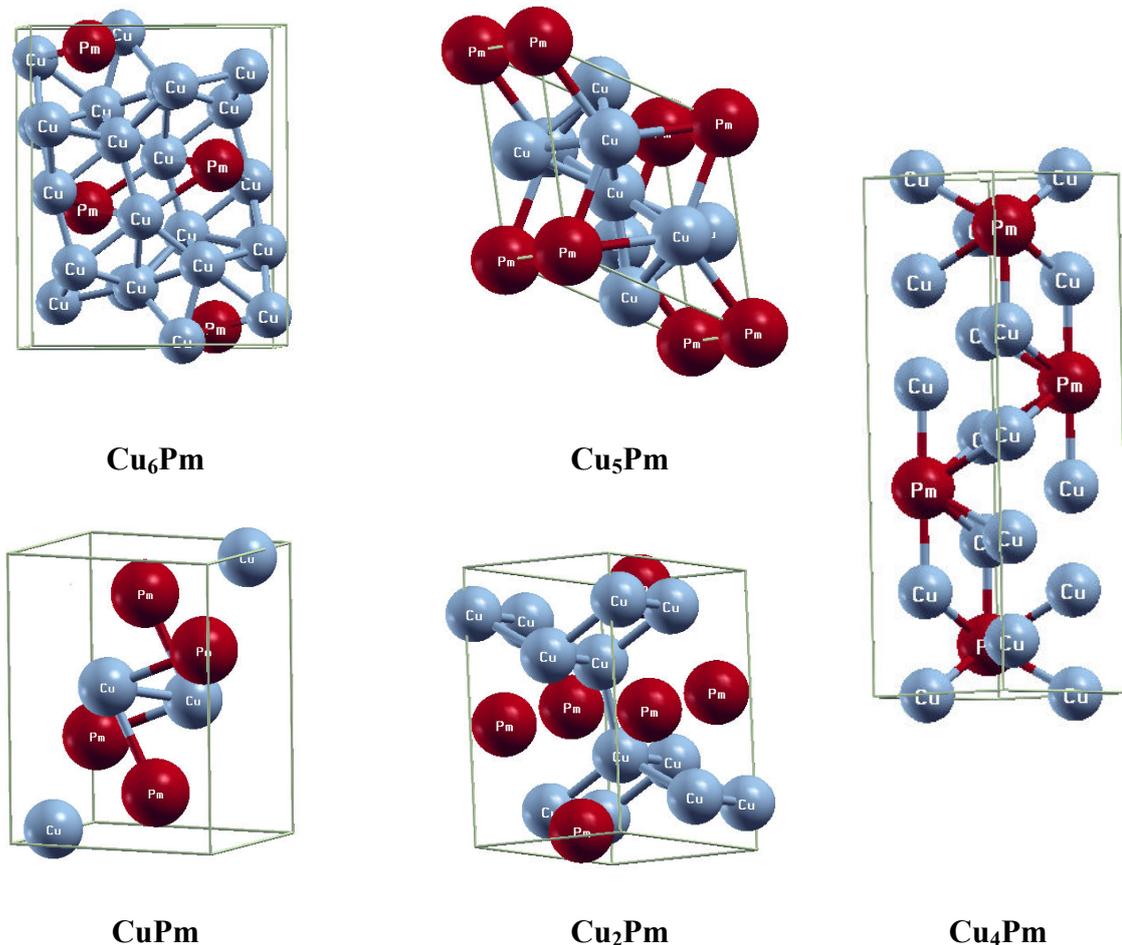
## IV.5 Étude du système Cu-Pm :

Ce système n'a pas été étudié expérimentalement jusqu'à maintenant. Par comparaison avec d'autres systèmes Cuivre-Lanthanide et en interpolant les données qui pourraient être attendues pour le système Cu-Pm, Subramanian et Laughlin [34] ont proposé un diagramme de phase avec six composés:  $\text{Cu}_6\text{Pm}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Pm}$ ,  $\text{Cu}_4\text{Pm}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Pm}$ ,  $\text{CuPm}$  et  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$ .

### IV.5.1 Étude des composés $\text{Cu}_6\text{Pm}$ , $\text{Cu}_5\text{Pm}$ , $\text{Cu}_4\text{Pm}$ , $\text{Cu}_2\text{Pm}$ et $\text{CuPm}$ :

#### IV.5.1.1 Propriétés structurales :

Les structures des intermétalliques  $\text{Cu}_6\text{Pm}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Pm}$ ,  $\text{Cu}_4\text{Pm}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Pm}$  et  $\text{CuPm}$  ont été estimées par Subramanian et Laughlin [34], sur la base des données cristallographiques systématiques des systèmes Cu- lanthanides. Ces structures sont présentées dans la **Figure IV.11**.



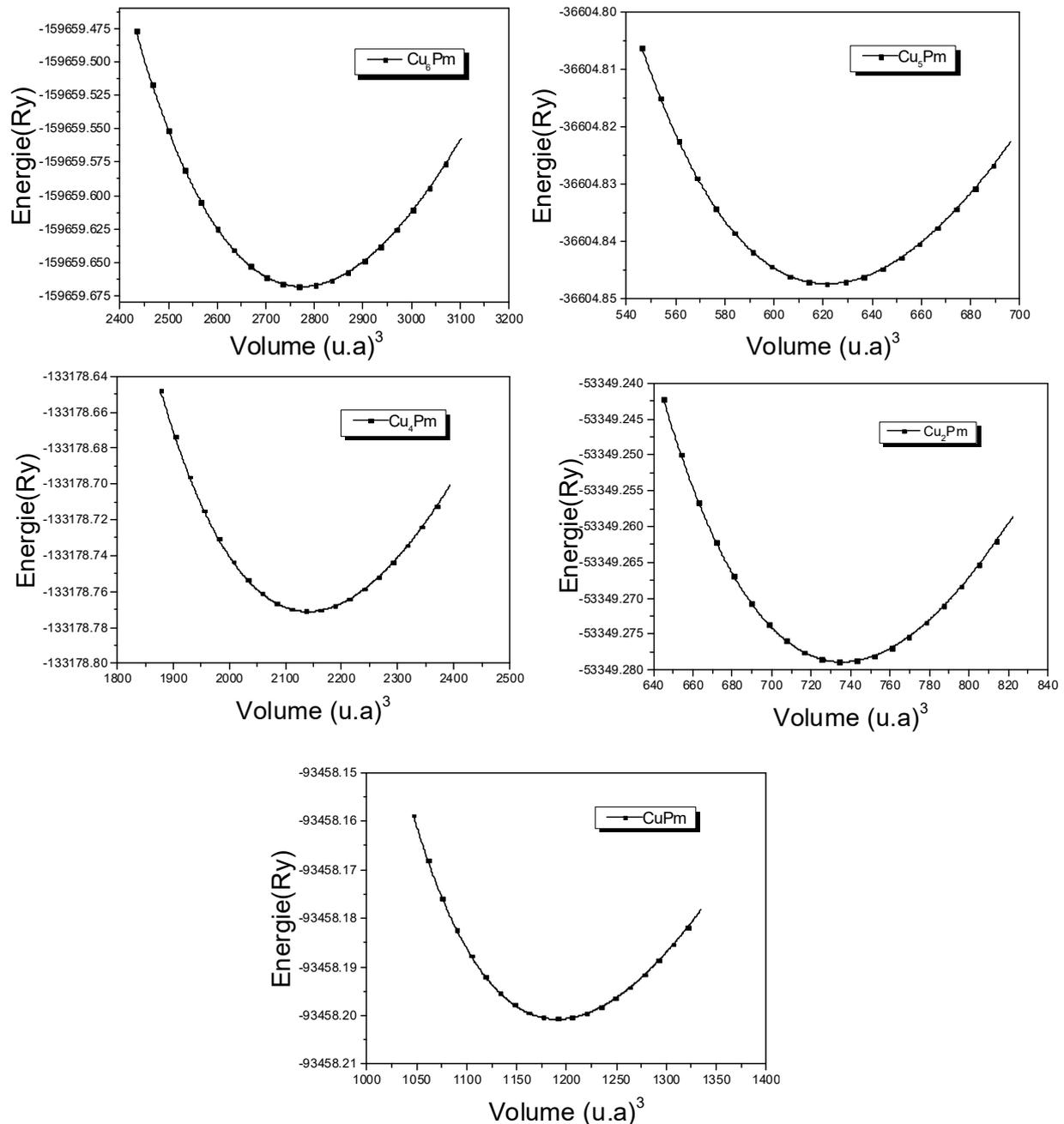
**Figure IV.11** : Représentation schématique des structures proposées pour les composés

$\text{Cu}_6\text{Pm}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Pm}$ ,  $\text{Cu}_4\text{Pm}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Pm}$  et  $\text{CuPm}$ .

Les courbes des énergies en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA pour ces composés sont tracées et présentées dans la **Figure IV.12**.

Les paramètres de maille et les modules de compressibilités des cinq composés connus obtenus à partir des calculs Ab-initio sont indiqués dans le **Tableau IV.8**.

Nos résultats calculés [10] par l'approximation GGA présentés dans le tableau sont très proches à ceux estimés avec des différences de moins de 1%.



**Figure IV.12:** Énergies totales calculées pour les composés **Cu<sub>6</sub>Pm**, **Cu<sub>5</sub>Pm**, **Cu<sub>4</sub>Pm**, **Cu<sub>2</sub>Pm** et **CuPm** en fonction du volume avec l'approximation GGA.

**Tableau IV.8:** Paramètres de maille et le module de compressibilité ( $B_0$ ) calculés des composés  $Cu_xPm$  ( $x= 6, 5, 4, 2, 1$ ).

Phases	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Paramètres de maille (nm)			$B_0$ (GPa)	Références
			a	b	c		
$Cu_6Pm$	oP28	Pnma	0.804	0.506	1.007	103.30	Ce Travail
			0.807	0.505	1.008	--	Estimer [34]
$Cu_5Pm$	hP6	P6/mmm	0.510	0.510	0.407	100.89	Ce Travail
			0.509	0.509	0.410	--	Estimer [34]
$Cu_4Pm$	oP20	Pnma	0.485	0.470	1.386	85.68	Ce Travail
$Cu_2Pm$	oI12	Imma	0.432	0.689	0.729	72.99	Ce Travail
			0.437	0.696	0.704	--	Estimer [34]
$CuPm$	oP8	Pnma	0.715	0.450	0.548	50.21	Ce Travail
			0.722	0.454	0.553		Estimer [34]

#### IV.5.1.2 Enthalpies de formation :

Les enthalpies de formation calculées des cinq composés connus sont présentées dans le **tableau IV.9**. Comme nous pouvons le constater, le composé  $Cu_4Pm$  à une enthalpie de formation positive, il est donc impossible de former ce composé dans cette structure. Alors que pour le composé  $CuPm$ , l'enthalpie de formation calculée ne brise pas l'état de base, donc il n'est pas stable au moins à 0 K.

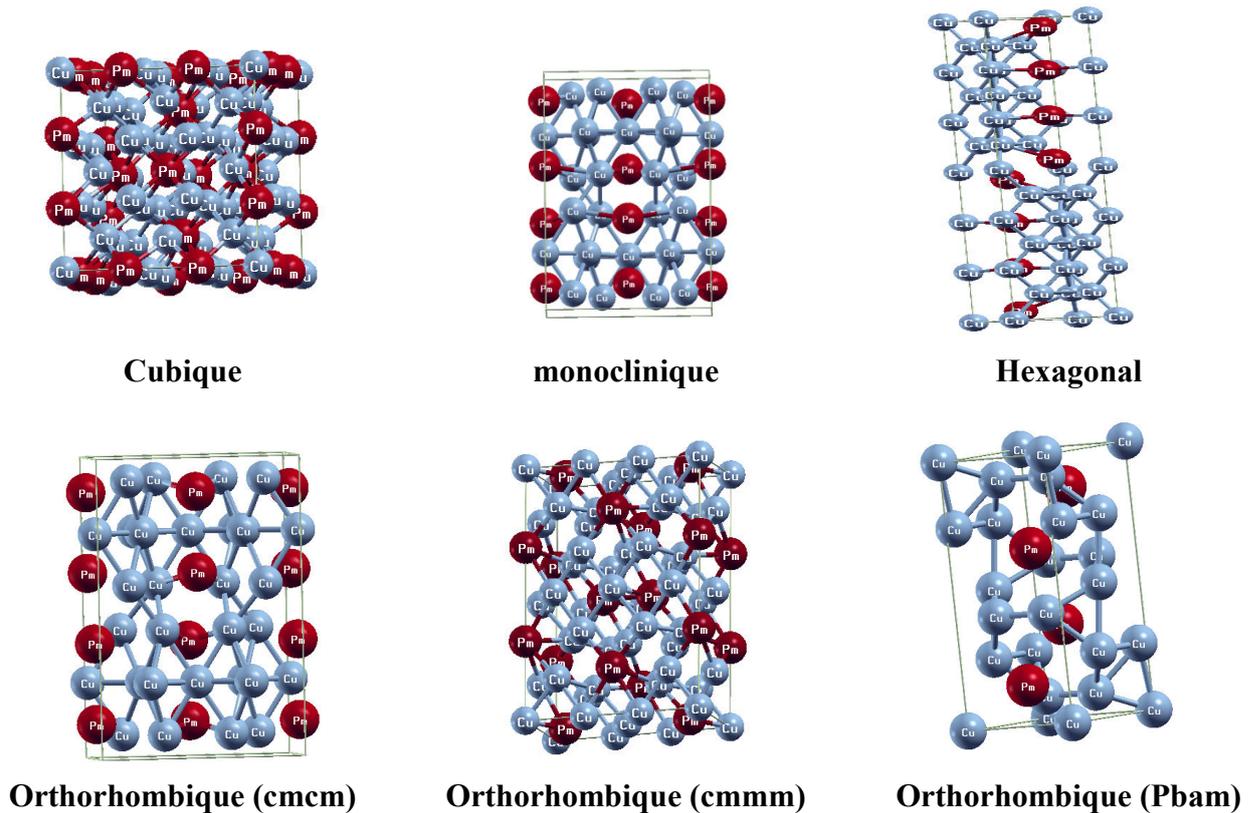
**Tableau IV.9 :** Enthalpies de formation des intermétalliques du système Cu-Pm.

Phases	$Cu_6Pm$	$Cu_5Pm$	$Cu_4Pm$	$Cu_2Pm$	$CuPm$
Enthalpies de formation (kJ/mole)	-8.35	-8.70	+13.09	-11.63	-4.92

## IV.5.2 Étude du composé $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$ :

### IV.5.2.1 Propriétés structurales :

Pour le composé  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$ , puisque nous n'avons trouvé aucune information concernant sa structure, six structures cristallines comme déjà vu précédemment pour le composé  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  sont calculées pour ce composé, et ils sont présentés dans la **Figure IV.13**.

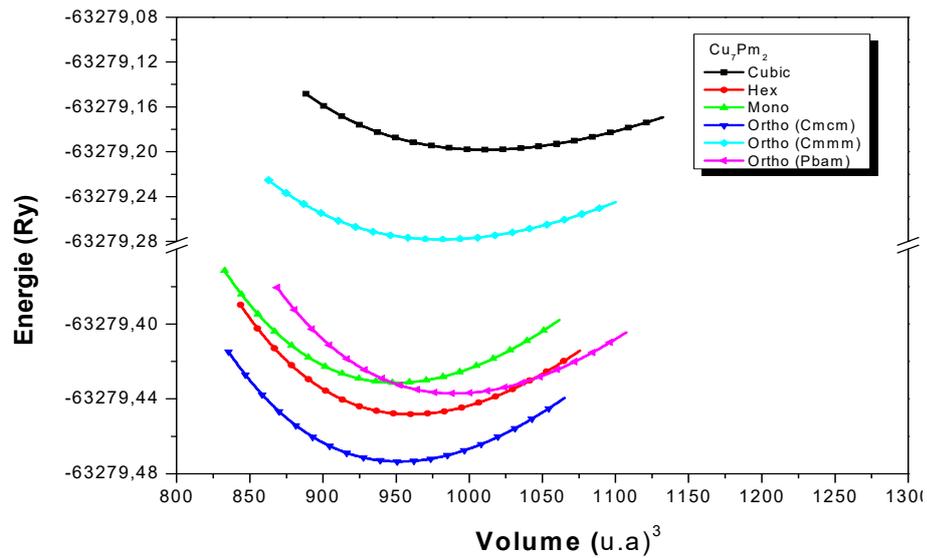


**Figure IV.13** : Représentation schématique des six structures proposées pour le composé  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$ .

Nous avons calculé les équations d'état d'énergie en fonction du volume pour toutes ses six structures proposées. La **Figure IV.14** présente ces courbes calculées par l'approximation GGA.

Nous avons trouvé que la phase la plus stable (l'énergie la plus basse) pour ce composé  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$  est celle de la structure orthorhombique du groupe d'espace (Cmcm).

Les paramètres de réseau (ou de maille) et les modules de compressibilités calculés [10] pour ces six structures sont tous listés dans le **Tableau IV.10**.



**Figure IV.14 :** Énergies totales calculées en fonction du volume des structures proposées pour le composé  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$ .

**Tableau IV.10:** Paramètres de maille et le module de compressibilité ( $B_0$ ) calculés du composé  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$  dans les différentes structures proposées.

Prototype	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Paramètres de maille (nm)			$B_0$ (GPa)
			a	b	c	
$\text{Al}_7\text{Th}_2$	<b>oP18</b>	<b>Pbam</b>	0.5417	1.0587	0.5100	85.77
$\text{Ni}_7\text{Zr}_2$	<b>mC36</b>	<b>C2/m</b>	0.4992	0.8750	1.2956	93.15
$\text{Ag}_7\text{Yb}_2$	<b>hP18</b>	<b>Cmcm</b>	0.8663	0.5049	1.2863	92.61
$\text{Ge}_2\text{Li}_7$	<b>oC36</b>	<b>Cmmm</b>	0.9326	1.3334	0.4673	84.21
$\text{Sb}_2\text{Tl}_7$	<b>cI54</b>	<b>Im-3m</b>	0.9646	0.9646	0.9646	74.17
$\text{Ce}_2\text{Ni}_7$	<b>hP36</b>	<b>P 63/mm c</b>	0.5094	0.5094	2.5281	91.22

#### IV.5.2.2 Enthalpies de formation :

Les enthalpies de formation calculées pour les six structures du  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$  sont présentées dans le **tableau IV.11**.

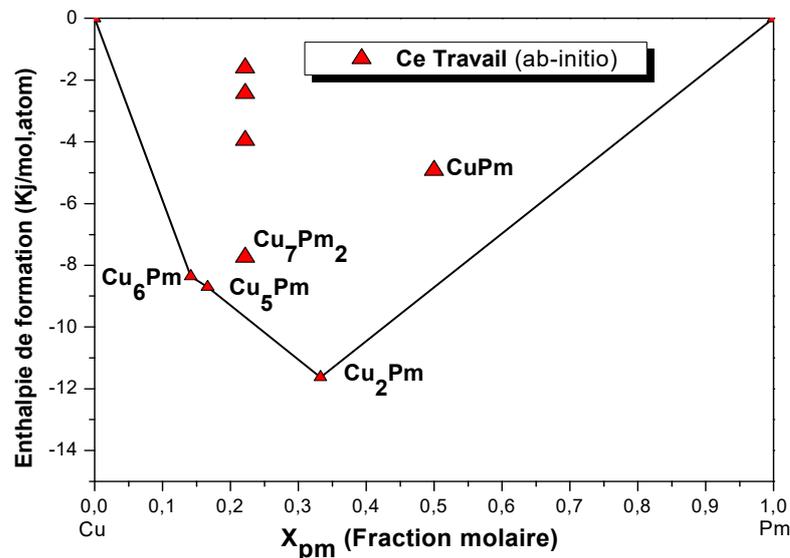
**Tableau IV.11:** Enthalpies de formation du composé  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$  dans les différentes structures étudiées.

Composé	Groupe d'espace	Enthalpies de formation (kJ/mole)
$\text{Cu}_7\text{Pm}_2$	Pbam	-2.44
	C2/m	-1.60
	Cmcm	-7.74
	Cmmm	+20.75
	Im-3m	+32.41
	P6 <sub>3</sub> /mmc	-3.96

Exactement comme nous avons déjà vu pour le composé  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  entre six enthalpies de formation calculées du composé  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$ , quatre ont une valeur négative, alors que pour les deux groupes d'espace (Cmmm et Im-3m) ont obtenu une valeur positive ce qui signifie qu'ils ne font plus partie de la ligne de l'état fondamental.

Nous avons tracés la courbe des valeurs des enthalpies de formation de tous les composés définis du system Cu-Pm (**Figure IV.15**).

Les valeurs calculées des enthalpies de formation du composé  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  pour les différentes structures ne conviennent pas à cette courbe.



**Figure IV.15 :** Enthalpies de formation des composés définis de système Cu-Pm.

### IV.5.2.3 Propriétés élastiques :

Nous avons également calculé les constantes de rigidité élastique pour la structure la plus stable du  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$  (l'orthorhombique  $\text{Cmcm}$ ) pour avoir une idée sur son comportement mécanique et dynamique, ces résultats sont présentés dans le **Tableau IV.12**.

**Tableau IV.12** : Constantes d'élasticité du composé  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$  (GPa).

$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{22}$	$C_{23}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$
164.04	52.54	49.71	142.24	42.91	117.15	30.69	46.28	46.95

Etant donné qu'il a la même structure que  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  qui est l'orthorhombique avec les trois valeurs  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  et  $C_{33}$  qui désignent les propriétés élastiques le long des directions X, Y et Z nous pouvons dire que notre composé est plus élastique dans la direction des X par rapport à celle des Y et encore plus par rapport à la direction Z.

Les constantes élastiques du composé  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$  satisfont tous les critères de stabilité cités dans l'équation (IV.9), révélant ainsi que sa structure orthorhombique est mécaniquement stable aux pressions ambiantes.

À partir de ces constantes élastiques obtenus, les valeurs moyennes du module de compressibilité (B), de cisaillement (G), du module de Young (E) et du coefficient de Poisson ( $\sigma$ ), sont aussi calculées à l'aide de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [11, 12, 31] pour les pressions ambiantes, sont présentées dans le **tableau IV.13**.

**Tableau IV.13** : Module de compressibilité (B), module de cisaillement (G), module de Young (E), le rapport  $G/B$ , coefficient de Poisson ( $\sigma$ ), la pression de Cauchy ( $C_{12}$ - $C_{44}$ ) en GPa et la température de Debye  $\theta_D$  (K) du composé  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$ .

$B_R$	$B_V$	$G_R$	$G_V$	$B_H$	$B_M$
77.33	79.30	41.83	43.33	78.32	92.61
$G_H$	$G/B$	E	$\sigma$	$C_{12}$ - $C_{44}$	$\theta_D$ (K)
42.58	0.543	108.15	0.269	21.85	293.75

La présentation de tous ces paramètres a été déjà vue dans la discussion du composé  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  c'est pour cela qu'on va passer directement à la discussion de leurs valeurs. Pour le module de compressibilité ( $B_H$ ) on a trouvé une valeur de 78 ( $92 B_M$ ) GPa, ce qui révèle que le  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$  n'est pas facilement compressible. Sa valeur  $B_H$  est proche avec celle calculée par l'équation de Murnaghan ( $B_M$ ) avec une petite différence. La valeur du module de cisaillement ( $G$ ) qui représente la résistance à la déformation par cisaillement contre les forces extérieures, indique la résistance à la variation de l'angle de liaison. Le module de Young du composé  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$  s'élève à 108.15 GPa ce qui rend le matériau très rigide aussi.

Pour le composé  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$ , la valeur du coefficient de poisson est d'environ 0,27, ce qui est plus proche de la limite supérieure, indiquant la stabilité du volume et l'instabilité du changement de forme.

La différence entre les deux constantes élastiques  $C_{12}$  et  $C_{44}$  ( $C_{12}-C_{44}$ ) appelée pression de Cauchy pour ce composé est positive, indiquant que le matériau devrait être de nature ductile. Le rapport  $G/B$  qui s'établit à 0,543 confirme cette nature ductile.

En complément, nous avons également estimé la température de Debye ( $\theta_D$ ). Une valeur élevée de  $\theta_D$  implique une conductivité thermique plus élevée. La valeur  $\theta_D$  obtenue est de 293.75 K.

Toujours à notre connaissance, il n'y a pas de données théoriques ou expérimentales dans la littérature pour toutes les constantes ou les propriétés élastiques de ce composé pour la comparaison, nous considérons donc que les résultats actuels sont une étude de prédiction comme la précédente qui attend encore une confirmation expérimentale.

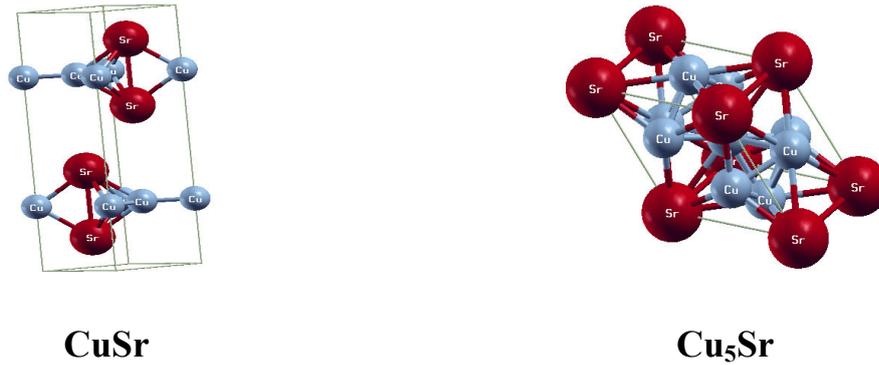
## IV.6 Étude du système Cu-Sr :

Le diagramme de phase a été étudié par Bruzzone [35] en utilisant l'analyse thermique et la diffraction des rayons X. Deux phases intermédiaires sont rapportées,  $\text{Cu}_5\text{Sr}$  et  $\text{CuSr}$ .

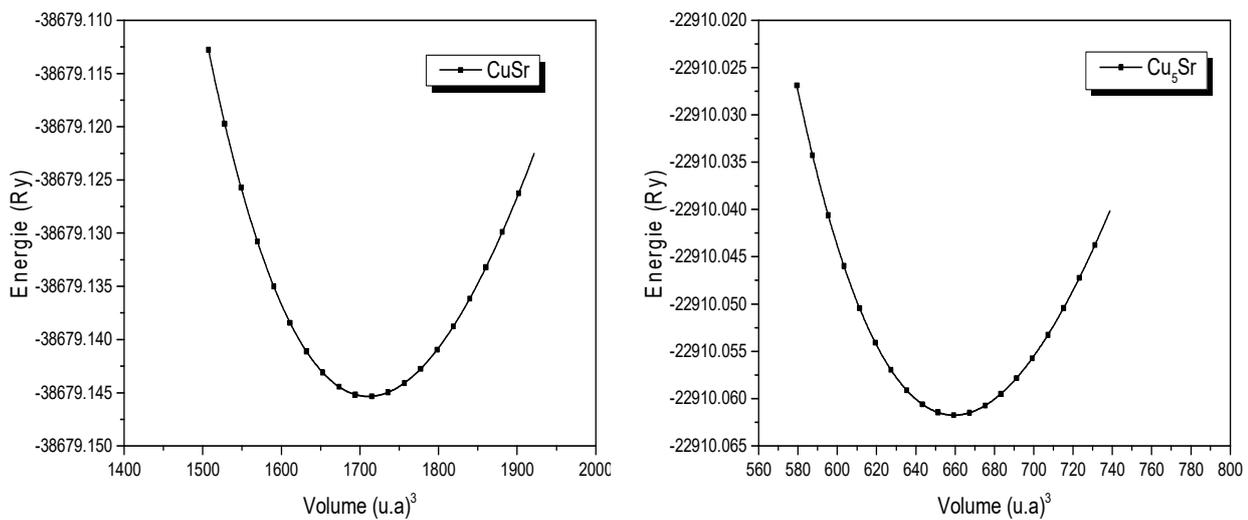
### IV.6.1 Propriétés structurales :

La structure cristalline du composé  $\text{Cu}_5\text{Sr}$  a été identifiée comme étant isotope avec  $\text{CaCu}_5$ , tandis que le composé  $\text{CuSr}$  a une structure hexagonale qui est isotopique avec  $\text{BaCu}$  [35; 36]. Ces structures sont présentées sur la **Figure IV.16**.

Les courbes des énergies en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA pour ces composés sont tracées et présentées dans la **Figure IV.17**.



**Figure IV.16 :** Représentation schématique des structures des composés **CuSr** et **Cu<sub>5</sub>Sr**.



**Figure IV.17 :** Énergies totales calculées pour les composés **CuSr** et **Cu<sub>5</sub>Sr** en fonction du volume par l'approximation GGA.

Les paramètres de maille (ou de réseau) et les modules de compressibilités des deux composés étudiés, obtenus à partir des courbes précédentes ainsi que d'autres résultats pour la comparaison sont présentés dans le **Tableau VI.14**. Les paramètres de maille calculés [37] sont en bon accord avec les données expérimentales, avec une différence maximale d'environ 1% pour les deux composés.

**Tableau IV.14:** Paramètres de maille et le module de compressibilité ( $B_0$ ) calculés des composés  $\text{Cu}_5\text{Sr}$  et  $\text{CuSr}$ .

phase	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	$B_0$ (GPa)	Paramètres de maille (nm)			Référence
				a	b	c	
$\text{Cu}_5\text{Sr}$	hp6	P6/mmm	--	0.5261	0.5261	0.4058	[35]
			--	0.5263	0.5263	0.4047	[36]
			82.10	0.5271	0.5271	0.4053	Ce Travail
$\text{CuSr}$	hp8	P6 <sub>3</sub> /mmc	--	0.4346	0.4346	1.5566	[35]
			31.52	0.4357	0.4357	1.5437	Ce Travail

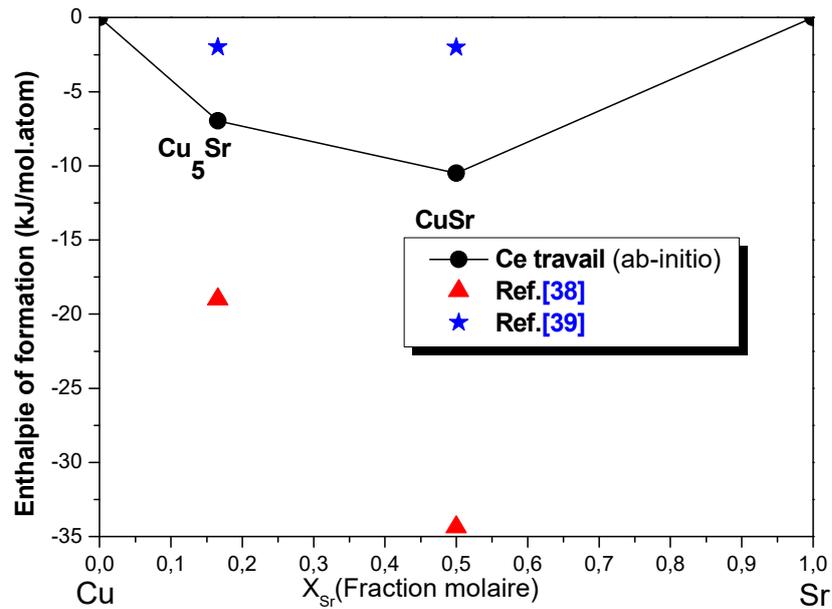
#### IV.6.2 Enthalpies de formation :

Le **Tableau IV.15** et la **Figure IV.18** montrent les valeurs des enthalpies de formation des intermétalliques du système Cu-Sr calculées par la méthode ab-initio ainsi que les données prédites obtenues par Chakrabati et Laughlin [38], et optimisées par Risold et al. [39].

Comme on peut le constater, la coque convexe pour les composés est stable. Nos valeurs des enthalpies de formations calculées par la méthode ab-initio [37] sont situées entre les deux autres résultats déjà obtenus auparavant par les méthodes expérimentales.

**Tableau IV.15:** Enthalpies de formation des deux composés  $\text{Cu}_5\text{Sr}$  et  $\text{CuSr}$ .

Phase	$\Delta H^{\text{for}}$ (kJ/mole)	Référence
$\text{Cu}_5\text{Sr}$	-18.995	[38]
	-1.983	[39]
	-6.964	Ce travail (ab-initio)
$\text{CuSr}$	-34.35	[38]
	-1.997	[39]
	-10.49	Ce travail (ab-initio)



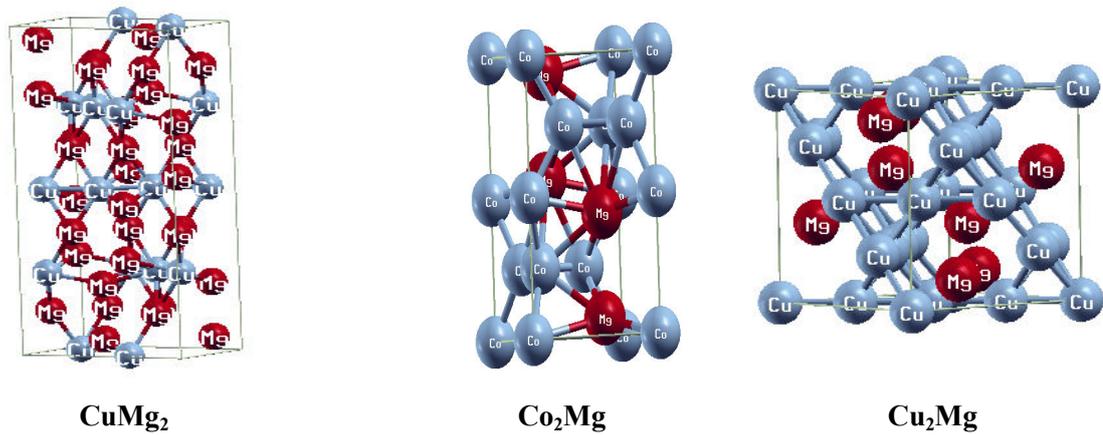
**Figure IV.18** : Enthalpies de formation des composés définis du système **Cu-Sr**.

## IV.7 Étude des systèmes Mg-Cu et Mg-Co :

Le système Cu-Mg a été étudié auparavant par plusieurs groupes [40-43] reporté dans le travail de Mohammad M.I et al. [44]. Pour le système Co-Mg il ne présente qu'une seule phase stœchiométrique qui est le composé  $\text{Co}_2\text{Mg}$  selon le travail expérimental de Smith et al. [45].

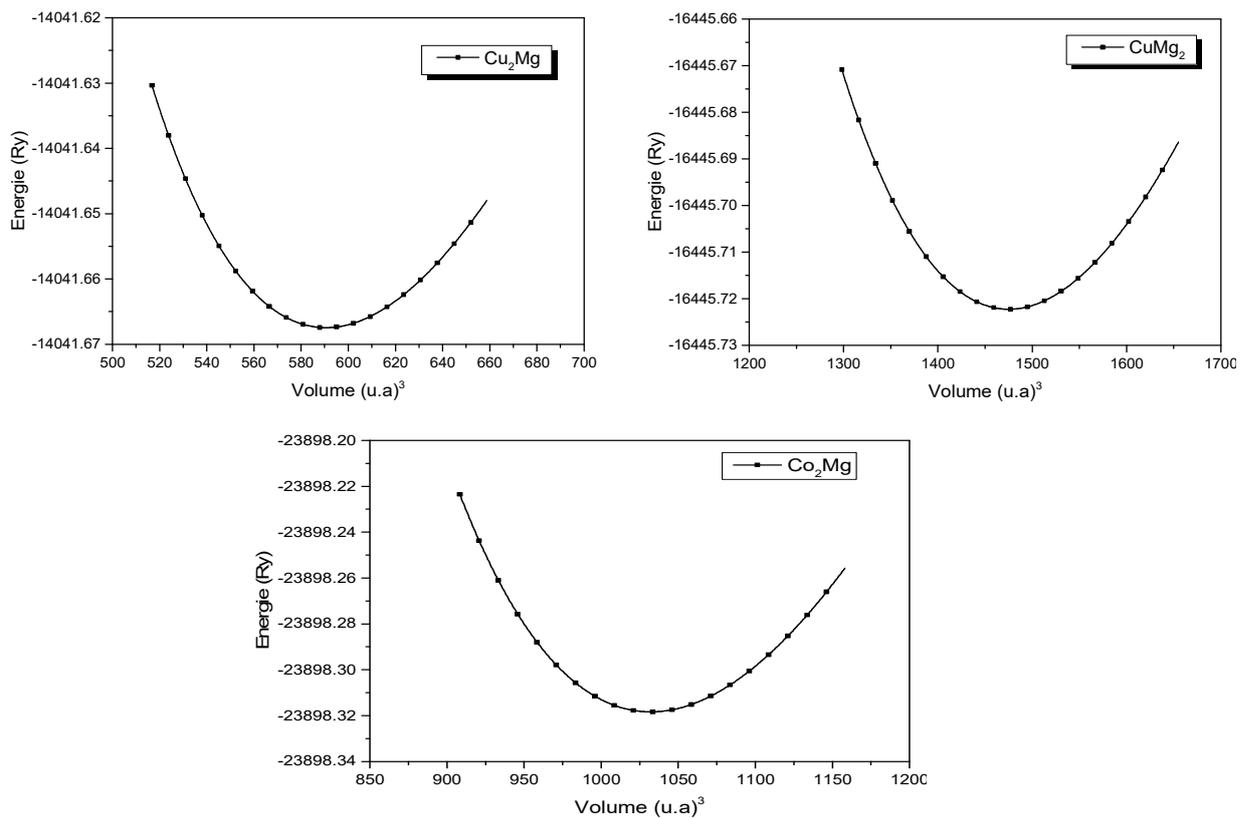
### IV.7.1 Propriétés structurales :

Pour le composé  $\text{CuMg}_2$  nous avons utilisé la structure orthorhombique mentionnée dans le travail de Villars et al. [46]. Les structures des composés  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ ,  $\text{CuMg}_2$  et  $\text{Co}_2\text{Mg}$  sont présentées sur la **Figure IV.19**. Les courbes des énergies en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA pour ces composés sont tracées et présentées dans la **Figure IV.20**.



**Figure IV.19 :** Représentation schématique des structures des composés  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ ,  $\text{CuMg}_2$ , et  $\text{Co}_2\text{Mg}$ .

Les paramètres de maille et les modules de compressibilités des trois composés étudiés, obtenus à partir des courbes précédentes sont présentés dans le **Tableau IV.16**.



**Figure IV.20:** Énergies totales calculées pour les composés  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ ,  $\text{CuMg}_2$  et  $\text{Co}_2\text{Mg}$  en fonction du volume par l'approximation GGA.

**Tableau IV.16:** Paramètres de maille et le module de compressibilité ( $B_0$ ) calculés des composés  $MgCu_2$ ,  $Mg_2Cu$  et  $MgCo_2$ .

Composé	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Parameters de maille (nm)			$B_0$ (GPa)	Référence
			a	b	C		
$Mg_2Cu$	oF48	Fddd	0.526	0.904	1.832	57.67	Ce travail
			0.5283	0.9062	1.8351	---	[46]
$MgCu_2$	cF24	Fd3m	0.7047	0.7047	0.7047	89.75	Ce travail
			0.7031	0.7031	0.7031	---	[46]
$MgCo_2$	hp12	$P6_3/mmc$	0.476	0.476	0.779	147.46	Ce travail

#### IV.7.2 Enthalpies de formation :

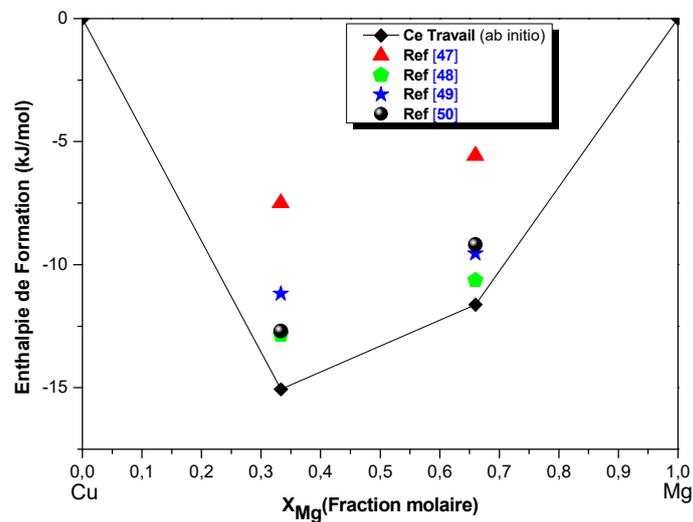
Les enthalpies de formation calculées des trois composés  $Mg_2Cu$ ,  $MgCu_2$  et  $MgCo_2$  comparé aux données expérimentales sont présentées dans le **Tableau IV.17**. Les trois valeurs des enthalpies de formation sont négatives ce qui signifie qu'elles sont de point de vue thermodynamique réalisable.

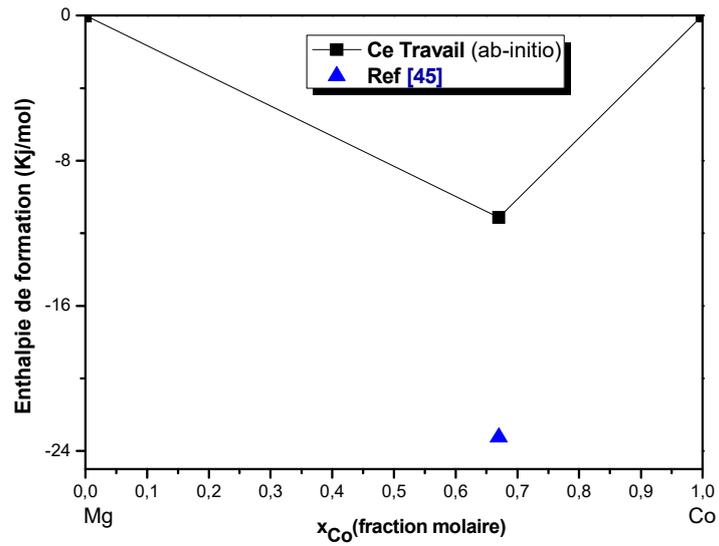
Les enthalpies de formation des composés des deux systèmes **Cu-Mg** et **Co-Mg** en utilisant les calculs ab-initio sont représentées sur les deux **figures IV.21** et **IV.22**. Comparés aux résultats expérimentaux [45, 47, 48, 49,50].

Les enthalpies de formation calculées des composés  $CuMg_2$  et  $Cu_2Mg$  sont plus proches aux résultats de [48], [49] et [50]. Tandis que pour le composé  $MgCo_2$  notre enthalpie de formation est supérieure à la valeur trouvée dans la littérature [45].

**Tableau IV.17:** Enthalpies de formation des intermétalliques  $\text{MgCu}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Cu}$  et  $\text{MgCo}_2$ .

Phase	$\Delta H^{\text{for}}$ (kJ/mole)	Référence
$\text{Mg}_2\text{Cu}$	$-5.58 \pm 2.51$	[47]
	$-10.63 \pm 1.09$	[48]
	$-9.55 \pm 0.42$	[49]
	$-9.18 \pm 1.8$	[50]
	-11.66	Ce travail (ab-initio)
$\text{MgCu}_2$	$-7.5 \pm 1.53$	[47]
	$-12.85 \pm 0.67$	[48]
	$-11.18 \pm 0.42$	[49]
	$-12.7 \pm 2.0$	[50]
	-15.06	Ce travail (ab-initio)
$\text{MgCo}_2$	-11.14	Ce travail (ab-initio)

**Figure IV.21 :** Enthalpies de formation du système  $\text{Mg-Cu}$ .



**Figure IV.22** : Enthalpie de formation du composé  $MgCo_2$  du système **Mg-Co**.

## Bibliographie :

- [1] P.Hohenberg , W.Kohn , Physical Review 136: B864-B871, (1964).
- [2] P.Blaha , K.Schwarz , K.H.G.Madsen , D.Kvasnicka , J.Luitz , Vienna/Austria, Vienna University of Technology, (2001).
- [3] K.Schwarz , P.Blaha . Computational Materials Science 28:pp.259-273, (2003).
- [4] J.P.Perdew , K.Burke , Y.Wang . Physical Review B 54:pp.16533-16539, (1996).
- [5] H.J.Monkhorst , J.D.Pack . Physical Review B 13:pp.5188-5192, (1976).
- [6] F.D Murnaghan , Proceedings of the Royal Irish Academy Section A: Mathematical and Physical Sciences. 50:pp. 104-112, (1944).
- [7] P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson, J. Appl. Phys 84, pp. 4891, (1998).
- [8] J. F. Nye, Oxford university Press, (1985).
- [9] J. F. Nye, London: Oxford University Press, Amen House, (1957).
- [10] N. Djenane, Y. Djaballah, A. B.-Bouzida, M.Guezlane, Advances in Modelling and Analysis A , Vol. 55, No. 4, pp. 201-206, ( 2018).
- [11] A. Reuss, Z. Angew, Math Mech 9, pp.49, (1929).
- [12] R. Hill, Phys. Soc. London 65, pp. 350, (1979).
- [13] E. Francisco, M. A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63, 09, pp.4107, (2001).
- [14] R.Hill , Proceedings of the Physical Society Section A 65(5):pp.349-354, (1952).
- [15] Y.Wang , S.Curtarolo , C.Jiang , R.Arroyave , T.Wang , G.Ceder , et al, Calphad 28:pp.79-90, (2004).
- [16] R.Demchyna , S.Chykhrij , Kuz'ma YB, Journal of Alloys and Compounds 345:pp.170-174, (2002).
- [17] J.Daou , J.Bonnet . Journal of Physics and Chemistry of Solids 35:pp.59-65, (1974).
- [18] B.Beaudry , K.Gschneidner . Handbook on the physics and chemistry of rare earths 1:pp.173-232, (1978).
- [19] K.A. Gschneidner, and L. Eyring, Vol. 8, Ed., North-Holland Physics Publishing Co., Amsterdam, pp.1-161, (1986).
- [20] G.Bruzzone , F.Merlo , J.Less-Common Met, 35, pp. 153-157, (1974).
- [21] F.E .Wang, F.A. Kanda, King A.J, J.Phys.Chem, 66, pp. 2138-2142, (1962).
- [22] P.Karen, A.Kjekshus , Q.Huang,V.L. Karen, J.Alloys Comp, 282, pp. 72-75, (1999).
- [23] M.Nuding, M.Ellner , J.Alloys Compd, 252, pp.184-191, (1997).
- [24] T. Pan, G. W. D. Spratt, L. Tang and D.E. Laughlin, J. Magn. Magn. Mater. 155, pp.

- 309-331, (1996).
- [25] P.R.Subramanian ,D. Laughlin . Bulletin of AlloyPhase Diagrams 9:pp. 358-418, (1988).
- [26] A.Iandelli , A.Palenzona . Journal of the Less Common Metals 25: pp. 333-335, (1971).
- [27] A.Storm , K.Benson . Acta Crystallographica 16:701-702, (1963).
- [28] A.Dwight . Transactions of the American institute of mining and metallurgical engineers 215:pp.283-286, (1959).
- [29] K.Fitzner , O.Kleppa . Metallurgical and Materials Transactions A 28:pp.187-190, (1997).
- [30] S.Meschel , O.Kleppa . Journal of Alloys and Compounds 388:pp. 91-97, (2005).
- [31] V. Kanchana, Eur. Phys. Lett 87, 26006, (2009).
- [32] D. Pettifor, Mater. Sci. Tech 8, 345, (1992).
- [33] S. F. Pugh, Phil. Mag. B 45, 823, (1954).
- [34] P.R.Subramanian , D.Laughlin . Bulletin of Alloy Phase Diagrams 9:pp.369-373, (1988).
- [35] G. Bruzzone, Journal of the Less Common Metals, vol. 25, pp. 361-366. (1971).
- [36] G. Snyder, G. J. Jeffrey, A. Simon., Z. Kristallogr., vol. 209, pp. 384. (1994).
- [37] Y. Djaballah, N. Djenane, A.B.Bouzida, International Journal of Advances in Science Engineering and Technology, Vol 4, Issue 1,pp 66-70, (2016).
- [38] D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin., Bulletin of Alloy Phase Diagrams, vol. 5, pp. 391-396. (1984).
- [39] D. Risold, B. Hallstedt, L. J. Gauckler, H. L. Lukas, S. G. Fries. Calphad, vol. 20, pp. 151-160. (1996).
- [40] O. Boudouard, Comptes Rendus 135, pp.794–796, (1902).
- [41] R. Sahmen, Z. Anorg. Allg. Chem. 57, pp. 1–33, (1908).
- [42] G.G. Urazov, Zh. Russ. Fiz. – Khim. Obschestva 39, pp. 1556–1581, (1907).
- [43] W.R.D. Jones, J. Jpn. Inst. Met. 574,pp. 395-419, (1931).
- [44] M. Mezbahul-Islam et al. J. Chem. Thermodynamics, 40, pp. 1064–1076, (2008).
- [45] J. F. Smith and M. J. Smith, ASM Trans., 57, pp.337-345, (1964).
- [46] P. Villars and K. Cenzual, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (2009).
- [47] J. F. Smith and J. L. Christian, Acta Metallurgica, vol. 8, no. 4, pp. 249–255, (1960).

- [48] V.N. Eremenko, G. M. Lukashenko, and R. I. Polotskaya, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally*, pp. 210–212, (1968).
- [49] R. C. King and O. J. Kleppa, *Acta Metallurgica*, vol. 12, no. 1, pp. 87–97, (1964).
- [50] H. Feufel and F. Sommer, *Journal of Alloys and Compounds*, vol.224, no. 1, pp. 42–54, (1995).
-

***Chapitre V :***  
***Optimisation thermodynamique par***  
***la méthode CALPHAD des systèmes***  
***binaires :***  
***Cu-Lu, Cu-Sr, Cu-Mg, et Co-Mg.***

## V.1 Introduction :

Ce chapitre se concentre sur la fourniture des résultats de quatre systèmes que nous avons évalués sur la base de la méthode CALPHAD. Ces systèmes sont : Cu-Lu, Cu-Sr, Cu-Mg et Co-Mg. La description des systèmes binaires, s'est effectuée grâce à l'optimisation de l'enthalpie libre des différentes phases existantes dans les systèmes à l'aide d'un code de calcul BATNABIN [1]. Ce code nous permettons le calcul des fonctions thermodynamiques de ces différentes phases et la restitution du diagramme de phases en utilisant différents modèles thermodynamiques. Le calcul est basé sur la collection d'un ensemble de données expérimentales et théoriques concernant les points d'équilibre du diagramme de phases et les grandeurs thermodynamiques. Ces données vont nous permettre de faire un fit de type moindre carrée linéaire pour obtenir une description mathématique qui reproduit le plus fidèlement possible toutes les données expérimentales tout en permettant de favoriser certains résultats qui peuvent paraître plus fiables que d'autres.

Pour finaliser notre modélisation c'est-à-dire tracée nos diagrammes de phase, on a choisi le programme PANDAT [2] pour réaliser un fichier de données TDB propre à chaque système à partir des grandeurs d'excès de la phase liquide, et les grandeurs de formation des composés définis déjà calculés par BATNABIN [1], ce fichier nous a permis de tracer les diagrammes de phases.

## V.2 Système Cu-Lu (Cuivre-Lutécium) :

### V.2.1 Présentation du diagramme Cu-Lu :

Aucun diagramme d'équilibre n'est disponible pour le système Cu-Lu, Subramanian et al. [3] ont estimé les équilibres solide-liquide par des considérations systématiques des systèmes binaires Cuivre-terres rares [4], et connaître la stœchiométrie de certaines phases intermédiaires. En outre, l'existence des phases  $\text{Cu}_9\text{Lu}_2$  et  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  ont été supposées, car des phases analogues sont présentes dans les systèmes Cu-Gd [5], Cu-Dy [6] et Cu-Er [7]. Le diagramme d'équilibre du système Cu-Lu obtenu par Subramanian et al. [3] tiré de l'ouvrage de Massalski [8] est présenté sur la **figure V.1**.

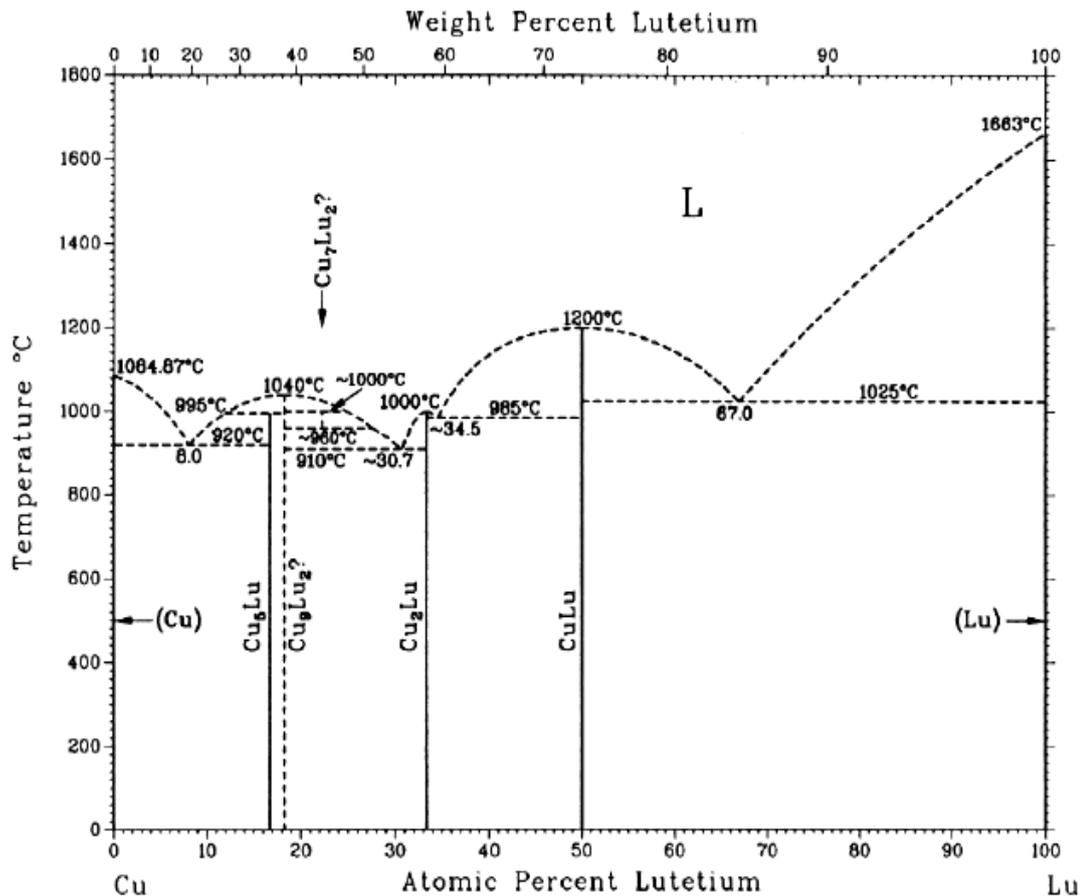


Figure V.1 : Diagramme de phases du système Cu-Lu d'après Massalski [8].

### V.2.2 Données introduites au programme :

Pour cette optimisation, on a utilisé comme données quelques points d'équilibre du diagramme de phase de Subramanian et al. [3] tiré de l'ouvrage de Massalski [8], ainsi que les enthalpies de formation des composés existant dans le système Cu-Lu qu'on a déjà calculées par la méthode ab-initio.

### V.2.3 Résultats et Discussions :

Une meilleure optimisation est obtenue en développant l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide à l'ordre 0.

Les paramètres thermodynamiques optimisés de la phase liquide et les composés définis du système Cu-Lu, sont représentés dans le **tableau V.1**. Le diagramme de phase calculé à partir de ces résultats est présenté sur la **figure V.2**. Les différentes températures des transformations invariantes calculées sont données dans le **tableau V.2**.

**Tableau V.1** : Paramètres optimisés des phases du système **Cu-Lu**.

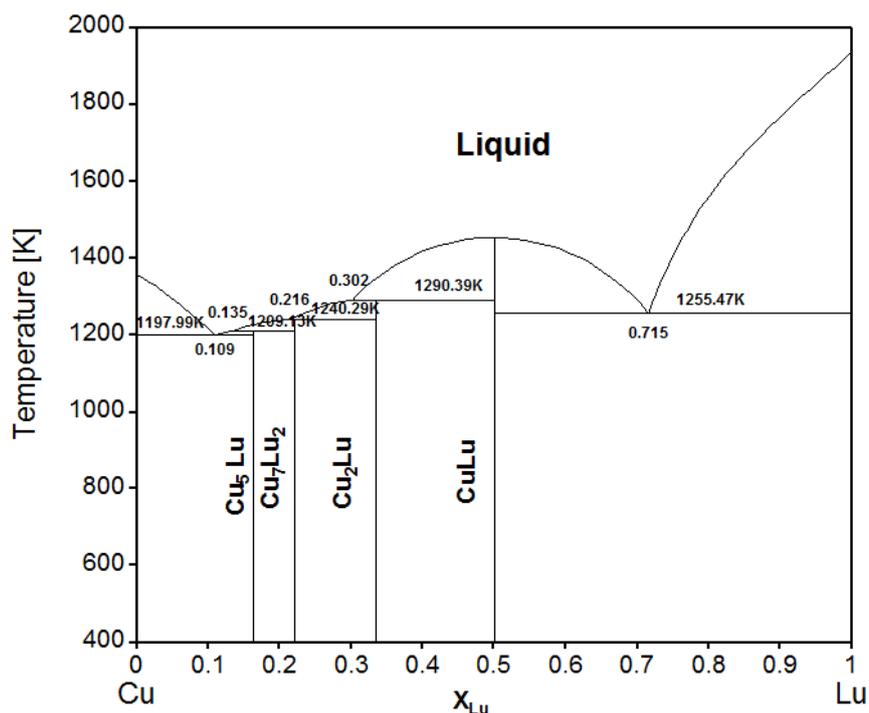
Phases	Paramètres Thermodynamiques
Liquide	-92688+49.26*T
<b>Cu<sub>5</sub>Lu</b>	-18284+9.46*T
<b>Cu<sub>9</sub>Lu<sub>2</sub></b>	-15101+6.68*T
<b>Cu<sub>7</sub>Lu<sub>2</sub></b>	-23296+11.80*T
<b>Cu<sub>2</sub>Lu</b>	-26401+11.92*T
<b>CuLu</b>	-27160+10.50*T

**Tableau V.2** : Réactions invariantes du système **Cu-Lu**.

Réaction	Type de Réaction	T(K)	(X <sub>Lu</sub> )			Références
<b>L ↔ Cu + Cu<sub>5</sub>Lu</b>	Eutectique	1193	0.08	~0	0.167	[3]
		1197.99	0.108	0	0.167	Ce travail
<b>L + CuLu ↔ Cu<sub>2</sub>Lu</b>	Eutectique	1255.70	0.301	0.33	0.5	Ce travail
	péritectique	1285	0.34	0.33	0.5	[3]
<b>L ↔ CuLu + Lu</b>	Eutectique	1290.39	0.71	0.5	1	Ce travail
		1298	0.87	0.5	1	[3]
<b>L + Cu<sub>7</sub>Lu<sub>2</sub> ↔ Cu<sub>5</sub>Lu</b>	péritectique	1209.13	0.135	0.22	0.167	Ce travail
<b>L + Cu<sub>2</sub>Lu ↔ Cu<sub>7</sub>Lu<sub>2</sub></b>	péritectique	1240.29	0.216	0.22	0.33	Ce travail

Le diagramme de phase calculé en grande partie ressemble à celui proposé par Subramanian et al. [3]. Nos résultats confirment l'existence du composé **Cu<sub>7</sub>Lu<sub>2</sub>** même à basse température ce qui concorde avec nos calcul ab-initio. Le composé **Cu<sub>9</sub>Lu<sub>2</sub>** n'existe pas malgré qu'on ait pris en considération dans l'optimisation et l'obtention d'une enthalpie de formation négative. Malgré sa et avec l'effet entropique l'enthalpie libre de ce composé ne brise pas l'état de base de ce système. Ces résultats confirment ce qu'on a obtenu avec les calculs ab-initio où on a trouvé que l'enthalpie de formation de ce composé est positive.

Il est à noter également que le composé **Cu<sub>2</sub>Lu** présente une réaction péritectique avec le liquide et le composé **CuLu** contrairement à ce qui est proposé par Subramanian et al. [3] où ce composé présente une fusion congruente et une réaction eutectique.

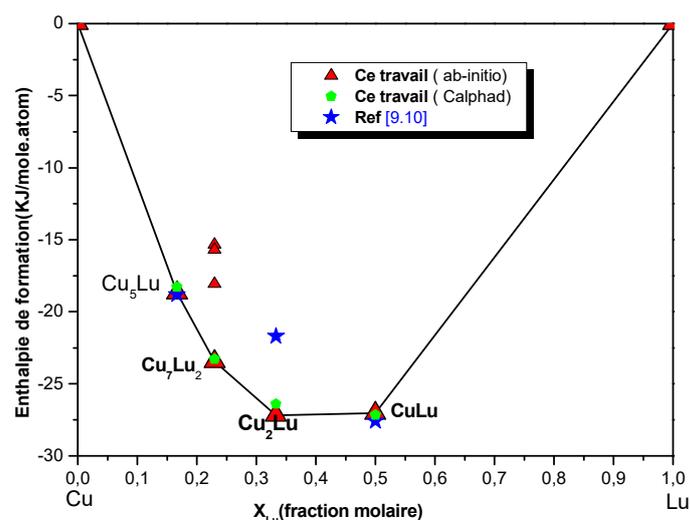


**Figure V.2** : Diagramme de phase calculé du système **Cu-Lu**.

Les enthalpies de formation des composés optimisées par la méthode **CALPHAD** et calculées par **ab-initio** sont comparées aux résultats expérimentaux de Meschel et al. [9] et de Fitzner et al. [10] et représentées sur la **figure V.3** et le **tableau V.3**. Nos résultats (Calphad et ab-intio) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

**Tableau V.3** : Enthalpies de formation des composés intermétalliques dans le système Cu-Lu.

Phase	Enthalpies de formation (kJ /mole)	Références
<b>Cu<sub>5</sub>Lu</b>	-18.8±1.9	[9]
	-18.284	Ce Travail(Calphad)
	-18.70	Ce Travail (ab-initio)
<b>Cu<sub>2</sub>Lu</b>	-21.7±5.3	[10]
	-26.401	Ce Travail (Calphad)
	-27.18	Ce Travail (ab-initio)
<b>CuLu</b>	-27.6±2.3	[10]
	-27.160	Ce Travail(Calphad)
	-27.04	Ce Travail (ab-initio)
<b>Cu<sub>7</sub>Lu<sub>2</sub></b>	-23.296	Ce Travail (Calphad)
	-23.45	Ce Travail (ab-initio)



**Figure V.3 :** Enthalpies de formation des phases intermétalliques dans le système Cu-Lu.

### V.3 Système Cu-Sr (Cuivre – strontium) :

#### V.3.1 Présentation du diagramme Cu-Sr :

Le diagramme de phase a été étudié par Bruzzone [11] (Fig.V.4). Chakrabarti et Laughlin [12] ont évalué le système Cu-Sr en se basant sur les limites de phases de Bruzzone [11]. Le diagramme évalué est retenu dans la compilation de Massalski [8] (Fig. V.5). L'enthalpie de mélange dans le liquide à 1373 K a été mesurée par Mikhailovskaya et Sodavtsova [13]. En 1996, Risold et al. [14] ont optimisé ce système par la méthode Calphad. Les deux évaluations restent incomplètes, en particulier l'évaluation de Risold et al. [14] où les entropies de formation des deux phases intermédiaires sont prises égales à zéro. Donc, pour obtenir une description thermodynamique complète du système Cu-Sr, une réévaluation est nécessaire en tenant compte du calcul ab-initio des enthalpies de formation des composés Cu<sub>5</sub>Sr et CuSr.

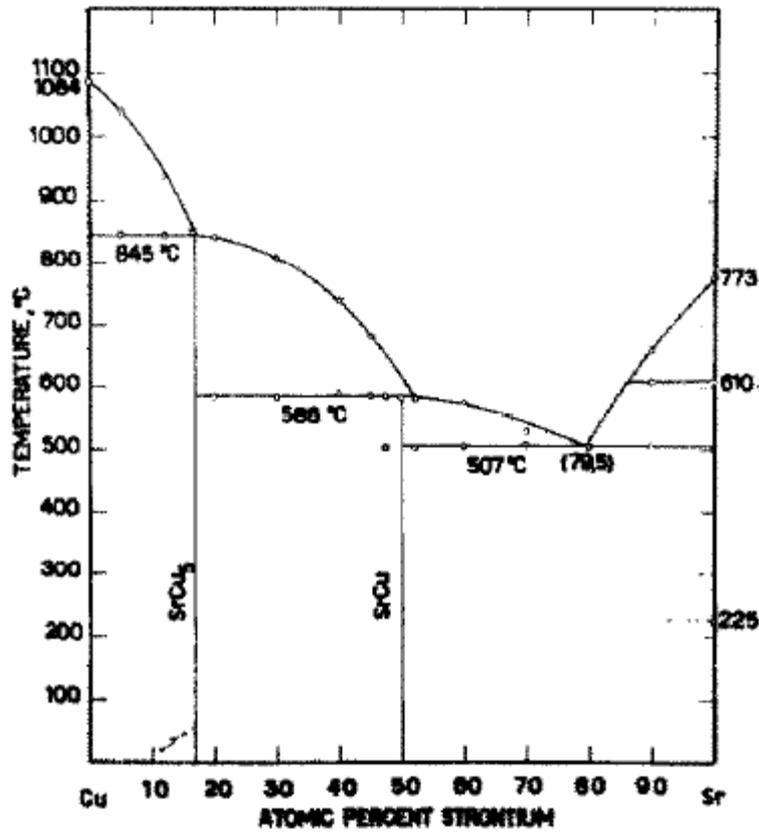


Figure V.4 : Diagramme expérimental du système Cu-Sr [11].

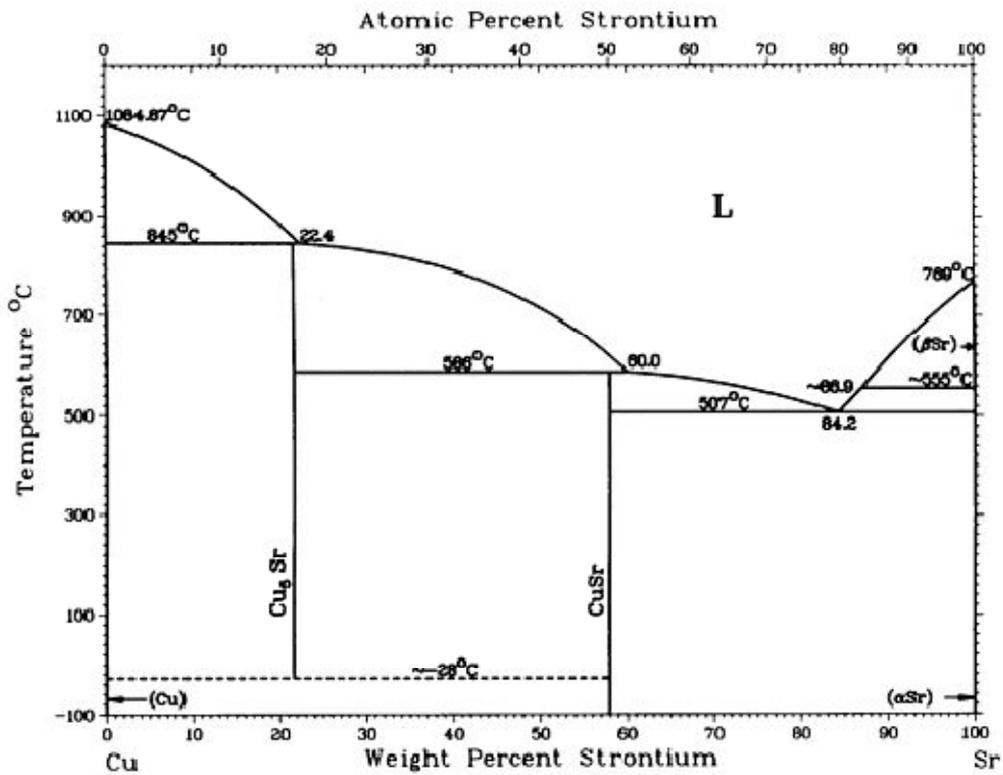


Figure V.5 : Diagramme de phase estimé du système Cu-Sr [12].

### V.3.2 Données introduites au programme :

Dans cette optimisation, on a pris en considération le diagramme de phase expérimental de Chakrabarti et Laughlin [12]. On a utilisé comme données quelques points d'équilibre du diagramme expérimental ainsi que les enthalpies de formation des deux composés qu'on a déjà calculées par la méthode ab-initio.

### V.3.3 Résultats et Discussions :

La meilleure optimisation est obtenue pour un développement de l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide à l'ordre 1 [15]. Dans le **tableau V.4** on a rassemblé les paramètres thermodynamiques optimisés de chaque phase du système Cu-Sr. La **figure V.6** montre le diagramme de phase Cu-Sr calculé, et comparé aux données expérimentales de Bruzzone [11], prédit par Chakrabarti et Laughlin [12], et optimisé par Risold et al. [14] sur la **figure V.7**. Un accord satisfaisant est noté entre notre résultat [15] et les données expérimentales. Une comparaison des coordonnées de différentes réactions invariantes dans ce système sont listées dans le **tableau V.5**. Toutes les réactions sont reproduites avec les limites des incertitudes expérimentales. Ce tableau montre que la réaction péritectique  $L + Cu \leftrightarrow Cu_5Sr$  à 1118K rapporté par Bruzzone [11], Chakrabarti et Laughlin [12], et par Risold [14], est en bon accord avec celle obtenue dans le présent travail : 1118.02K. Tandis que le reste des réactions calculées sont légèrement inférieures aux données expérimentales mesurées par Bruzzone [11], Chakrabarti et Laughlin [12], et par Risold et al. [14].

**Tableau V.4 :** Paramètres optimisés du système Cu-Sr.

Phases	Paramètres Thermodynamiques
Liquide	$L_0^{Liq} = -19400 + 14.47T$
	$L_1^{Liq} = -7609 + 6.6532T$
Cu <sub>5</sub> Sr	$\Delta G^{Cu_5Sr} = -6964 + 3.646T$
CuSr	$\Delta G^{CuSr} = -10490 + 8.060T$

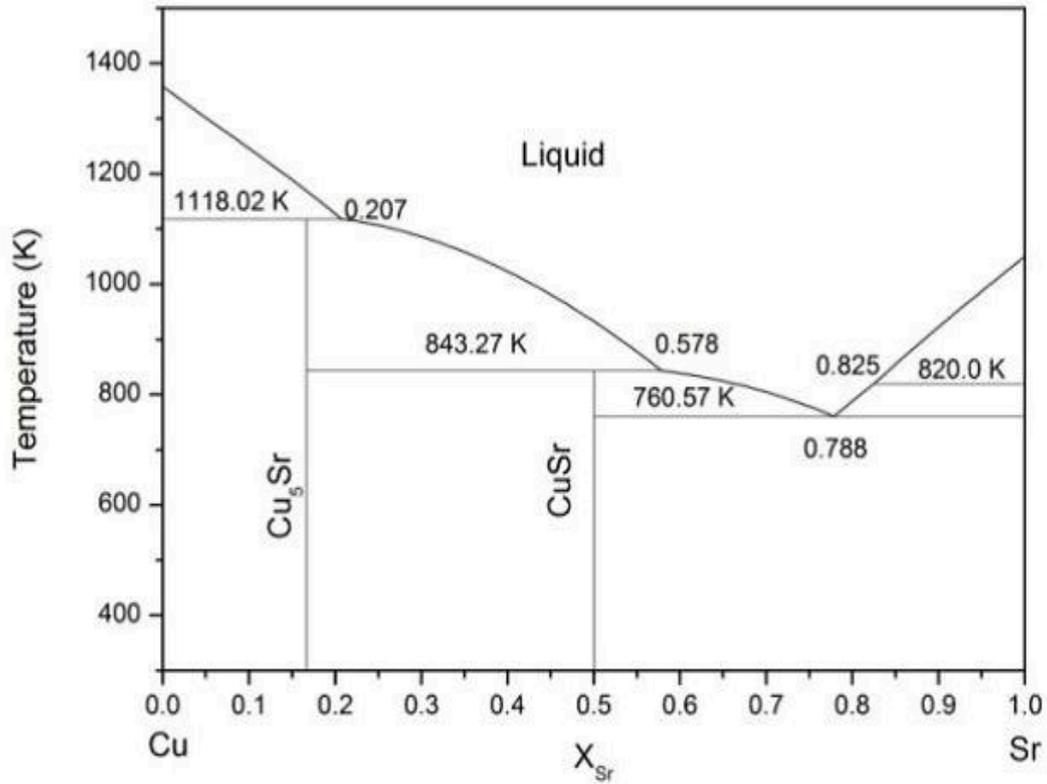


Figure V. 6 : Diagramme de phase calculé du système Cu-Sr.

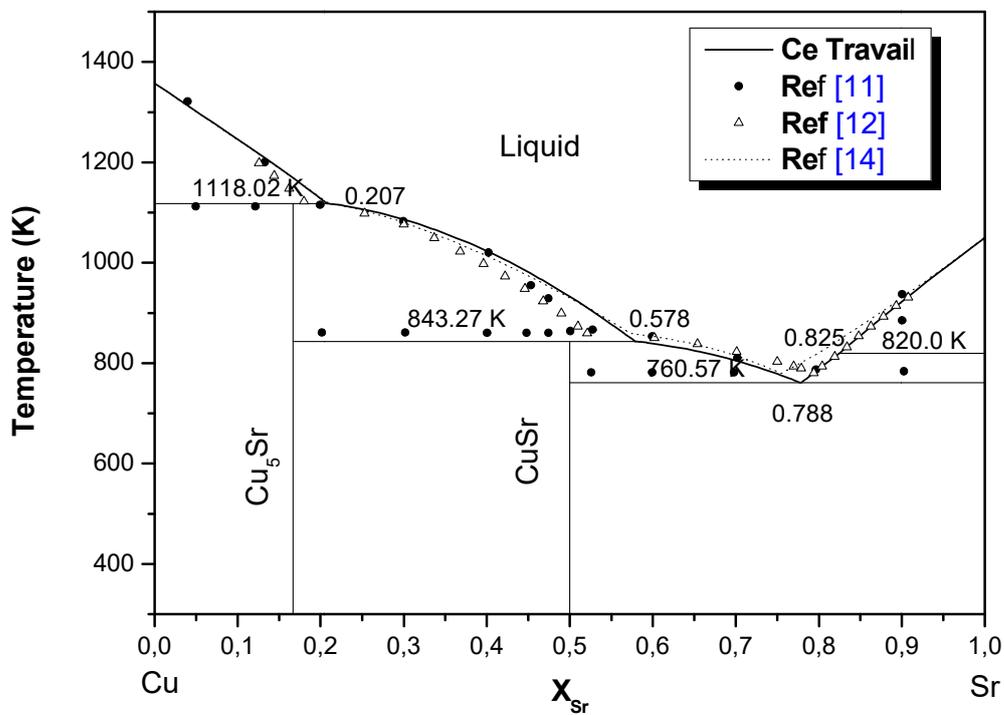


Figure V. 7: Diagramme de phase calculé du système Cu-Sr [15] comparé avec les données de littératures.

Sur la **figure V.8** et le **tableau V.6** on a présenté les enthalpies de formations optimisées, calculées par ab-initio et ceux trouvées dans la littérature. La courbe des enthalpies des composés montre que les deux composés sont stables. Les enthalpies de formation optimisées concordent bien avec les résultats ab-initio.

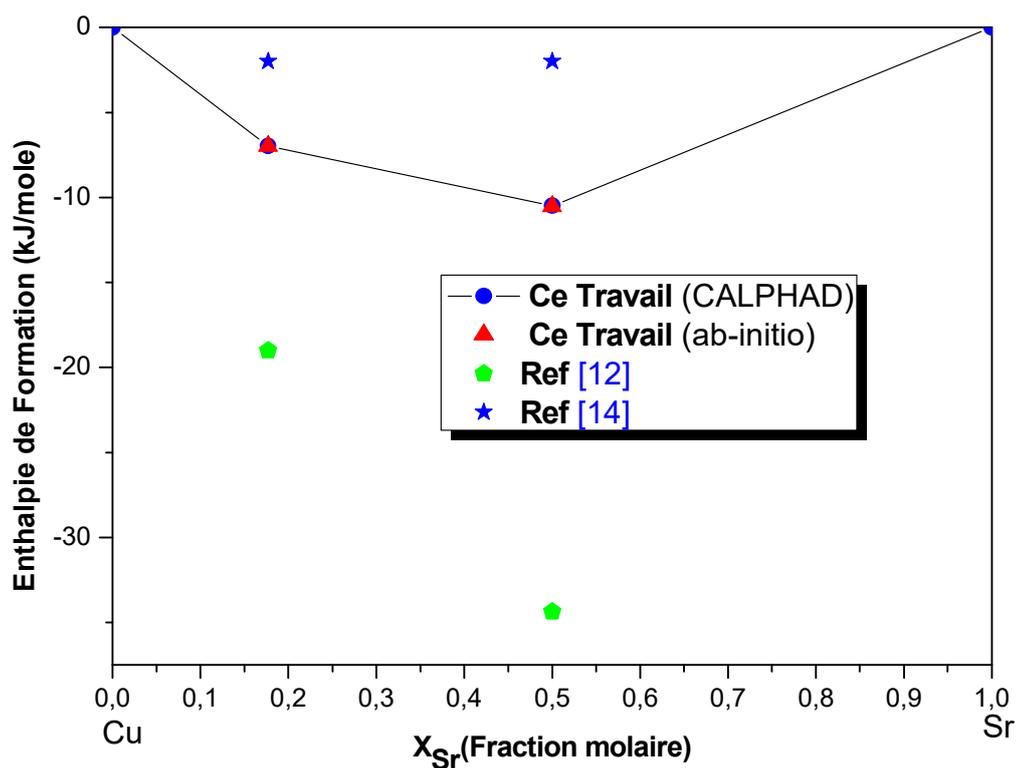
L'enthalpie intégrale de mélange et l'enthalpie libre de la phase liquide calculée à 1373 K sont présentées sur les deux **figures V.9 et V.10**, comparées aux résultats de Risold et al. [14]. Les enthalpies de mélange qu'on a calculées sont légèrement inférieures par rapports à celles calculées par Risold et al. [14]. Cet écart est dû à la différence de l'enthalpie de formation des composés calculés dans ce travail et optimisés par Risold et al [14]. Tandis que les deux courbes de l'enthalpie libre calculées sont en accord.

**Tableau V.5** : Réactions invariantes du système **Cu-Sr**.

Réaction	Type de Réaction	T(K)	(X <sub>Sr</sub> )			Références
L+Cu↔Cu <sub>5</sub> Sr	Péritectique	1118	-	0	0.177	[11]
		1118	0.173	0	0.177	[12]
		1118	0.209	0	0.177	[14]
		1118.02	0.207	0	0.177	<b>Ce travail</b>
L+Cu <sub>5</sub> Sr↔CuSr	Péritectique	859	-	0.177	0.5	[11]
		859	0.52	0.177	0.5	[12]
		859	0.573	0.177	0.5	[14]
		843.27	0.578	0.177	0.5	<b>Ce travail</b>
L↔CuSr+ αSr	Eutectique	780	0.795	0.5	1	[11]
		780	0.795	0.5	1	[12]
		779	0.754	0.5	1	[14]
		760.57	0.788	0.5	1	<b>Ce travail</b>
αSr↔βSr	allotropique	883	-	1	1	[11]
		≈823	≈0.83	1	1	[12]
		820	0.825	1	1	<b>Ce travail</b>

**Tableau V.6 :** Enthalpies de formation des composés intermétalliques dans le système Cu-Sr.

Phase	Enthalpies de formation (KJ /mole)	Références
Cu <sub>5</sub> Sr	-18.995	[12]
	-1.983	[14]
	-6.927	Ce travail(Calphad)
	-6.964	Ce travail (ab-initio)
CuSr	-34.350	[12]
	-1.997	[14]
	-10.504	Ce travail(Calphad)
	-10.49	Ce travail (ab-initio)



**Figure V.8 :** Enthalpies de formation des phases intermétalliques dans le système Cu-Sr.

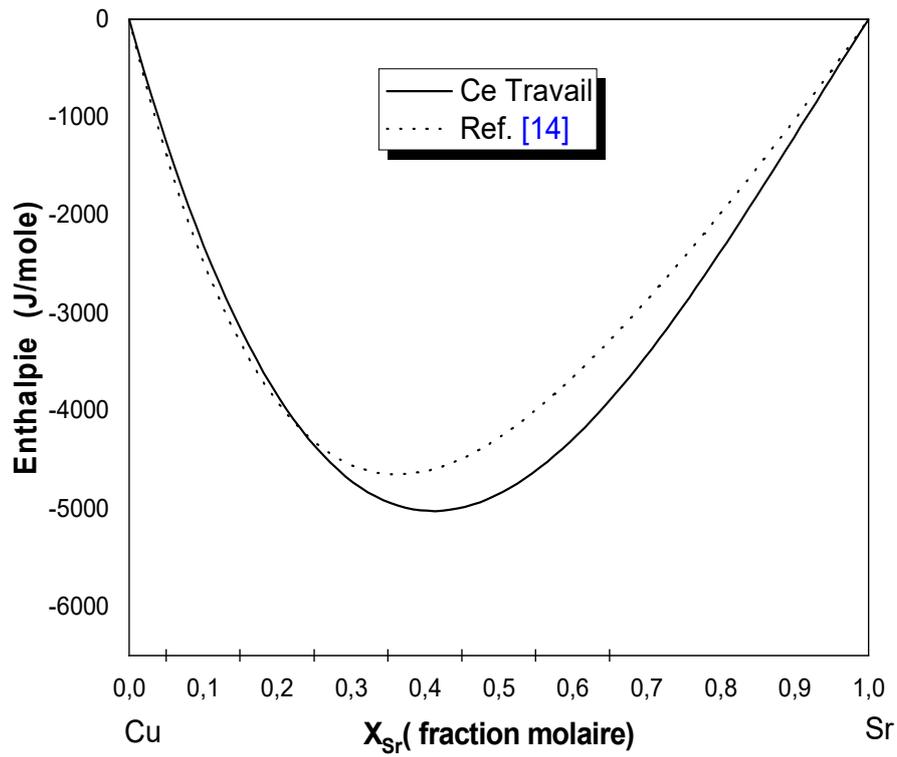


Figure V.9 : Enthalpie de mélange de la phase liquide dans le système Cu-Sr.

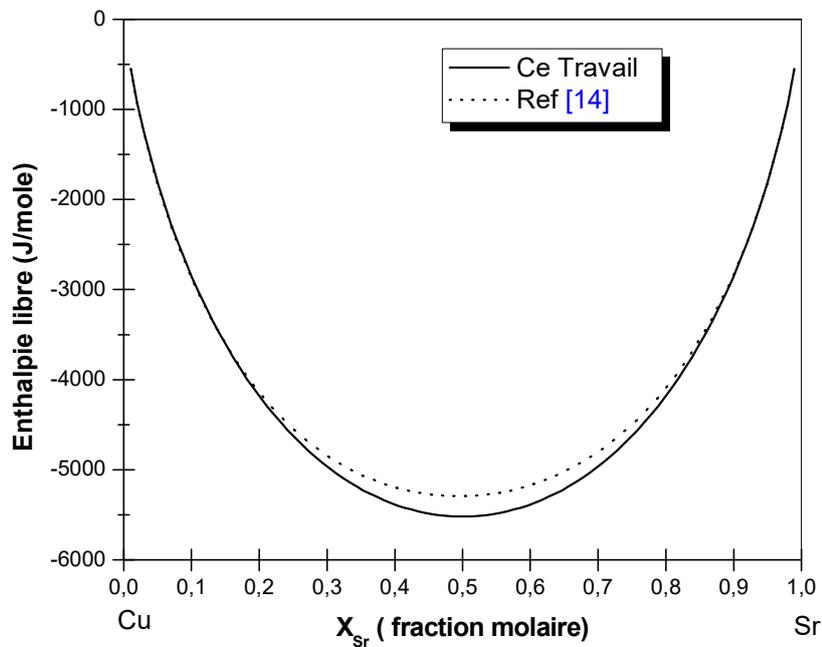
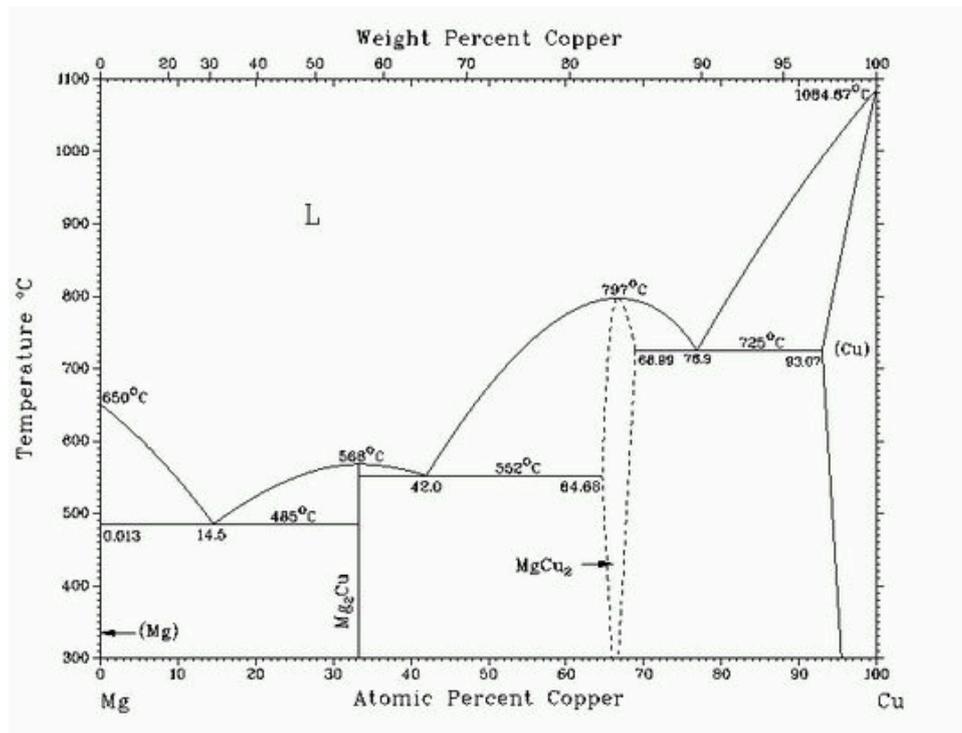


Figure V.10 : Enthalpie libre de la phase liquide dans le système Cu-Sr.

## V.4 Système Cu-Mg (Cuivre –Magnésium) :

### V.4.1 Présentation du diagramme Cu-Mg:

Le diagramme de phase Mg-Cu tirés de l'ouvrage de Massalski [8] (**Fig. V.11**) basé principalement sur les travaux de Jones [16] et Sederman [17], avec des modifications de Bagnoud et Feschotte [18]. Il existe trois eutectiques et deux composés à fusion congruente.



**Figure V.11** : Diagramme expérimental du système Mg-Cu [19].

### V.4.2 Données introduites au programme :

On a utilisé comme données dans cette optimisation quelques points d'équilibre du diagramme évalué de Nayeb-Hashemi et al. [19] tiré de l'ouvrage de Massalski [8] (**figure V.11**), et les enthalpies de formation des composés qui existent dans le système Mg-Cu qu'on a déjà calculé par la méthode ab-initio.

### V.4.3 Résultats et Discussions :

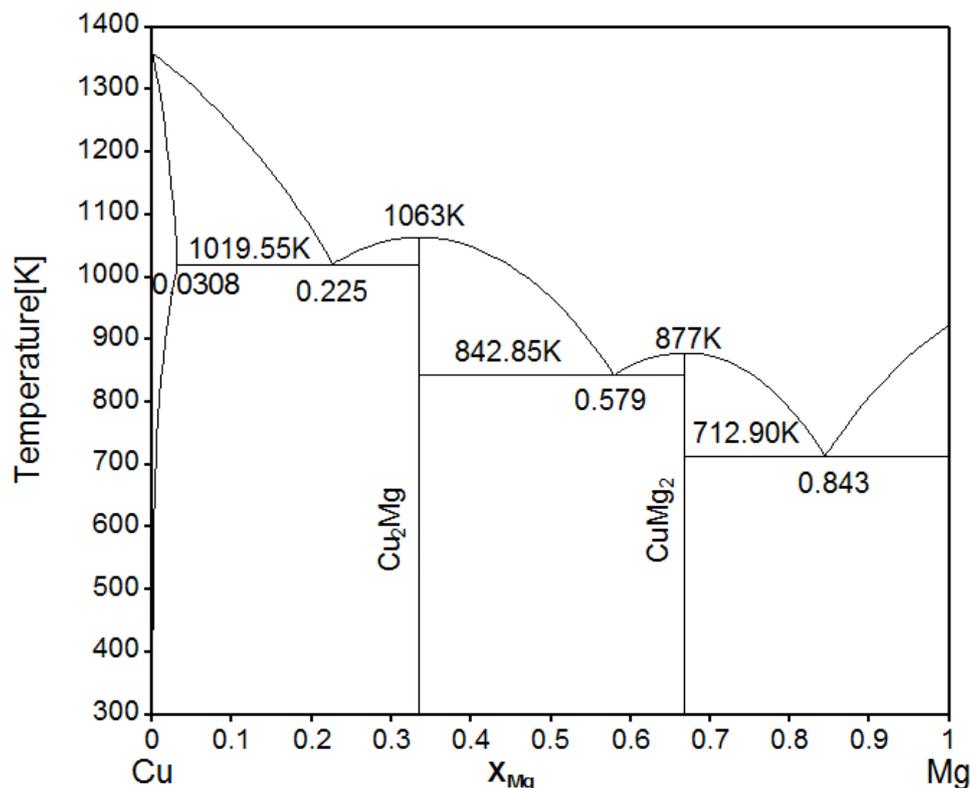
Une bonne optimisation est obtenue en développant l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide à l'ordre 0. La description thermodynamique obtenue du système Cu-Mg dans ce travail est présentée dans le **tableau V.7**. Le diagramme de phase calculé du système Cu-Mg est présenté dans la **figure V.12** et comparé aux données expérimentales disponibles [16,19 20-21] sur la **figure V.13**. On constate un bon accord avec la ligne de liquidus entre les

valeurs calculées et les valeurs expérimentales [16, 19, 20,21]. La limite de solubilité du Mg dans le Cuivre calculée est inférieure par rapport aux données expérimentales.

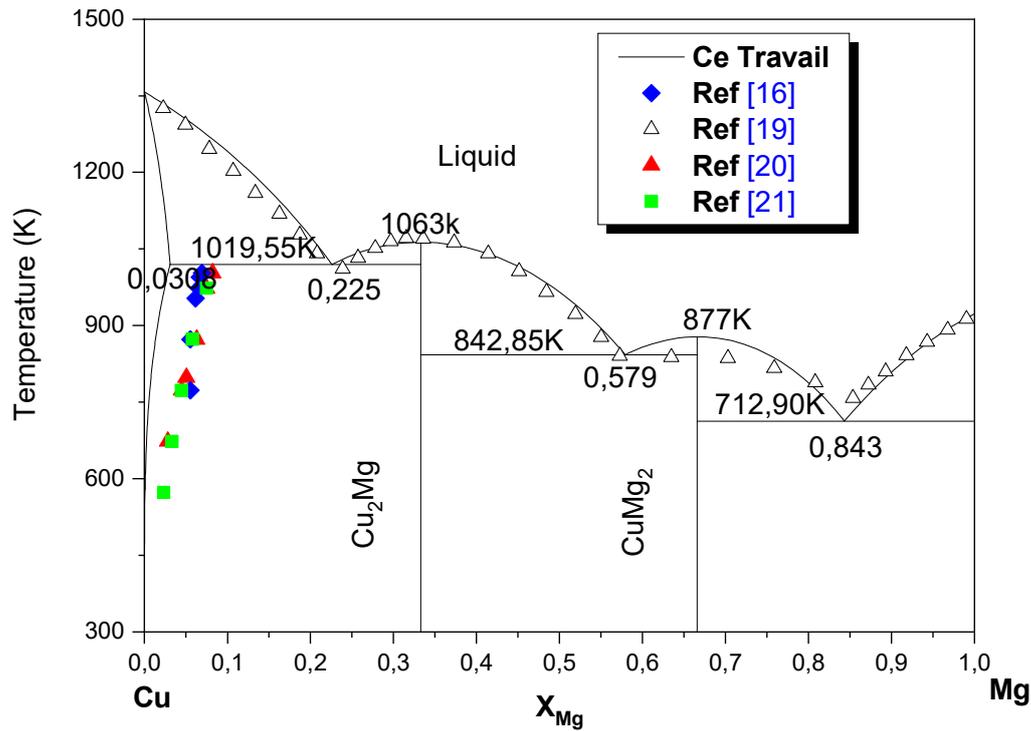
Les détails des compositions calculées et des températures pour les réactions invariantes comparées aux données expérimentales sont énumérés dans le **tableau V.8**. Toutes les réactions sont reproduites avec les limites des incertitudes expérimentales. Le **tableau V.8** montre que la réaction eutectique ( $\text{liq} \leftrightarrow \text{Mg} + \text{Mg}_2\text{Cu}$ ) calculée est légèrement inférieure aux données expérimentales, tandis que les deux réactions ( $\text{liq} \leftrightarrow \text{MgCu}_2 + \text{Mg}_2\text{Cu}$ , et  $\text{liq} \leftrightarrow \text{MgCu}_2 + \text{Cu}$ ) calculées sont légèrement supérieures aux données expérimentales.

**Tableau V.7** : Paramètres optimisés du système **Cu-Mg**.

Phases	Paramètres Thermodynamiques
Liq	$L_0^{\text{Liq}} = -58057 + 30.858 * T$
$\text{Mg}_2\text{Cu}$	$\Delta G^{\text{Mg}_2\text{Cu}} = -11833 + 2.586 * T$
$\text{MgCu}_2$	$\Delta G^{\text{MgCu}_2} = -14832 + 4.854 * T$



**Figure V.12** : Diagramme de phase calculé du système **Cu-Mg**.



**Figure V.13** : Diagramme de phase calculé du système **Cu-Mg** comparé avec les données de littératures.

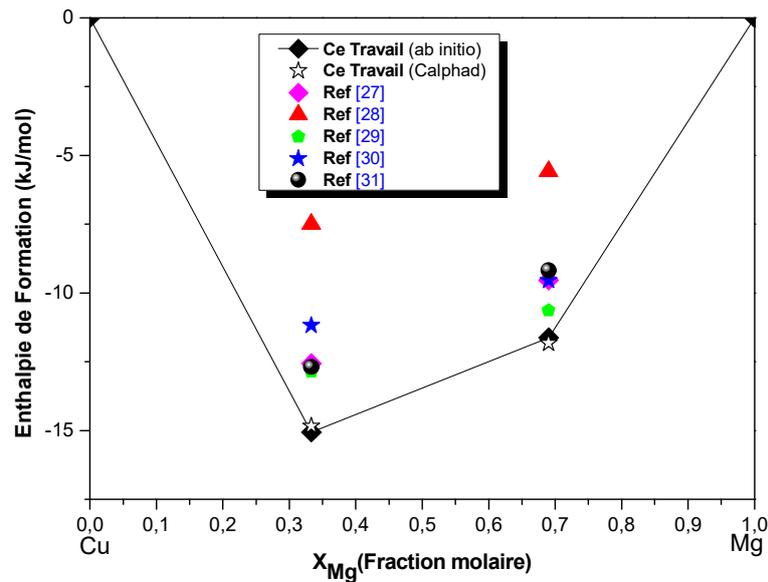
**Tableau V.8** : Réactions invariantes du système **Cu-Mg**.

Réaction	Type de Réaction	T(K)	Composition des phases respectives en ( $X_{Cu}$ )			Références
$liq \leftrightarrow Mg + Mg_2Cu$	<b>Eutectique</b>	745	0.141	~0	0.333	[22]
		753	0.16	...	0.333	[23]
		758	0.146	~0.012	0.333	[24]
		758	0.145	0.012	0.333	[16]
		758	0.145	0.013	0.333	[25]
		758	0.145	0.15 à 0.19	0.333	[26]
		712.9	0.156	0	0.333	<b>Ce Travail</b>
$liq \leftrightarrow MgCu_2 + Mg_2Cu$	<b>Eutectique</b>	813	0.471	0.333	0.666	[22]
		828	~0.414	0.333	0.666	[23]
		828	0.437 à 0.443	0.333	0.666	[24]
		825	0.419	0.333	0.666	[16]
		842.8	0.420	0.333	0.666	<b>Ce Travail</b>
$liq \leftrightarrow MgCu_2 + Cu$	<b>Eutectique</b>	1163	0.775	~0.666	1	[22]
		998	0.770	0.666	1	[23]
		1001	0.765	0.666	1	[24]
		995	0.769	0.666	0.935	[16]
		1019.5	0.774	0.666	1	<b>Ce Travail</b>

Les enthalpies de formation des composés du système Cu- Mg, obtenus à partir de la méthode **Calphad** et calculées par **ab-initio** sont présentées dans le **tableau V.9** et la **figure V.14**, comparées aux données obtenues expérimentalement [28, 29, 30, 31] et optimisés par Calphad [27]. Nos résultats ab-initio et **Calphad** sont en bonne concordance et ils sont légèrement inférieurs par rapport aux résultats de la littérature. Pour le composé  $Mg_2Cu$  nos résultats sont plus proches des résultats obtenus par Eremenko et al. [29], et en ce qui concerne le deuxième composé  $MgCu_2$  nos résultats sont plus proches aux résultats de Feufel et al. [31], Eremenko et al. [29] et de Mezbahul-Islam et al. [27] obtenus par la méthode **Calphad**.

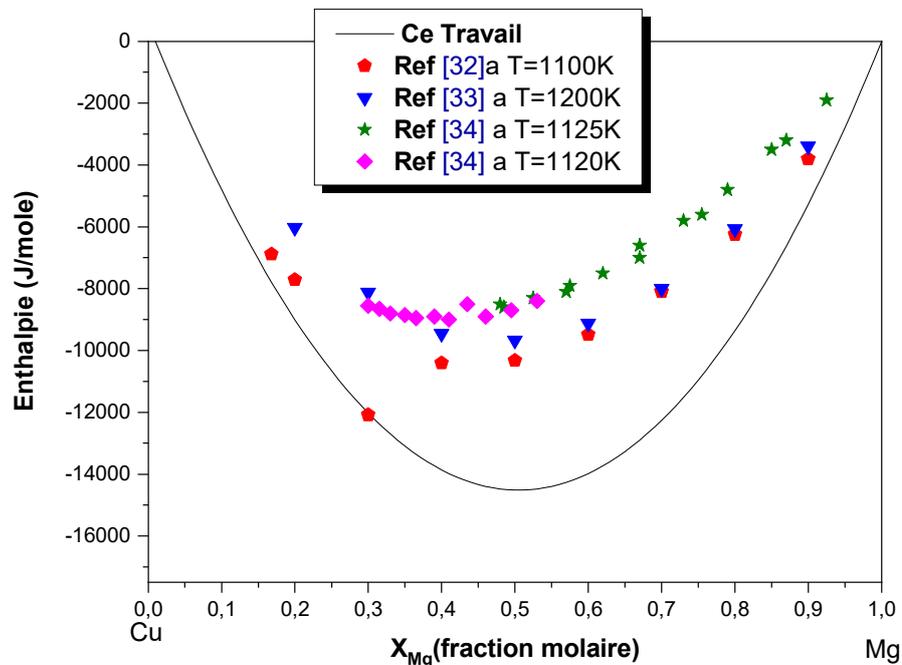
**Tableau V.9** : Enthalpies de formation des composés intermétalliques dans le système Cu-Mg.

Phase	$\Delta H^{for}$ (KJ /mole)	Références
$Mg_2Cu$	-9.54	[27]Calphad
	-5.58±2.51	[28]Exp
	-10.63±1.09	[29]Exp
	-9.55±0.42	[30]Exp
	-9.18±1.8	[31]Exp
	-11.833	Ce travail (Calphad)
	-11,662	Ce travail (ab-intio)
$MgCu_2$	-12.56	[27]Calphad
	-7.5 ±1.53	[28]Exp
	-12.85±0.67	[29]Exp
	-11.18±0.42	[30]Exp
	-12.7±2.0	[31]Exp
	-14.832	Ce travail (Calphad)
	-15,062	Ce travail (ab-intio)



**Figure V.14** : Enthalpies de formation de phases intermétalliques dans le système Cu-Mg.

Sur les figures **V.15**, **V.16** nous avons représentés les courbes de l'enthalpie et de l'entropie de mélange calculés, en fonction de la composition, dans la présente optimisation comparées aux résultats expérimentaux [32, 33, 34]. L'enthalpie libre de mélange est représentée à deux températures 1100 et 1200 K dans la **figure IV.17** comparés aux résultats expérimentaux [32,33]. Nos résultats sont inférieurs par rapports aux données expérimentales



**Figure V.15** : Enthalpie de mélange de la phase liquide dans le système **Cu-Mg**.

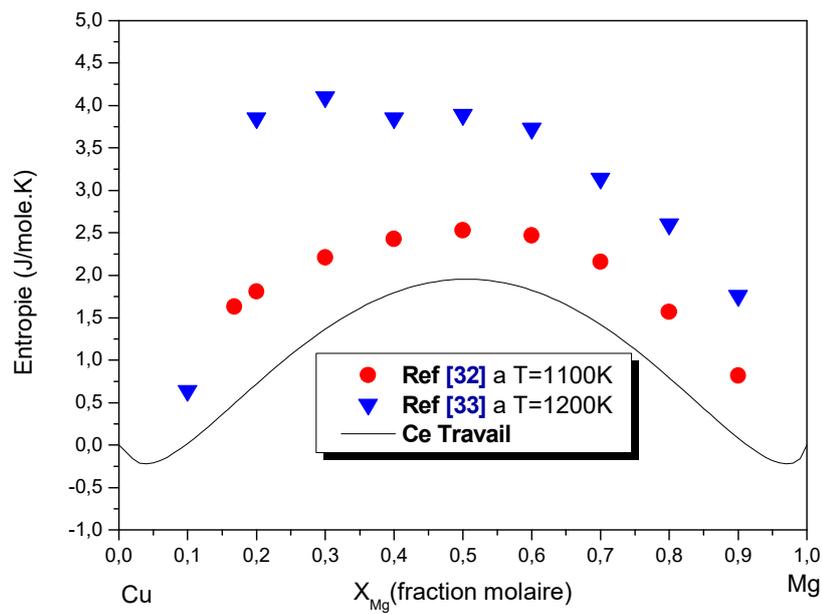


Figure V.16 : Entropie de la phase liquide dans le système Cu-Mg.

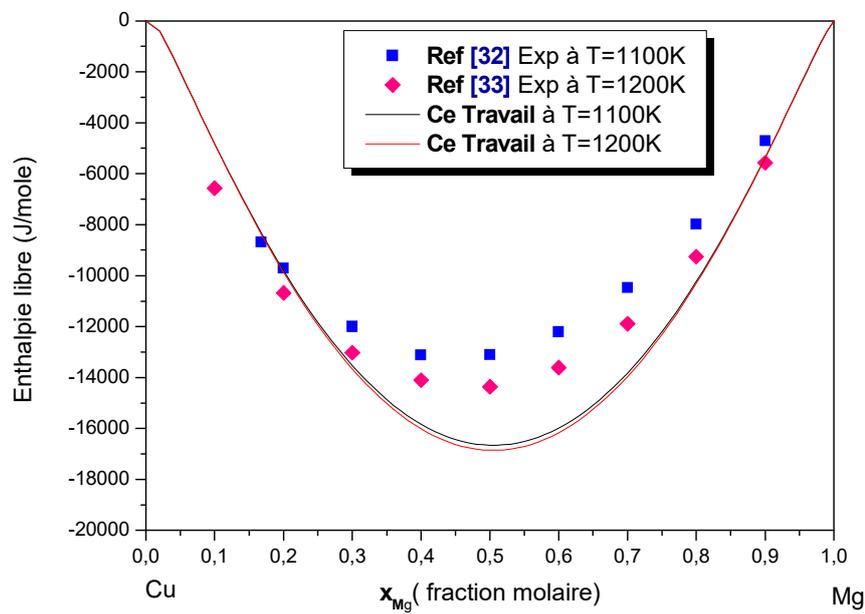
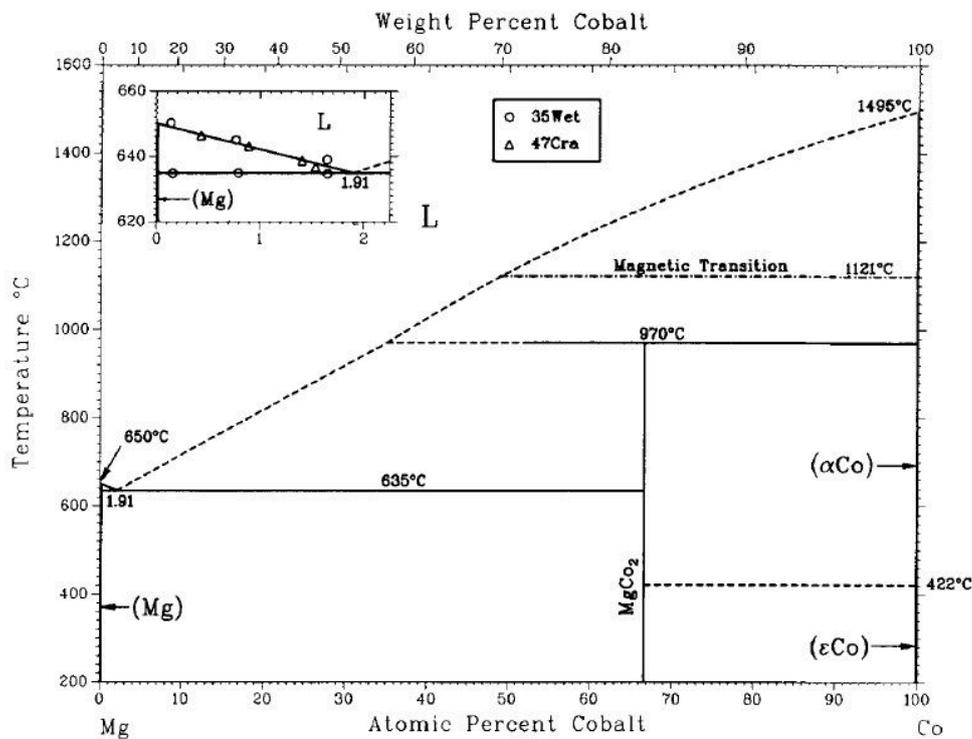


Figure V.17 : Enthalpie libre de la phase liquide dans le système Cu-Mg.

## V.5 Système Co-Mg (Cobalt –Magnésium) :

### V.5.1 Présentation du diagramme Co-Mg :

Le diagramme de phase du système **Cobalt-Magnésium** qui a été rapporté dans la compilation de Massalski [8] (**figure V.18**) est basé principalement sur le travail de Smith [35] en utilisant plusieurs techniques : Analyse thermique, diffraction des rayons X et la métallographie. La phase  $\text{Mg}_2\text{Co}$ , comme postulée par Cramer et al. [36], n'a pas pu être confirmée par Smith [35]. L'existence de  $\text{MgCo}_2$ , qui a été trouvée dans un travail antérieur de Stadelmaier et al. [37], a été corroborée par Smith [35]. La phase  $\text{Co}_3\text{Mg}_2$ , qui a été mentionnée par Serebryakov et al. [38], par deux techniques (métallographie, et mesure de dureté), existant ou non, est toujours en doute.



**Figure V.18** : Diagramme du système Mg- Co évalué [39].

### V.5.2 Données introduites au programme :

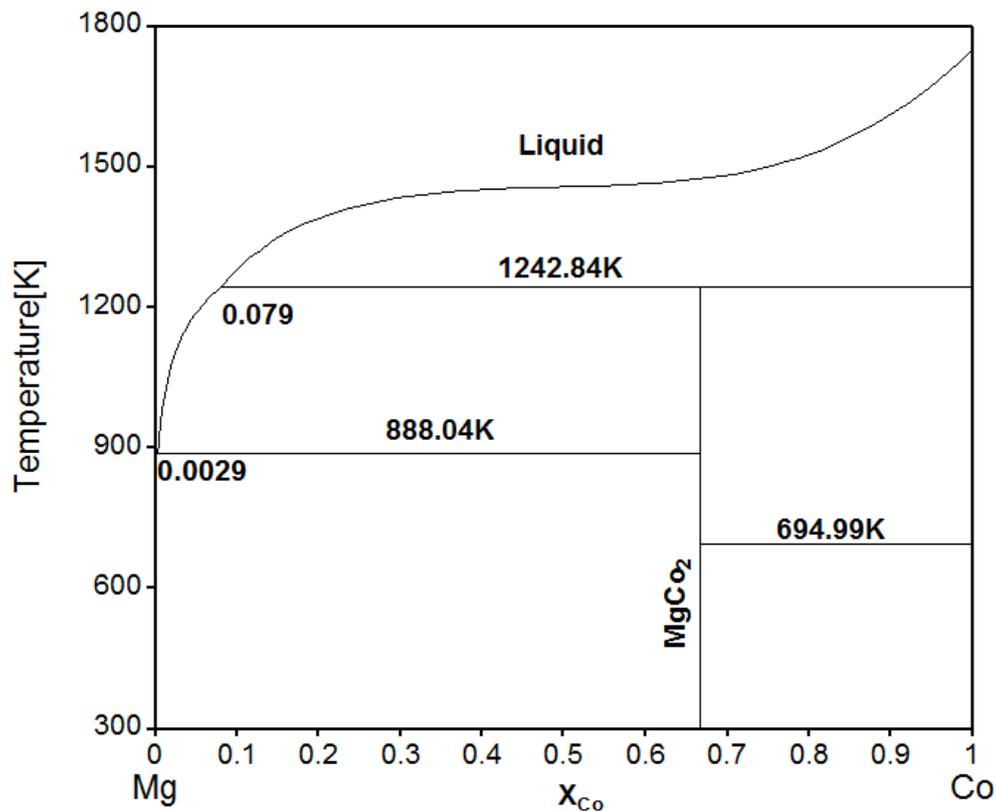
On a utilisé comme données quelques points d'équilibre du diagramme évalué de Nayeb-Hashemi et al [39] (**figure V.18**), ainsi que l'enthalpie de formation du composé  $\text{MgCo}_2$  qu'on a déjà calculée par la méthode ab-initio. Le modèle polynomial de Redlich-Kister est utilisé pour la meilleure description de l'énergie de Gibbs d'excès est limité à l'ordre 0 pour la phase liquide (L).

### V.5.3 Résultats et Discussions :

Les paramètres thermodynamiques optimisés sont montrés dans le **tableau V.10**, et le diagramme de phases calculé à partir de ces résultats est présenté sur la **figure V.19**. Un accord satisfaisant est noté entre le diagramme de phases calculé et le diagramme expérimental. Une comparaison des coordonnées de différentes réactions invariantes dans le système **Mg-Co** sont répertoriées dans le **tableau V.11**. Un bon accord entre les températures de réaction invariantes des valeurs de Nayeb-Hashemi et al. [39] et calculées pour les trois réactions eutectique, péretectique et allotropique.

**Tableau V.10** : Paramètres optimisés du système Co-Mg.

Phases	Paramètres Thermodynamiques
Liq	$L_0^{\text{Liq}} = -84345 + 75.851 * T$
MgCo <sub>2</sub>	$\Delta G^{\text{MgCo}_2} = -12580 + 7.690 * T$



**Figure V.19** : Diagramme de phase calculé du système **Mg-Co**.

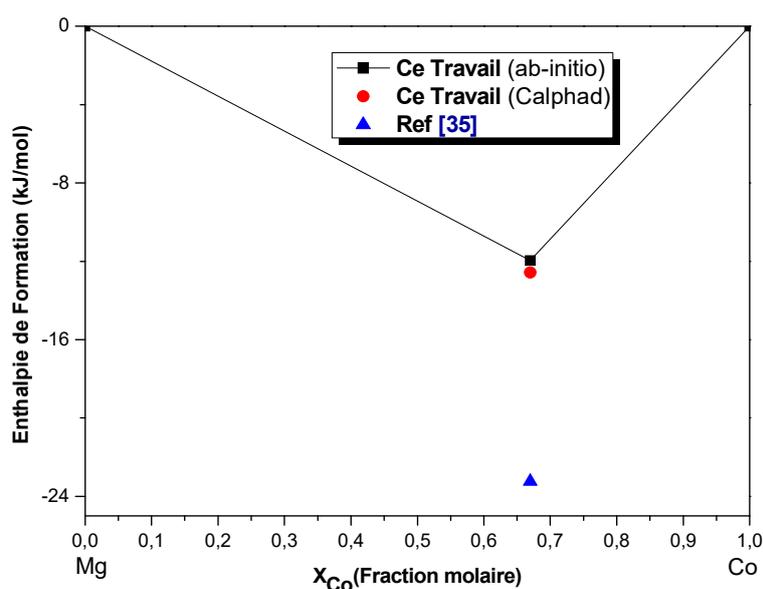
**Tableau V.11** : Réactions invariantes du système Mg- Co.

Réaction	Type de Réaction	T(K)	Composition des phases respectives en ( $X_{Co}$ )			Références
$L \leftrightarrow Mg + MgCo_2$	Eutectique	888.04	0.003	0	0.667	Ce Travail
		908	0.019	0	0.667	[39]
$L \leftrightarrow MgCo_2 + Co$	Péretictique	1242.84	0.079	0.667	1	Ce Travail
		1243	//	0.667	1	[39]
$\varepsilon Co \leftrightarrow \alpha Co$	Allotropique	694.99		1		Ce Travail
		695		1		[39]

L'enthalpie de formation du composé  $Co_2Mg$  obtenue à l'aide des deux méthodes utilisées (*ab-initio* et CALPHAD) sont présentés dans le **tableau V.12** et la **figure V.20**, et comparé avec celle de Smith [35]. Nos valeurs sont supérieures à la valeur expérimentale.

**Tableau V.12** : Enthalpie de formation du composé intermétallique  $MgCo_2$ .

Phase	$\Delta H^{for}$ (KJ /mole)	Références
$MgCo_2$	$-23.240 \pm 6.28$	[35]
	-12.580	Ce Travail (Calphad)
	-11,136	Ce Travail ( <i>ab-initio</i> )

**Figure V.20** : Enthalpies de formation du composé  $MgCo_2$ .

## Bibliographie:

- [1] Y. Djaballah, PhD thesis, Batna University, (2005).
- [2] S. L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y. Chang, X. Yan, F.Y. Xie, R. Schmid-Fetzer, and W. Oates, *Calphad* 26, pp 175-188, (2002).
- [3] P.F.Subramanian, and Laughlin, D. E., *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* Vol. 9, pp 358-361, (1988).
- [4] P.F.Subramanian, and D. E.Laughlin, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* Vol. 9, pp 316-321, (1988).
- [5] M.M.Carnasciali, S.Cirafici, and E.Franceschi, *J.Less-Common Met.*, 92, pp. 143-147, (1983).
- [6] E.Franceschi, *J.Less-Common Met.*, 87, pp. 249-256, (1982).
- [7] K.H.J. Buschow, *Philips J.Res.*, 25, pp. 227-230, (1970).
- [8] T.B.Massalski "Binary Alloy phase diagrams", ASM International,(1990).
- [9] S. Meschel, O. J.Kleppa, *Journal of Alloys and Compounds* 388, pp 91-97, (2005) .
- [10] K. Fitzner, O .J.Kleppa ,*Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol 28 A,pp 187-190, (1997).
- [11] G. Bruzzone, *Atti Accad. Naz. Lincei (Series Ottava)*, 41, pp. 90-96, (1966).
- [12] D. J. Chakrabarti and D. E. Laughlin.: *Bull. Alloy Phase Diagrams*, Vol 5, pp.391-396, (1987).
- [13] M. V. Mikhailovskaya, V. S. Sodavtsova, *Russ. Metall.*, vol. 6, pp. 25-29. (1991).
- [14] D. Risold, B. Hallstedt, L. J. Gauckler, H. L. Lukas, S. G. Fries. , *Calphad*, vol. 20, pp. 151-160. (1996).
- [15] Y. Djaballah, N. Djenane, A.B.Bouzida, *International Journal of Advances in Science Engineering and Technology*, Vol 4, Issue 1,pp 66-70, (2016).
- [16] W.R.D. Jones, *J. Inst. Met.*, 46, pp. 395-419, (1931).
- [17] V.G. Sederman, *Philos. Mag.*, 18, pp. 343-352, (1934).
- [18] P. Bagnoud and P. Feschotte, *Z. Metallkd.*, 69, pp.114-120, (1978).
- [19] A.A.Nayeb-Hashemi, , J.B.Clark,: *Bull. Alloy Phase Diagrams*, Vol 5, pp. 36-43, (1984).
- [20] O. Dahl, *Wiss, Veröffentl. Siemens-Konzern*, 6, pp.222-225, (1927).
- [21] I.L. Rogelberg, *Tr. Gos. Nauchn.-Issled. Proektn. Inst.Obrab. Tsvetn. Met.*, 16, pp. 82-

- 89 (1957).
- [22] M.O. Boudouard, Bull. Soc. Encourag.Industr., 102 (2), 200, (1903).
- [23] G.G. Urasow, Zh. Russ. Fiz.-Khim. Obschestva, 39, pp. 1556-1581, (1907).
- [24] R. Sahmen, Z. Anorg.Chem., 44, pp. 22-33, (1908).
- [25] J. W. Jenkin, J. Inst. Met., 37, pp.100-101, (1927).
- [26] M. Hansen, J. Inst. Met., 37, pp. 93-100, (1927).
- [27] M.Mezbahul-Islam, D. Kevorkov, and M.Medraj, The Journal of Chemical Thermodynamics, vol. 40, no. 7, pp. 1064–1076, (2008).
- [28] J. F. Smith and J. L. Christian, Acta Metallurgica, vol. 8, no. 4, pp. 249–255, (1960).
- [29] V.N. Eremenko, G. M. Lukashenko, and R. I. Polotskaya, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally, pp. 210–212, (1968).
- [30] R. C. King and O. J. Kleppa, Acta Metallurgica, vol. 12, no. 1, pp. 87–97, (1964).
- [31] H. Feufel and F. Sommer, Journal of Alloys and Compounds, vol.224, no. 1, pp. 42–54, (1995).
- [32] R. Hultgren, P. D.Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser , K.K. Kelley, Metals Park, Ohio: Am. Soc. Metals, (1973).
- [33] S.P. Garg, Y.J. Bhatt, and C.V. Sundaram, Metall. Trans., 4, 283-289, (1973).
- [34] F. Sommer, J. J. Lee, and B. Predel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87, pp.792-797, (1983).
- [35] J.F. Smith and M.J. Smith, Trans. ASM., 57, pp.337-345, (1964).
- [36] EM. Cramer, H.P. Nielsen, and F.W. Schonfeld, Light Met. Age, 5, pp.6-9, (1947).
- [37] H.H. Stadelmaier and T.S. Yun, Z. Metallkd., 52, pp.477-480, (1961).
- [38] V.F. Serebryakov and A.F. Sidorov, Tsvetn. Metall., 14(1), B5-37, (1971).
- [39] A.A.Nayeb-Hashemi, J.B.Clark,: Bull. Alloy Phase Diagrams, Vol 8, pp.353-354, (1987).

# *Conclusion Générale*

Un des plus grands défis affrontant les calculs dans la science des matériaux est la capacité à concevoir un nouveau matériau, l'optimisation de sa composition et le traiter sur des étapes dans l'ordre d'obtenir les propriétés requises pour des technologies spécifiques. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire d'avoir une compréhension approfondie de la façon dont les caractéristiques atomiques influencent le comportement macroscopique. En particulier, il faut comprendre comment les propriétés de l'alliage peuvent changer avec la composition, la température et la pression. L'approche CALPHAD a été très réussie dans l'étude de ces effets sur les propriétés des alliages et à calculer les équilibres de phases pour les différents alliages. D'autre part la théorie ab-initio de la structure électronique vise à comprendre les propriétés des matériaux à partir d'un point de vue 'mécanique quantique', tout en conservant la complexité et la spécificité des matériaux réels, sans perdre de vue les lois fondamentales de la physique.

Dans la présente investigation on s'intéresse à l'étude thermodynamique des diagrammes d'équilibre des systèmes métalliques binaires en combinant les calculs Ab-initio basés sur la DFT et la méthode CALPHAD.

Dans la première partie, une étude théorique détaillée sur les systèmes à base de cuivre, Cu-Lu, Cu-Pm, Cu-Sr, Cu-Mg ainsi que le système Co-Mg a été effectuée à l'aide des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité intégré dans le code WIEN2K [1,2], et en utilisant l'approximation GGA [3] pour les énergie d'échange et corrélation afin d'obtenir les énergie d'équilibre, volume, paramètre de maille, module de compressibilités, constants élastiques et d'autres paramètres pour donner une prédiction des composés défini de ces systèmes binaires. Dans la deuxième partie et à l'aide de la méthode CALPHAD [4] on a tracé les diagrammes de phases des systèmes précédent.

On a commencé par une étude simple des énergies d'équilibre sur les éléments purs qui constitue ces système binaire nécessaires dans les calculs des enthalpies de formation et nos résultats son en bon accord avec les données expérimentales de la littérature.

Pour le premier système Cu-Lu, on a étudié trois composés : CuLu, Cu<sub>2</sub>Lu et Cu<sub>5</sub>Lu. Nos résultats des paramètres de maille et des enthalpies de formation sont presque identiques avec les résultats expérimentaux. On a ensuite étudié l'existence de deux autres composés Cu<sub>7</sub>Lu<sub>2</sub> et Cu<sub>9</sub>Lu<sub>2</sub>, en proposant six structure pour le premier composé et deux structure pour le deuxième. Nos calculs des enthalpies de formation du Cu<sub>9</sub>Lu<sub>2</sub> sont tous positive ce qui a

signifie que ce composé n'est pas stable, tandis que pour le composé  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  nous avons trouvé que la structure la plus stable thermodynamiquement et mécaniquement est l'orthorhombique du groupe d'espace  $\text{Cmcm}$ .

Le deuxième système étudié est Cu-Pm proposé avec six composés  $\text{Cu}_6\text{Pm}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Pm}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Pm}$ ,  $\text{CuPm}$ ,  $\text{Cu}_4\text{Pm}$ , et  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$ . Pour les cinq premiers composés nos résultats calculés par l'approximation GGA sont très proches à ceux estimés avec un maximum de différences de moins de 1% mais. L'enthalpie de formation du composé  $\text{Cu}_4\text{Pm}$  est positive, donc il est impossible de former sous cette structure. Concernant le composé  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$  on a étudié sa stabilité structurale, thermodynamique et mécanique dans six structures cristallines proposées et c'est toujours la même structure orthorhombique  $\text{Cmcm}$  qui est la plus stable mais ne brise pas l'état de base. Donc ce composé il est instable au moins à 0K.

Les paramètres structuraux et les enthalpies de formation des composés existant dans les systèmes Cu-Sr, Cu-Mg et Co-Mg sont également obtenus dans ce travail. Les paramètres de mail calculés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les états de base des enthalpies de formation de ces composés établit pour chaque système montrent qu'ils sont tous stable.

Dans la deuxième partie quatre systèmes sont optimisés Cu-Lu, Cu-Sr, Cu-Mg, et Co-Mg par la méthode Calphad. Les diagrammes binaires étudiés comportent des solutions liquides et solides et des composés définis. Tous les calculs d'optimisation dans ce travail ont été réalisés à l'aide de deux logiciels de calcul thermodynamique : Batnabin [5] et Pandat [6]. Le modèle polynomial de Redlich-Kister a été utilisé pour calculer l'énergie de Gibbs d'excès des solutions liquides et solides alors que les composés intermétalliques sont traités comme des phases stœchiométriques. Un ensemble de paramètres optimisés a été obtenu pour chaque système.

Trois systèmes Cu-Lu, Cu-Sr et Co-Mg sont optimisés pour la première fois dans ce travail. Pour le système Cu-Lu nos résultats confirment l'existence du composé  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  même à basse de température ce qui concorde avec nos calcul ab-initio. Le composé  $\text{Cu}_9\text{Lu}_2$  n'est pas stable pas malgré qu'on ait pris en considération dans l'optimisation et l'obtention d'une enthalpie de formation négative. Les diagrammes de phases restitués des trois autres systèmes sont globalement en bon accord avec les résultats expérimentaux.

## **Bibliographie:**

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, K.H.G. Madsen, D. Kvasnicka, L. Luitz, Vienna/Austria, Vienna University of Technology,(2012).
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, Computational Materials Science 28:pp.259-273, (2003).
- [3] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Physical Review B 54:pp.16533-16539, (1996).
- [4] L. Kaufman and H. Bernstein, Computer Calculation of Phase Diagrams, Academic Press NY, (1970).
- [5] Y. Djaballah, PhD thesis, Batna University, (2005).
- [6] S. L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y. Chang, X. Yan, F.Y. Xie, R. Schmid-Fetzer, and W. Oates, Calphad 26, pp 175-188, (2002).



## First-principles study of the binary intermetallics in the Cu-Lu and Cu-Pm systems

Nawel Djenane, Yassine Djaballah\*, Aissa Belgacem-Bouzida, Mourad Guezlane

Laboratory of Physical and Chemical of Materials (LEPCM), Physics Department, Faculty of Matter Science, University of Batna 1, Algeria

Corresponding Author Email: [yassine.djaballah@univ-batna.dz](mailto:yassine.djaballah@univ-batna.dz)

[https://doi.org/10.18280.ama\\_a.550404](https://doi.org/10.18280.ama_a.550404)

### ABSTRACT

**Received:** 31 December 2017

**Accepted:** 25 June 2018

#### Keywords:

*Cu-Lu compounds, Cu-Pm compounds, First principles calculations, Rare earth alloys*

We present a first principle study of the structural, elastic and energetic properties of the  $\text{Cu}_a\text{X}_b$  ( $\text{X}=\text{Lu, Pm}$ ) compounds, within the first principles density functional theory (DFT). The equilibrium volume, lattice constant, enthalpy of formation and the elastic constant are calculated using the full-potential linearized augmented plane-wave [FP-LAPW] method in the generalized gradient approximation (GGA) scheme. The CuLu, Cu<sub>2</sub>Lu, Cu<sub>5</sub>Lu, CuPm, Cu<sub>2</sub>Pm, Cu<sub>4</sub>Pm, Cu<sub>5</sub>Pm and Cu<sub>6</sub>Pm were investigated in their similar Cu-Lanthanide structure prototype compounds observed experimentally. The Cu<sub>7</sub>Lu<sub>2</sub>, Cu<sub>9</sub>Lu<sub>2</sub> and Cu<sub>7</sub>Pm<sub>2</sub> intermetallics reported without prototype structure, was also investigated by inspecting several hypothetical structures. The most stable structure for the Cu<sub>7</sub>X<sub>2</sub> compounds was found to be the orthorhombic structure in the Ag<sub>7</sub>Yb<sub>2</sub> prototype. For the Cu<sub>9</sub>Lu<sub>2</sub> compound the two structures studied have a positive enthalpy, implying that it is not a ground state for both tested.

## 1. INTRODUCTION

Copper is a very common substance that is naturally present in the environment and diffuses into the environment through natural phenomena. It is used enormously, for example in industry and in agriculture; on the other hand promethium Pm and lutetium Lu are counted among lanthanide compounds. The lanthanides alloys are widely used in the industries applications as catalysts, in streetlights, searchlights, and in the high-intensity lighting present in sports stadiums. They form alloys with many other metals, and these alloys exhibit a wide range of physical properties. We did not find an experimental study for the phase diagram of the Cu-Pm and Cu-Lu systems. The only theoretical studies previously proposed for Cu-Pm and Cu-Lu are from Subramanian and Laughlin [1, 2] which proposes a theoretical phase diagram based on the similarity of the binary phase diagrams of Cu-Lanthanide, as the Cu-Ce, Cu-Pr, Cu-Sm and Cu-Nd systems. Hence, they proposed the existence of the compounds CuPm, Cu<sub>2</sub>Pm, Cu<sub>4</sub>Pm, Cu<sub>5</sub>Pm, Cu<sub>6</sub>Pm and Cu<sub>7</sub>Pm<sub>2</sub>. The structure prototype of these compounds is inspired from the Cu-Ce binary system which has been studied by several authors [3-6]. All of these compounds crystallize in the orthorhombic structure except the Cu<sub>5</sub>Pm which is hexagonal in Cu<sub>5</sub>Ce prototype and the Cu<sub>7</sub>Pm<sub>2</sub> which they did not propose a prototype. The prototypes of the other compounds are also distinguished, CuPm and Cu<sub>6</sub>Pm formed in FeB and Cu<sub>6</sub>Ce prototype respectively; Cu<sub>2</sub>Pm to Cu<sub>2</sub>Ce as a prototype and the last Cu<sub>4</sub>Pm crystallizes in a Cu<sub>4</sub>Ce prototype. The Cu-Lu system is similar to Cu-heavy Lanthanide, and its compounds which have been proposed are CuLu, Cu<sub>2</sub>Lu, Cu<sub>5</sub>Lu in the prototypes structure form of the CsCl, Cu<sub>2</sub>Ce and AuBe<sub>5</sub> respectively, and Cu<sub>7</sub>Lu<sub>2</sub>, Cu<sub>9</sub>Lu<sub>2</sub> without prototype. The crystal parameters for these intermediate phases were

estimated on the basis of the systematic of crystallographic data in the Cu- Lanthanide systems.

The aim of the present work, based on first-principles calculations, is to investigate the relative stabilities of the different compounds involved in the Cu-Lu and Cu-Pm systems, and predicting a stable structure for the Cu<sub>7</sub>X<sub>2</sub> ( $\text{X}=\text{Lu, Pm}$ ) compound. Having our calculations performed at 0 K, we will be mainly focusing on the determination of the ground state line of these systems.

## 2. COMPUTATIONAL DETAILS

We employed for the ground state energy the full potential linearized augmented plane wave [FP-LAPW] based on density functional theory (DFT) [7], as implemented in WIEN2K code [8, 9]. For structural and elastic properties, the exchange correlation potential was calculated using the generalized gradient approximation (GGA) in the form proposed by Perdew et al. [10]. In order to achieve energy eigenvalues convergence, the wave functions in the interstitial region were expanded in plane waves with a cut off of  $K_{\max} = 9/R_{\text{mt}}$ , where  $R_{\text{mt}}$  denotes the smallest atomic sphere radius and  $K_{\max}$  gives the magnitude of the largest k-vector in the plane wave expansion. The k-point meshes for Brillouin zone sampling were constructed using the MonkhorstPack scheme [11]; the (12x12x12) k-points mesh was used for all calculations. The structures of our studied compounds are optimized by calculating the total energy as a function of volume. The results are fitted according to the Murnaghan equation of state [12] to obtain the ground-state properties given by

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (1)$$

where  $E(V)$  is the internal energy,  $V_0$  and  $E_0$  are the equilibrium volume and energy, at zero pressure,  $V$  is the deformed volume,  $B_0$  is the bulk modulus, and  $B'$  is the derivative of the bulk modulus.

The enthalpy of formation is obtained by calculating the difference between the energy of the compound and the energy of its constituents according to the following equation:

$$\Delta H_f(Cu_aX_b) = E_{tot}(Cu_aX_b) - [aE_{Cu} + bE_X] \quad (2)$$

where  $\Delta H_f(Cu_aX_b)$  is the enthalpy of formation of the compound  $Cu_aX_b$ .  $E_{tot}(Cu_aX_b)$ ,  $E_{Cu}$  and  $E_X$  are the ground state energies.

The elastic properties define how a material under stress deforms and then recover and return to its original shape after stress ceases. We used the calculation of the elastic stiffness constant  $C_{ij}$  to check the mechanical stability of the  $Cu_7X_2$  compounds. The strain–stress method [13] are used, in which the relaxed unit cell under hydrostatic stress tensor was linearly deformed, then the stress tensor was calculated self-consistently after relaxing forces.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1 Pure elements: Cu, Lu and Pm

We have evaluated the energies of the pure elements Cu, Lu and Pm in their observed structures at room temperature. The calculated lattice constants are summarized in table 1. We compared our results with the experimental data [14-16] and those obtained by the VASP code [17]. A good agreement has been obtained with the available results from literature.

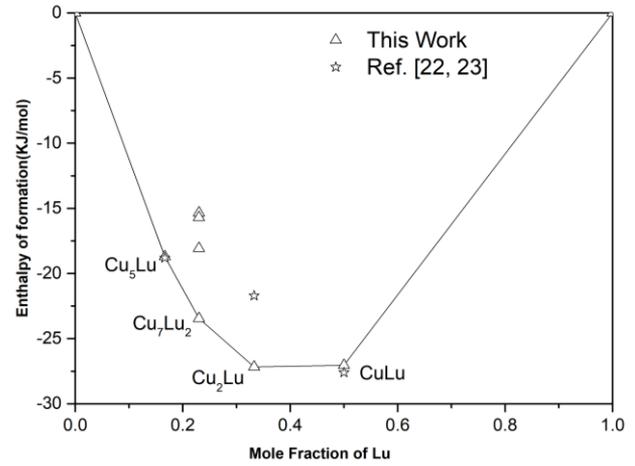
The promethium Pm has two structures,  $\alpha$  (hexagonal) and a  $\beta$  (cubic). Our calculation of the ground state energy indicate that the hexagonal form is the most stable one that's why we used it to calculate the enthalpy of formation

#### 3.2 Cu-Lu system

Only three compounds in the Cu-Lu systems are known: CuLu,  $Cu_2Lu$  and  $Cu_5Lu$ . Subramanian and Laughlin [18] have estimated phase diagram by systematic considerations of binary Cu-rare-earth systems and knowing the stoichiometry of some intermediate phases. Two intermetallics  $Cu_9Lu_2$  and  $Cu_7Lu_2$  were assumed to exist, for

analogous phases are present in the Cu-RE (RE = Gd, Dy and Er) systems.

Iandelli and Palenzona [19] reported the cubic  $AuBe_5$ -type structure for  $Cu_5Lu$ . Storm and Benson [20] reported the formation of  $Cu_2Lu$  with the orthorhombic  $CeCu_2$ -type structure, and Dwight [21] reported the cubic CsCl-type structure for CuLu compound.



**Figure 1.** Enthalpies of formation of Cu-Lu intermetallics

By minimizing the total energies, we obtained the equilibrium lattice constants of these compounds, and the results are summarized in table 2. The experimental results are reasonably reproduced with differences less than 1%. Calculated enthalpies of formation are presented in table 3 and figure 1 compared with the experimental data [22, 23], where a good agreement is obtained with the experimental uncertainties.

The existence of the intermetallic  $Cu_7Lu_2$  and  $Cu_9Lu_2$  has not confirmed in any work. There is no structural data of these compounds. To calculate the enthalpy of formation of this supposed compound, and since there are no structural data in literature, we tried out several structures. We have found six crystal structures for the  $A_7B_2$  compound and two crystal structures for the  $A_9B_2$ . The calculated enthalpies of formation of the  $Cu_9Lu_2$  compound in the two structures studied ( $Pd_9Si_2$  type, space group  $Pnma$  and  $Al_9Co_2$  type, space group  $P12_1/c1$ ) performed a positive enthalpy, which mean that it is not a ground state for both tested.

**Table 1.** Calculated lattice parameters and bulk modulus of the pure elements Cu, Lu and Pm

element	Pearson Symbol	Space group	Lattices Parameters (nm)			$B_0$ (GPa) (This Work)	
				This Work	VASP <sup>(a)</sup>		Exp.
Cu	cF4	$Fm-3m$	a	0.363	0.362	0.363 <sup>(b)</sup>	139.37
			b	0.349	0.351	0.350 <sup>(c)</sup>	
Lu	hP2	$P63/mmc$	b	0.349	0.351	0.350	47.11
			c	0.552	0.547	0.556	
			a	0.314	0.367	0.365 <sup>(d)</sup>	
$\alpha$ Pm	hP4	$P63/mmc$	b	0.314	0.367	0.365	36.33
			c	1.011	1.606	1.165	
			a	0.314	0.367	0.365	

(a) Ref. [17]

(b) Ref. [14]

(c) Ref. [15]

(d) Ref. [16]

**Table 2.** Calculated and experimental lattice parameters and bulk modulus of Cu-Lu intermetallics

Phases	Pearson Symbol	Space group	Lattice Parameters (nm)			B <sub>0</sub> (GPa) This work
				This work	Exp.	
Cu <sub>5</sub> Lu	cF24	$F\bar{4}3m$	a	0.7003	0.6970 <sup>(a)</sup>	115.14
			b	0.429	0.424 <sup>(b)</sup>	
Cu <sub>2</sub> Lu	oI12	$Imma$	b	0.666	0.663	93.20
			c	0.726	0.722	
CuLu	cP2	$Pm\bar{3}m$	a	0.340	0.339 <sup>(c)</sup>	78.09

(a) Ref. [19]

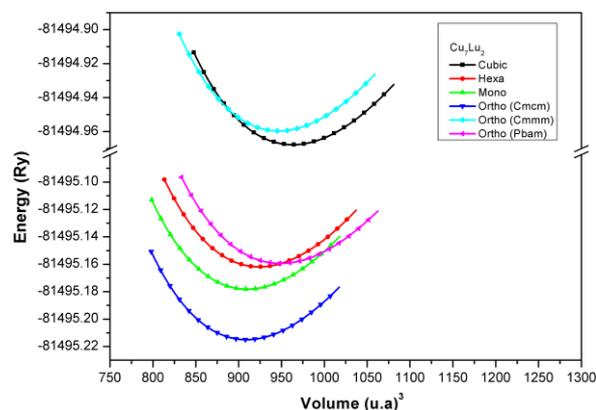
(b) Ref. [20]

(c) Ref. [21]

**Table 3.** Enthalpies of formation of Cu-Lu intermetallics (kJ/mol)

Compound	This Work	Exp. [22, 23]
Cu <sub>5</sub> Lu	-18.70	-18.8±1.9
Cu <sub>2</sub> Lu	-27.18	-21.7±5.3
CuLu	-27.04	-27.6±2.3

For the compound Cu<sub>7</sub>Lu<sub>2</sub>, we calculated the equations of state of the six proposed structures (Figure 2). As we can see the orthorhombic structure (space group Cmcm) is the stable phase. Lattice parameters and enthalpies of formation are listed in table 4. The lower enthalpy is obtained with orthorhombic structure. The results show that the enthalpy of formation of this structure breaks the convex hull (Figure 1). The different crystalline structures proposed for the Cu<sub>7</sub>Lu<sub>2</sub> are shown in figure 3.

**Figure 2.** Calculated total energies as a function of volume of the suspected structures for the Cu<sub>7</sub>Lu<sub>2</sub> compound**Table 4.** Enthalpies of formation and bulk modulus of Cu<sub>7</sub>Lu<sub>2</sub> in different suspected structures

Prototype	Pearson Symbol	Space group	Lattice Parameters (nm)	H <sup>for</sup> (kJ/mol)	B <sub>0</sub> (GPa)	
Al <sub>7</sub> Th <sub>2</sub>	oP18	$Pbam$	a	0.534	-15.33	101.89
			b	1.044		
			c	0.503		
Ni <sub>7</sub> Zr <sub>2</sub>	mC36	$C2/m$	a	0.492	-18.07	108.49
			b	0.862		
			c	1.276		
Ag <sub>7</sub> Yb <sub>2</sub>	oS36	$Cmcm$	a	0.853	-23.45	107.60
			b	0.497		
			c	1.267		
Ge <sub>2</sub> Li <sub>7</sub>	oC36	$Cmmm$	a	0.921	+13.80	90.97
			b	1.316		
			c	0.461		
Sb <sub>2</sub> Tl <sub>7</sub>	cI54	$Im\bar{3}m$	a	0.950	+12.63	89.65
Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	hP36	$P6_3/mmc$	a	0.503	-15.69	109.24
			c	2.497		

To verify the mechanical stability of this compound, we calculated its elastic stiffness constants and bulk modulus B<sub>H</sub> (Table 5), and we checked them with all stability conditions for orthorhombic structures given by Wu et al. [24]:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} > 0, \quad C_{22} > 0, \quad C_{33} > 0, \\ C_{44} > 0, \quad C_{55} > 0, \quad C_{66} > 0 \\ [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0 \\ (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0 \\ (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 \\ (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 \end{array} \right. \quad (3)$$

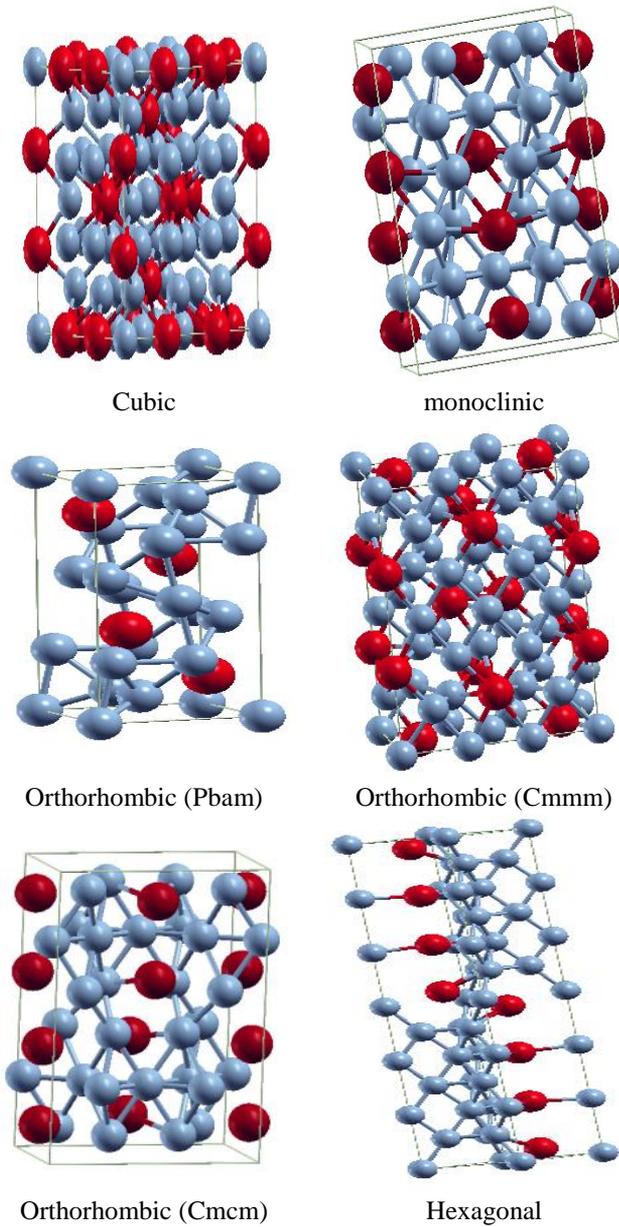
B<sub>H</sub> is the bulk modulus given according to the Hill approximation [13] as:

$$B_H = \frac{1}{2}(B_{\text{Reuss}} + B_{\text{Voigt}}) \quad (4)$$

where B<sub>Reuss</sub> and B<sub>Voigt</sub> are the bulk modulus given by Reuss [25] and Voigt [26] approximations respectively.

The obtained values satisfy all this stability conditions, which confirm its mechanical orthorhombic structure stability, and the bulk modulus B<sub>H</sub> is in good agreement with the one calculated by the Murnaghan equation.

To the best of our knowledge, there are no experimental and other theoretical data in literature for the elastic constants (C<sub>ij</sub>) and bulk modulus of this compound for comparison, so we consider the present results as prediction study which still awaits an experimental confirmation.



**Figure 3.** Schematic representation of the six proposed structures for the  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  compound

**Table 5.** Elastic stiffness constants and bulk modulus of the  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  and  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$  compound

	$\text{Cu}_7\text{Lu}_2$	$\text{Cu}_7\text{Pm}_2$
$C_{11}$	187.85	164.04
$C_{12}$	78.02	52.54
$C_{13}$	68.40	49.71
$C_{22}$	177.23	142.24
$C_{23}$	76.59	42.91
$C_{33}$	174.17	117.15
$C_{44}$	42.84	30.69
$C_{55}$	37.24	46.28
$C_{66}$	49.76	46.95
$B_H$	109.40	78.32
$B_0^{Murn}$	107.60	92.61

### 3.3 Cu-Pm system

This system has not been studied experimentally till now. By comparison with other Cu-rare-earth systems and interpolating the data which could be expected for the Cu-Pm system, Subramanian and Laughlin [1] have proposed a phase diagram with six compounds:  $\text{Cu}_6\text{Pm}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Pm}$ ,  $\text{Cu}_4\text{Pm}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Pm}$ ,  $\text{CuPm}$  and  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$ .

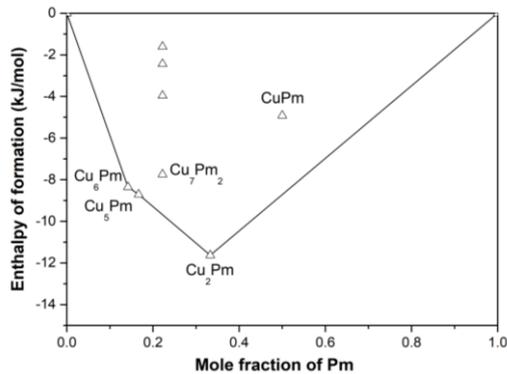
Lattice parameters for these intermetallics, except  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$ , were estimated by Subramanian and Laughlin [1] on the basis of the systematic of crystallographic data in the Cu lanthanide systems. We have not found any information for the  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$  compound.

Lattice parameters and enthalpies of formation of the five known compounds obtained from first principles calculations, are reported in table 6 and figure 4. As we can see the  $\text{Cu}_4\text{Pm}$  has a positive enthalpy of formation, so it's impossible to form this compound. While for the compound  $\text{CuPm}$  which is not in the ground state, it is at least no stable at 0 K.

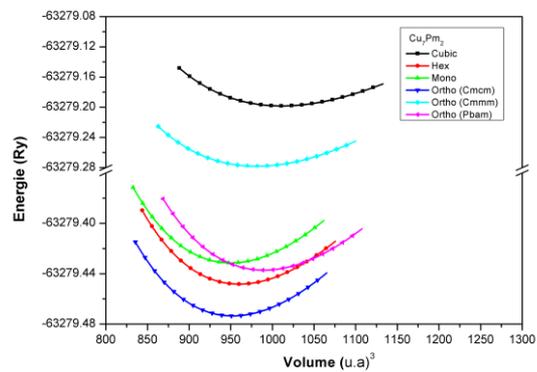
For the  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$ , since we have not found any information concerning its structure, six crystal structures for the  $\text{A}_7\text{B}_2$  compound like the  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  intermetallics are calculated. The equations of state of the six structures are shown in figure 5, lattice parameters and enthalpies of formation are presented in table 7. The lower enthalpy is obtained with orthorhombic structure (space group Cmcm). The results show that even with this structure the calculated enthalpy of formation does not break the convex hull (Figure 4).

**Table 6.** Lattice parameters, enthalpies of formation and bulk modulus of Cu-Pm intermetallics

Phases	Pearson Symbol	Space group	Lattice Parameters (nm)		$H^{\text{for}}$ (KJ/mol)	$B_0$ (GPa)	
			This work	Estim. [1]			
$\text{Cu}_6\text{Pm}$	oP28	$Pnma$	a	0.804	0.807	8.35	103.30
			b	0.506	0.505		
			c	1.007	1.008		
$\text{Cu}_5\text{Pm}$	hP6	$P6/mmm$	a	0.510	0.509	-8.70	100.89
			c	0.407	0.410		
$\text{Cu}_4\text{Pm}$	oP20	$Pnma$	a	0.485		+13.09	85.68
			b	0.470			
			c	1.386			
$\text{Cu}_2\text{Pm}$	oI12	$Imma$	a	0.432	0.437	-11.63	72.99
			b	0.689	0.696		
			c	0.729	0.704		
$\text{CuPm}$	oP8	$Pnma$	a	0.715	0.722	-4.92	50.21
			b	0.450	0.454		
			c	0.548	0.553		



**Figure 4.** Enthalpies of formation of Cu-Pm intermetallics



**Figure 5.** Calculated total energies as a function of volume of the suspected structures for the  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$

**Table 7.** Lattice parameters, enthalpies of formation and bulk modulus of  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$  in different suspected structures

Prototype	Pearson Symbol	Space group	Lattice Parameters (nm)	$H^{\text{for}}$ (KJ/mol)	$B_0$ (GPa)
$\text{Al}_7\text{Th}_2$	oP18	<i>Pbam</i>	a 0.5417 b 1.0587 c 0.5100	-2.44	85.77
$\text{Ni}_7\text{Zr}_2$	mC36	<i>C2/m</i>	a 0.4992 b 0.8750 c 1.2956	-1.60	93.15
$\text{Ag}_7\text{Yb}_2$	hP18	<i>Cmcm</i>	a 0.8663 b 0.5049 c 1.2863	-7.74	92.61
$\text{Ge}_2\text{Li}_7$	oC36	<i>Cmmm</i>	a 0.9326 b 1.3334 c 0.4673	+20.75	84.21
$\text{Sb}_2\text{Tl}_7$	cI54	<i>Im-3m</i>	a 0.9646	+32.41	74.17
$\text{Ce}_2\text{Ni}_7$	hP36	<i>P 63/mm c</i>	a 0.5094 c 2.5281	-3.9618	91.22

We have also calculated the elastic stiffness constants for this structure (Table 5). The obtained values satisfy all stability conditions (Eq. 3). So the stability of this compound at finite temperature may be explained by entropic effects that are related to vibrational state.

#### 4. CONCLUSIONS

Through first-principles local density functional calculations, we have investigated the ground state line of the Cu-Lu and Cu-Pm systems. We have calculated the enthalpies of formation of eight compounds which their structure are known, and three suspect intermetallics ( $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$ ,  $\text{Cu}_9\text{Lu}_2$  and  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$ ). The established ground state shows that: (i) the compounds  $\text{CuLu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Lu}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Lu}$  and  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$  are ground state; (ii) the  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$  is not stable at 0K but may be stable at finite temperature since its mechanically stable in the orthorhombic (*Cmcm*) structure; (iii) the compounds  $\text{Cu}_9\text{Lu}_2$ ,  $\text{Cu}_4\text{Pm}$  and  $\text{CuPm}$  are not stable at 0 K. The current results suggest that further experimental investigation is needed for the Cu-Lu and Cu-Pm systems

#### REFERENCES

[1] Subramanian PR, Laughlin D. (1988). The Cu-Pm

(copper-promethium) system. Bulletin of Alloy Phase Diagrams 9: 369-373.  
 [2] Subramanian PR, Laughlin D. (1988). The copper-rare earth systems. Bulletin of Alloy Phase Diagrams 9: 316-321.  
 [3] Zhou H, Tang C, Tong M, Gu Z, Yao Q, Rao G. (2012). Experimental investigation of the Ce-Cu phase diagram. Journal of Alloys and Compounds 511(1): 262-267. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.09.054>  
 [4] Shilkin S, Volka L, Fokin V. (1994). Interaction of intermetallic compounds of the composition. Russian Journal of Inorganic Chemistry 39: 183-186.  
 [5] Trump R, Thierfeldt S, Loewenhaupt M, Chattopadhyay T. (1991). Magnetic structure of the Kondo lattice compound  $\text{CeCu}_2$ . Journal of Applied Physics 69: 4699-4701. <http://dx.doi.org/10.1063/1.348277>  
 [6] Kim S, Buyers W, Lin H, Bauer E. (1991). Structure of the heavy electron compounds  $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Al}_{1-x})_5$  and  $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Ga}_{1-x})_5$ ,  $[0.6 \leq x \leq 0.8]$ . Zeitschrift für Physik B Condensed Matter 84: 201-203. <https://doi.org/10.1007/BF01313537>  
 [7] Hohenberg P, Kohn W. (1964). Inhomogeneous electron gas. Physical Review 136: B864-B871. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>  
 [8] Blaha P, Schwarz K, Madsen KHG, Kvasnicka D, Luitz J. (2012). WIEN2k an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties.

- Vienna/Austria, Vienna University of Technology.
- [9] Schwarz K, Blaha P. (2003). Solid state calculations using WIEN2k. *Computational Materials Science* 28: 259-273. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0256\(03\)00112-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0256(03)00112-5)
- [10] Perdew JP, Burke K, Wang Y. (1996). Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review B* 54: 16533-16539. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16533>
- [11] Monkhorst HJ, Pack JD. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B* 13: 5188-5192. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- [12] Murnaghan FD. (1944). A modern presentation of quaternions. *Proceedings of the Royal Irish Academy Section A: Mathematical and Physical Sciences* 50: 104-112.
- [13] Hill R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society Section A* 65(5): 349-354. <http://dx.doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>
- [14] Demchyna R, Chykhrij S, Kuz'ma YB. (2002). Y-Cu-P system. *Journal of Alloys and Compounds* 345: 170-174. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00432-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00432-2)
- [15] Daou J, Bonnet J. (1974). A new behaviour of the interstitial element H or D in solution in rare-earth metal. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 35: 59-65. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(74\)90011-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(74)90011-0)
- [16] Beaudry B, Gschneidner K. (1978). Preparation and basic properties of the rare earth metals. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* 1: 173-232.
- [17] Wang Y, Curtarolo S, Jiang C, Arroyave R, Wang T, Ceder G, et al. (2004). Ab initio lattice stability in comparison with CALPHAD lattice stability. *Calphad* 28: 79-90. <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2004.05.002>
- [18] Subramanian PR, Laughlin D. (1988). The Cu-Lu (copper-lutetium) system. *Bulletin of AlloyPhase Diagrams* 9: 358-418.
- [19] Iandelli A, Palenzona A. (1971). The ytterbium-copper system. *Journal of the Less Common Metals* 25: 333-335.
- [20] Storm A, Benson K. (1963). Lanthanide-copper intermetallic compounds having the CeCu<sub>2</sub> and AlB<sub>2</sub> structure. *Acta Crystallographica* 16: 701-702. <https://doi.org/10.1107/S0365110X6300181X>
- [21] Dwight A. (1959). CsCl-type equiatomic phases in binary alloys of transition elements. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 215: 283-286.
- [22] Fitzner K, Kleppa O. (1997). Thermochemistry of binary alloys of transition metals: The systems Me-Gd, Me-Ho, and Me-Lu (Me= Cu, Ag, and Au). *Metallurgical and Materials Transactions A* 28: 187-190. <https://doi.org/10.1007/s11661-997-0094-6>
- [23] Meschel S, Kleppa O. (2005). Thermochemistry of some binary alloys of copper with the lanthanide metals by high-temperature direct synthesis calorimetry. *Journal of Alloys and Compounds* 388: 91-97. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.062>
- [24] Wu ZJ, Zhao EJ, Xiang HP, Hao XF, Liu XJ, Meng J. (2007). Crystal structures and elastic properties of superhard IrN<sub>2</sub> and IrN<sub>3</sub> from first principles. *Physical Review B* 76: 054115. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.054115>
- [25] Reuss A. (1929). Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals. *Z Angew Math Mech* 9: 49-58.
- [26] Voigt W. (1928). *Lehrbuch der kristallphysik (mit ausschluss der kristalloptik)*. Edited by bg Teubner and Jw Edwards, Leipzig Berlin. Ann Arbor, Mich.

## NOMENCLATURE

$V_0$	equilibrium volume
$E_0$	internal energy
$E_{\text{tot}}$	Total energy
$B_0$	bulk modulus
$B'$	derivative of the bulk modulus
$\Delta H^f$	enthalpy of formation of the compound
$C_{ij}$	Elastic stiffness constants

# THERMODYNAMIC ASSESSMENT OF THE CU-SR SYSTEM SUPPORTED BY AB-INITIO CALCULATIONS

<sup>1</sup>YASSINE DJABALLAH, <sup>2</sup>NAWEL DJENANE, <sup>3</sup>AISSA BELGACEM-BOUZIDA

<sup>1,2,3</sup>Laboratory of Physical and chemical study of materials (LEPCM) Physics Department, Faculty of Science, University of Batna, Algeria

E-mail: <sup>1</sup>ydjaballah@yahoo.fr, <sup>2</sup>ndjenane@yahoo.fr, <sup>3</sup>bouzida.aissa@yahoo.fr

**Abstract-** Thermodynamic modeling of the Cu-Sr system was carried out via a hybrid approach of CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) and ab-initio calculations. The enthalpies of formation of  $\text{Cu}_5\text{Sr}$  and Cu-Sr are computed via ab-initio calculations by using the Wien2k code. The CALPHAD assessment of Cu-Sr system was then performed by considering both the ab-initio computed enthalpies of formation and the experimental phase equilibrium data. The liquid phase was modeled with Redlich-Kister polynomial and the two intermetallics compounds were described as stoichiometric compounds. A consistent thermodynamic data set and phase diagrams for the Cu-Sr system are obtained.

**Index Terms-** CALPHAD; ab-initio calculations; Cu-Sr system; phase diagram.

## I. INTRODUCTION

The alloy systems or intermetallic compounds composed of copper and alkaline-earth metals have attracted much attention for the theoretical study of the solid state and for many industrial purposes, particularly in the high temperature superconducting field.

The CALPHAD method, which is a powerful tool to cut down on cost and time during development of materials [1], effectively provides a clear guideline for materials design. In order to design high-performance alloys with rare earth elements, it is important to develop a thermodynamic database including alkaline-earth elements alloys.

In this work, the available experimental data of the Cu-Sr system are critically assessed and used to evaluate the model parameters defining the Gibbs energies of the phases in the system. To supplement the experimental information, ab-initio calculations of the formation enthalpies of the intermetallics compounds in this binary system are also included.

## II. EXPERIMENTAL DATA

The experimental information on the Sr-Cu system is very limited. The phase diagram has been studied by Bruzzone [2] using thermal analysis and X-Ray diffraction (Fig. 1). Two intermediate phases are reported,  $\text{Cu}_5\text{Sr}$  and CuSr. There are two peritectic transformation at 1118 K and 859 K associated with the decomposition of the  $\text{Cu}_5\text{Sr}$  and CuSr phases, an eutectic transformation at 780 K and a polymorphic transformation  $\alpha\text{Sr} \leftrightarrow \beta\text{Sr}$  at about 828 K. No solubility data on the solid phases are available. The crystal structure of  $\text{Cu}_5\text{Sr}$  has been identified to be isotopic with  $\text{CaCu}_5$  while CuSr has a hexagonal structure which is isotopic with BaCu [2; 3] (Table 1).

The enthalpy of mixing in the liquid at 1373 K has been measured by Mikhailovskaya and Sudavtsova [4] in an isoperbolic calorimeter.

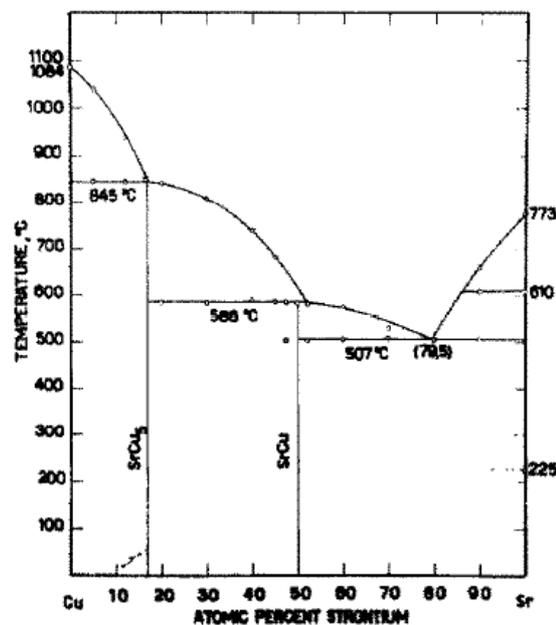


Fig. 1. Phase diagram of the Cu-Sr system from Ref. [2].

Chakrabati and Laughlin [5] calculated the Cu-Sr system based on the phase boundary of Bruzzone [2] but without any thermodynamic data and gives a predicted phase diagram. In 1996 Risold et al. [6] reassessed this system by taking into account the thermodynamic data measured by Mikhailovskaya and Sudavtsova on the liquid phase. Because the enthalpies of formation of the  $\text{Cu}_5\text{Sr}$  and Cu-Sr compounds are not determined experimentally or theoretically, the two assessments remains incomplete especially in the assessment of Risold et al. [6] were the entropies of formation of the two intermediate phases are are taken equal to zero

So in order to obtain a complete thermodynamic description of the Cu-Sr system a reassessment is necessary taking into account the ab-initio calculation of the enthalpies of formation of  $\text{Cu}_5\text{Sr}$  and Cu-Sr compounds.

**TABLE 1: CRYSTAL STRUCTURES DATA OF THE CU-SR SYSTEM.**

Phase	Pearson symbol and Space group	Lattice parameters (nm)			Ref.
Cu	<i>cF4</i> ( <i>F3-3m</i> )	0.3616	0.3616	0.3616	[7]
		0.3629	0.3629	0.3629	This work
		0.5261	0.5261	0.4058	[2]
Cu <sub>5</sub> Sr	<i>Hp6</i> ( <i>P6/mmm</i> )	0.5263	0.5263	0.4047	[3]
		0.5271	0.5271	0.4053	This work
CuSr	<i>Hp8</i> ( <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i> )	0.4346	0.4346	1.5566	[2]
		0.4357	0.4357	1.5437	This work
αSr	<i>cF4</i> ( <i>F3-3m</i> )	0.608	0.608	0.608	[7]
		0,6036	0,6036	0,6036	This work

### III. MODELING

#### A. Ab-initio calculation

During the last decade, the ab-initio methodology for calculating total energies of solids has become increasingly sophisticated, where the relative lattice stability between some different crystal structures and the formation energy of a compound can be evaluated at 0 K [8]. In this work, ab-initio calculations based on density functional theory (DFT) [9] were performed by using WIEN2k package [10] to get the energy of formation for the Cu-Sr compounds.

The PAW method is almost as fast as the usual Ultra Soft Pseudo Potential (US-PP) method [11-13], and gives very close energies to the best full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) calculations [8]. All-electron DFT calculations using the FP-LAPW method are considered to give the most accurate results apart from the errors associated with the exchange-correlation functional, but they are computationally intensive.

WIEN2k calculations are based on the Full Potential (Linear) Augmented Plane Wave Plus local orbitals (FP-(L)APW+lo) [14] method. The GGA-PBE [15] was employed for the exchange and correlation potential. Muffin-tin radii of 2.1 and 2.3 a.u were assumed for Cu, and Sr, respectively. The value of RK<sub>max</sub> was fixed at 9.0, which almost corresponds to the 15.05 Ry (204.67 eV) cutoff energy. The modified tetrahedron method [14; 16] was adopted for the k-space integration. The convergence of total energy was carefully checked by 0.001 mRy/(formula unit).

The total energy of the intermetallic compounds (Cu<sub>5</sub>Sr and CuSr) and the pure elements (Cu, and Sr) was calculated as a function of volume, and was fitted to the second order Birch-Murnaghan [17] state equation. An energy convergence criterion of 10<sup>-4</sup> Ry

for electronic structure self-consistency was used in all calculations.

The energy of formation at 0 K (which also corresponds to the enthalpy of formation) for the compounds (Cu<sub>5</sub>Sr and Cu-Sr) is obtained by the equation:

$$\Delta E(\text{Cu}_x\text{Sr}_y) = E(\text{Cu}_x\text{Sr}_y) - xE(\text{Cu}) - yE(\text{Sr}). \quad (1)$$

Where E(Cu<sub>x</sub>Sr<sub>y</sub>), E(Cu) and E(Sr) are the total energy for Cu<sub>x</sub>Sr<sub>y</sub>, pure FCC\_A1 (Cu), and pure BCC\_A2 (Sr) at 0 K, respectively.

#### B. Thermodynamic models

Pure elements: The Gibbs energy functions  ${}^0G_i^\varphi = G_i^\varphi - H_i^{\text{SER}}(298.15\text{K})$  or the Cu and Sr elements in the phase  $\varphi$  are expressed by the following equation:

$${}^0G_i^\varphi = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + gT^7 + hT^{-9} \quad (2)$$

Where  $H_i^{\text{SER}}(298.15\text{K})$  is the molar enthalpy of the element i at 298.15 K in its standard element reference (SER) state.  ${}^0G_i^\varphi$  and  $G_i^\varphi$  are the absolute and the relative Gibbs energy of the element i in the  $\varphi$  state, and T is the absolute temperature. In the present modeling, the Gibbs energies for pure elements were taken from the compilation by Dinsdale [18].

Intermetallic compounds: The intermetallic compounds in the Cu-Sr systems present no solubility range according to the available experimental data. Thus, they have been treated as stoichiometric compounds:

The Gibbs energy of the Cu<sub>p</sub>Sr<sub>q</sub> intermediate phases, can be expressed as:

$$G^{\text{Cu}_p\text{Sr}_q} = \Delta H_f^{\text{Cu}_p\text{Sr}_q} - T\Delta S_f^{\text{Cu}_p\text{Sr}_q} \quad (3)$$

The enthalpy and entropy of formation ( $\Delta H_f^{\text{Cu}_p\text{Sr}_q}$  and  $\Delta S_f^{\text{Cu}_p\text{Sr}_q}$ ) of the Cu<sub>p</sub>Sr<sub>q</sub> phase were considered as temperature independent optimizing parameters.

Solution phase: The liquid phase was modeled as substitutional solutions and the Gibbs energy is described by the following formalism:

$$G^\varphi = \sum_i x_i {}^0G_i^\varphi + G^{\text{ide}} + G^{\text{exc}} \quad (4)$$

where  $x_i$  is the molar fraction of the component i in the  $\varphi$  phase (i=Cu or Sr),  ${}^0G_i^\varphi$  is the molar Gibbs energy of pure component in the  $\varphi$  phase, which are taken from the compilation of Dinsdale [18]. The terms  $G^{\text{ide}}$  and  $G^{\text{exc}}$  stand for the molar Gibbs energy of ideal and excess mixing.

The ideal Gibbs energy  $G^{\text{ide}}$  can be calculated according the theoretical relationship

$$G^{\text{ide}} = RT[x_{\text{Cu}} \ln(x_{\text{Cu}}) + x_{\text{Sr}} \ln(x_{\text{Sr}})] \quad (5)$$

Where R is the gas constant,  $x_{\text{Cu}}$  and  $x_{\text{Sr}}$  are the mole fraction of elements Cu and Sr respectively.

Whereas the excess term  $G^{\text{exc}}$  can be expressed as an empirical Redlich Kister polynomial [19]:

$$G^{exc} = x_{Cu} x_{Sr} \sum_{v=0}^n {}^v L_{Cu;Sr}^{Liq} (x_{Cu} - x_{Sr})^v \quad (6)$$

Where  ${}^v L_{Cu;Sr}^{Liq}$  is the  $v$  interaction parameters expressed as  ${}^v L_{Cu;Sr}^{Liq} = A_v + TB_v$  and  $A_v$  and  $B_v$  are model parameters to be evaluated.

### C. Assessment procedure

Most of the experimental data mentioned above were used in the thermodynamic evaluation. The optimization was carried out by using our computer program [20; 21]. Each piece of the selected information was given a certain weight by personal judgment, and changed by trial and error during the assessment, until most of the selected experimental information was reproduced within the expected uncertainty limits. All the parameters were evaluated together to give the best description of the system.

## RESULTS AND DISCUSSION

Lattice parameters for Cu,  $\alpha$ Sr, Cu<sub>5</sub>Sr and Cu Sr, obtained from ab-initio calculations, are reported in table 1. The calculated lattice parameters are in good agreement with experimental data, with a maximum difference of about 1%. Table 2 lists the optimized thermodynamic parameters of each phase in the Cu-Sr system.

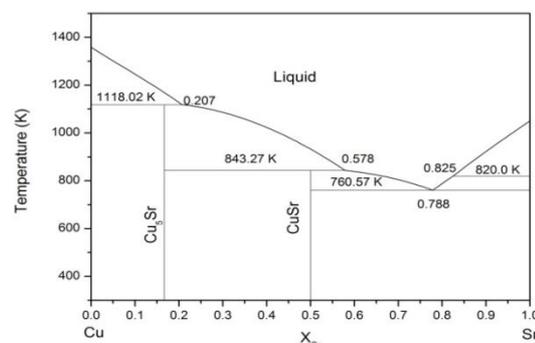
Figure 2 shows the calculated Cu-Sr phase diagram, and compared with the experimental data of Bruzzone [2], predicted by Chakrabati and Laughlin [5] and optimized by Risold et al. [6] in figure 3. A satisfactory agreement is noted between our result and the experimental. Comparison of the calculated invariant reactions with the experimental, predicted and optimized ones in this system is listed in table 3. All reactions are reproduced with experiment uncertainties. Table 4 and figure 4 shows the evaluated enthalpies of formation of the Cu-Sr intermetallics by Calphad method together with the predicted data obtained by the Chakrabati and Laughlin [5], optimized by Risold et al. [6], as well as the calculated values determined by ab-initio calculations.

**TABLE 2: THE OPTIMIZED PARAMETERS OF CU-SR SYSTEM.**

Phases	Thermodynamic parameters
Liquid	${}^0 L_{Cu;Sr}^{Liq} = -19400 + 14.47 * T$
	${}^1 L_{Cu;Sr}^{Liq} = -7609 + 6.6532 * T$
Cu <sub>5</sub> Sr	$\Delta G^{Cu5Sr} = -6964 + 3.646 * T$
CuSr	$\Delta G^{CuSr} = -10490 + 8.060 * T$

**TABLE 3: THE INVARIANT REACTIONS IN THE CU-SR SYSTEM**

Reaction	Type of reaction	T (K)	X <sub>Sr</sub>	X <sub>Sr</sub>	Ref.
L+Cu $\leftrightarrow$ Cu <sub>5</sub> Sr	Peritectic	1118	-	0	0.177 [2]
		1118	0.173	0	0.177 [5]
		1118	0.209	0	0.177 [6]
		1118.02	0.207	0	0.177 This work
L+Cu <sub>5</sub> Sr $\leftrightarrow$ CuSr	Peritectic	859	-	0.177	0.5 [2]
		859	0.52	0.177	0.5 [5]
		859	0.573	0.177	0.5 [6]
		843.28	0.578	0.177	0.5 This work
L $\leftrightarrow$ CuSr+ $\alpha$ Sr	Eutectic	780	0.795	0.5	1 [2]
		780	0.795	0.5	1 [5]
		779	0.754	0.5	1 [6]
		760.57	0.788	0.5	1 This work
$\alpha$ Sr $\leftrightarrow$ $\beta$ Sr	allotropic	883	-	1	1 [2]
		$\approx$ 823	$\approx$ 0.83	1	1 [5]
		820	0.825	1	1 This work



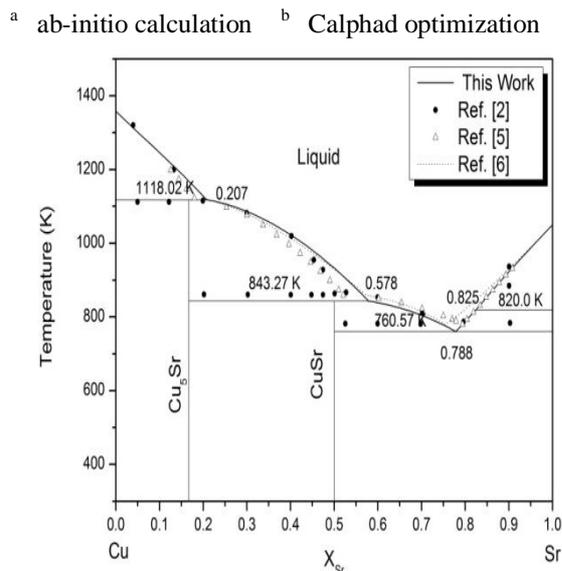
**Fig. 2. Calculated phase diagram of the Cu-Sr system.**

As we can see that the convex hull for compounds is stable. The optimized enthalpies of formation agree well with ab-initio results.

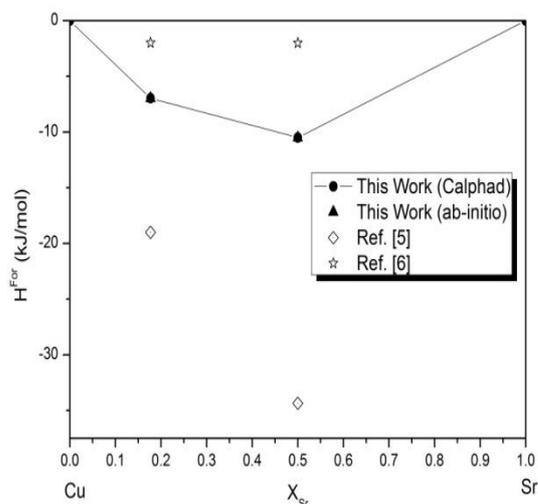
The enthalpy and the Gibbs energy of mixing of liquid phase calculated at 1373 K are shown in figures 5 and 6 and compared with results of Risold et al. [6]. The two calculated Gibbs energy are in agreement, while the mixing enthalpies are different. This discrepancy is due to the difference in the enthalpy of formation of compounds calculated in this work and optimized Risold et al. [6].

**TABLE 4: ENTHALPIES OF FORMATION OF THE INTERMETALLIC COMPOUNDS IN THE CU-SR SYSTEM.**

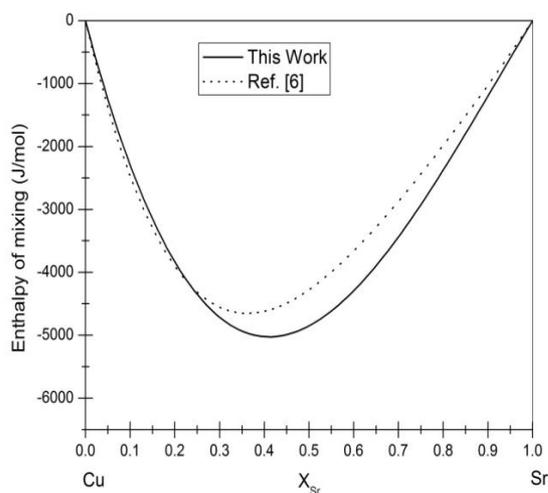
Phase	$\Delta H^{for}$ (J/mol)	Ref.
Cu <sub>5</sub> Sr	-18995	[5]
	-1983	[6]
	-6964	This Work <sup>a</sup>
Cu-Sr	-6927	This Work <sup>b</sup>
	-34350	[5]
	-1997	[6]
Cu-Sr	-10490	This Work <sup>a</sup>
	-10504	This Work <sup>b</sup>



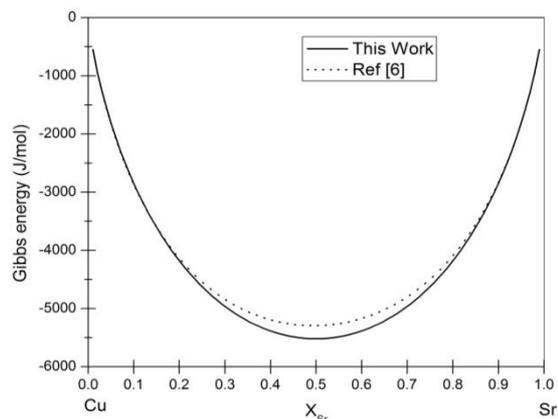
**Fig. 3.** Calculated phase diagram of the Cu-Sr system compared with the literatures data.



**Fig. 4.** Enthalpies of formation of intermetallic phases in the Cu-Sr system.



**Fig. 5.** Enthalpy of the liquid phase in the Cu-Sr system.



**Fig. 6.** Gibbs energy of the liquid phase in the Cu-Sr system.

## CONCLUSION

Thermodynamic data of strontium alloys are very limited following the high reactivity of the strontium which makes the experimental investigations of these systems very difficult. Ab-initio calculation has allowed us to obtain the enthalpies of formation of  $\text{Cu}_5\text{Sr}$  and  $\text{Cu-Sr}$  compounds. These enthalpies are used in the Thermodynamic assessment of the Cu-Sr system. A consistent set of thermodynamic parameters has been derived, and calculated phase diagram was compared with the experimental data. A good agreement between the calculated results and experimental data was obtained.

## REFERENCES

- [1] L. Kaufman, H. Bernstein. Computer Calculation of Phase Diagram. Academic Press, New York 1970.
- [2] G. Bruzzone. "The binary systems calcium-copper, strontium-copper and barium-copper", Journal of the Less Common Metals, vol. 25, pp. 361-366. 1971.
- [3] G. Snyder, G. J. Jeffrey, A. Simon. "Crystal Structure of Copper Strontium (5/1),  $\text{Cu}_5\text{Sr}$ ", Z. Kristallogr., vol. 209, pp. 384. 1994.
- [4] M. V. Mikhailovskaya, V. S. Sodavtsova. "Thermodynamic Properties of Cu-O-Sr and Cu-Sr Melts", Russ. Metall., vol. 6, pp. 25-29. 1991.
- [5] D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin. "The Cu-Sr (Copper-Strontium) System", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, vol. 5, pp. 391-396. 1984.
- [6] D. Risold, B. Hallstedt, L. J. Gauckler, H. L. Lukas, S. G. Fries. "Thermodynamic optimization of the Ca-Cu and Sr-Cu systems", Calphad, vol. 20, pp. 151-160. 1996.
- [7] R. Demchyna, S. Chykhrij, Y. B. Kuz'ma. "Y-Cu-P system", Journal of Alloys and Compounds, vol. 345, pp. 170-174. 2002.
- [8] Y. Wang, S. Curtarolo, C. Jiang, R. Arroyave, T. Wang, et al. "Ab initio lattice stability in comparison with CALPHAD lattice stability", Calphad, vol. 28, pp. 79-90. 2004.
- [9] W. Kohn, L. J. Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", Phys. Rev., vol. 140, pp. A1133. 1965.
- [10] K. Schwarz, P. Blaha. "Solid state calculations using WIEN2k", Comput. Mater. Sci., vol. 28, pp. 259-273. 2003.
- [11] H. J. Monkhorst, J. D. Pack. "Special points for Brillouin-zone integrations", Phys. Rev. B, vol. 13, pp. 5188-5192. 1976.
- [12] J. P. Perdew, Y. Wang. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", Phys. Rev. B, vol. 45, pp. 13244-13249. 1992.

- [13] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. J. Singh. "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method", *Solid State Commun.*, vol. 114, pp. 15-20. 2000.
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, K. H. G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2k An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna/Austria: Vienna University of Technology 2012.
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, pp. 1396. 1997.
- [16] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen. "Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations", *Phys. Rev. B*, vol. 49, pp. 16223-16233. 1994.
- [17] F. Birch. "Finite Elastic Strain of Cubic Crystals", *Phys. Rev.*, vol. 71, pp. 809-824. 1947.
- [18] A. T. Dinsdale. "SGTE data for pure elements", *Calphad*, vol. 15, pp. 317-425. 1991.
- [19] O. Redlich, A. T. Kister. "Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions - x-y-t relations in a Binary System", *Ind. Eng. Chem.*, vol. 40, pp. 341-345. 1948.
- [20] Y. Djaballah. "Modélisation des solutions liquide et solides non stœchiométriques des alliages binaires et ternaires", Phd thesis, University of Batna, Algeria(2005).
- [21] A. Belgacem-Bouzida, Y. Djaballah, M. Notin. "Calorimetric measurement of the intermetallic compounds Cr<sub>3</sub>Ga and CrGa<sub>4</sub> and thermodynamic assessment of the (Cr–Ga) system", *J. Alloys Comp.*, vol. 397, pp. 155-160. 2005.

★★★

## **Résumé :**

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées en potentiel total (FP-LAPW) est utilisée pour étudier les propriétés structurales, élastiques et énergétiques des composés dans cinq systèmes (Cu-Lu, Cu-Pm, Cu-Sr, Cu-Mg et Co-Mg), ainsi que l'optimisation thermodynamique de leurs diagrammes de phases. Les propriétés structurales sont étudiées par l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour la minimisation de l'énergie totale. Pour les deux premiers systèmes trois composés intermétalliques  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$ ,  $\text{Cu}_9\text{Lu}_2$  et  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$  signalés sans structure ont été examinés en inspectant plusieurs structures hypothétiques. Pour les trois derniers systèmes Cu-Sr, Cu-Mg et Co-Mg nous sommes contents de calculer les propriétés énergétiques et structurales. Les résultats obtenus sont très satisfaisants et montrent un très bon accord avec les propriétés thermodynamiques obtenues à partir des résultats expérimentaux.

Les enthalpies de formations calculées des composés définis sont utilisées avec quelques données expérimentales des diagrammes de phases pour optimiser ces systèmes par la méthode Calphad. Les fonctions thermodynamiques des phases existantes dans chaque système sont calculées et les diagrammes de phases sont restitués.

**Mots clés :** calcul ab-initio, CALPHAD, Cu-Lu, Cu-Pm, Cu-Sr, Cu-Mg et Co-Mg, diagramme de phase, thermodynamique, enthalpies de formation.

## **Abstract:**

Density functional theory (DFT) based on the full-potential linearized augmented plane wave (FPLAPW) method is used to investigate the structural, elastic and energetic properties of five systems (Cu-Lu, Cu-Pm, Cu-Sr, Cu-Mg and Co-Mg), as well as the thermodynamic optimization of their phase diagrams. The structural properties are investigated by the generalized gradient approximations (GGA) and minimizing the total energy. For the first two systems three  $\text{Cu}_7\text{Lu}_2$ ,  $\text{Cu}_9\text{Lu}_2$  and  $\text{Cu}_7\text{Pm}_2$  intermetallic compounds reported without a prototype structure were examined by inspecting several hypothetical structures. For the last three Cu-Sr, Cu-Mg and Co-Mg systems we have been satisfied to calculate the energetic and structural properties. The results obtained are very satisfactory and show a very good agreement with the thermodynamic properties obtained from the experimental results.

The calculated enthalpies of formations of the compounds are used with some experimental data of the phase diagrams to optimize these systems by the Calphad method. A set of self-consistent thermodynamic parameters of the existing phases in each system are obtained. The optimized phase diagram and thermodynamic properties were presented and compared with experimental data.

**Keywords:** ab-initio calculations, CALPHAD, Cu-Lu, Cu-Pm, Cu-Sr, Cu-Mg et Co-Mg, phase diagram, thermodynamics, enthalpies of formation.

## ملخص:

تستخدم نظرية الكثافة الخطية الوظيفية ( DFT ) المعتمدة على طريقة الموجة الخطية الكاملة المتزايدة (FP-LAPW) لدراسة الخصائص البنيوية , المرنة و الطاقوية للمركبات في مس أنظمة , Cu-Mg , Cu-Lu, Cu-Pm, Cu-Sr , Co-Mg وكذلك التحسين الديناميكي الحراري لمخططات الأطوار الخافة بهم. تتم دراسة خواص البنيوية بواسطة تقريب التدرج المعمم ( GGA ) لتقليل الطاقة الإجمالية. بالنسبة للنظامين الأولين ثلاثة مركبات معدنية  $Cu_9Lu_2$ ,  $Cu_7Lu_2$  و  $Cu_7Pm_2$  ذكرت دون صائص بنيوية تم فحصها من خلال معاينة العديد من الهياكل الافتراضية. بالنسبة للأنظمة الثلاثة الأخرى من , Co-Mg و Cu-Mg Cu-Sr , فقد كنا راضين عن حساب الخصائص البنيوية و الطاقوية. النتائج التي تم الحصول عليها مرضية للغاية وتظهر اتفاق جيد للغاية مع الخصائص الديناميكية الحرارية التي تم الحصول عليها من النتائج التجريبية . يتم استخدام المحتوى الحراري للتكوينات المحسوبة للمركبات المحددة مع بعض البيانات التجريبية لمخططات الأطوار لتحسين هذه الأنظمة من خلال طريقة **Calphad** . يتم حساب الدوال الديناميكية الحرارية للمراحل الحالية في كل نظام واستعادة مخططات المرحلة.

كلمات مفتاحية: حسابات **ab-initio** ، **CALPHAD** ، Cu-Lu ، Cu-Pm ، Cu-Sr ، Cu-Mg و Co-Mg ، مخطط الاطوار ، الديناميكا الحرارية , انتالبية التشكيل.