

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



Université Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Physique



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du

Diplôme de Doctorat

Présentée par :

Boudraa Soumia

Thème :

*Modélisation de l'énergie libre de Gibbs des phases étendues pour
l'optimisation des diagrammes d'équilibre de phases métalliques
polyconstituées.*

Spécialité : Physique des Matériaux

Soutenue le : 24 /01 / 2024

Devant le jury :

Président :	Belgacem Bouzida Aissa	Professeur	Université de Batna 1
Rapporteur :	Djaballah Yassine	Professeur	Université de Batna 1
Examineurs :	Belbacha Eldjemai	Professeur	Université de Batna 1
	Bouharkat Fouzia	Professeur	Université de Batna 1
	Baaziz Hakim	Professeur	Université de M'sila
	Mohamed Rédha Boudchicha	MCA	Ecole Nationale Polytechnique de Constantine

Remerciements

Je tiens à exprimer mes plus vifs et sincères remerciements à mon directeur de thèse Yassine Djaballah, Professeur à l'université Batna 1, 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. Je le remercie encore pour le suivi avec attention dans toutes les étapes de ce travail, je le remercie infiniment pour son affection paternelle.

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

J'exprime mes sincères remerciements à Madame Bouharkat Fouzia, et Messieurs Belbacha Eldjemai, Baaziz Hakim et Boudchicha Mohamed Réda, pour l'amabilité avec laquelle ils ont accepté d'examiner notre travail et de faire partie de jury de soutenance.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire d'Etudes Physico-Chimiques des Matériaux (LEPCM), je tiens à remercier toute l'équipe du laboratoire pour l'ambiance fraternelle qui règne entre ses membres et pour leurs soutiens.

Dédicaces

*En mémoire de ma mère **ZOHRA**-Allah yarhamha-, grâce à toi je suis là, tu resteras toujours dans mon cœur.*

*Et à mon cher père **Salah**, qui m'a soutenu jusqu'au bout.*

*A mon très cher époux **Bachir** pour ses encouragements et son soutien permanent.*

*Une dédicace très spéciale à mes frères et mes sœurs, **Mohamed, Abdalmoumen, Nawal, Fahima, Samia et Samiha**. En souvenir d'une enfance dont nous avons partagé les meilleurs et les plus agréables moments. Que Dieu le tout puissant exauce tous vos vœux.*

*A mon frère **Rabeh Ababsa** pour son soutien et ses encouragements*

A toute ma grande famille ...

A tous mes amis ...

Merci.

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction	
I.2. Equation de Schrödinger	6
I.3. Approximation de Born-Oppenheimer :	7
I.4. Approximation de Hartree et Hartree-Fock	8
I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	8
I.5.1. Théorème de Hohenberg - Kohn.....	9
I.5.1.1. Premier théorème de Hohenberg - Kohn.....	9
I.5.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg - Kohn	10
I.5.2. Equations de Kohn - Sham	10
I.5.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation	11
I.5.3.1. Approximation de densité locale (LDA).....	12
I.5.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	12
I.6. Les pseudo-potentiels.....	13
I.7. Code de calcul VASP	13
I.7.1. Calcul des enthalpies de formation.....	13
I.7.2. Calculs des coefficients de rigidité C_{ij}	14
Références bibliographiques :	15

Chapitre II : Approche CALPHAD

II.1. Introduction.....	18
II.2. Description thermodynamique des Éléments purs.....	18
II.3. Modèles thermodynamiques utilisés pour les solutions.	19
II.3.1. Modélisation de l'énergie de Gibbs	19
II.3.2. Phases stœchiométriques.	20
II.3.3. Solution idéale.....	21
II.3.4. Solution régulière	22
II.4. Solution réelle	22
II.4.1. Modèle polynomial de Redlich-Kister	22
II.4.2. Modèle des solutions associées	23
II.4.3. Modèles en sous-réseau	23
II.4.3.1. Fractions molaires	24
II.4.3.2. Fractions molaires de sites.....	24

II.4.3.3. Enthalpie libre molaire	25
II.4.3.4. Entropie idéale de mélange	26
II.4.3.5. Enthalpie libre de référence.....	26
II.4.3.6. Enthalpie libre d'excès	27
II.5. Données expérimentales.....	28
II.6. Logiciels de calcul	29
II.6.1. BATNABIN.....	30
II.6.2. THERMOCALC.....	30
Références bibliographiques:.....	31

Chapitre III : Résultats relatifs aux systèmes: Ga-Pr, Ga-La, Ga-Lu, Ga-Tb et Ga-Sc

III.1. Introduction.....	34
III.2. Système Gallium-Praséodyme	34
III.2.1. Revue des données de la littérature	34
III.2.1.1. Diagramme de phases expérimental	34
III.2.1.2. Données cristallographiques:.....	37
III.2.1.3. Données thermodynamiques:.....	38
III.2.2. Résultats de Calculs ab-initio.	38
III.2.2.1 Composés confirmés	38
III.2.2.2. Composé Ga ₄ Pr.....	39
III.2.2.3. Composé suspecté: Ga ₃ Pr	40
III.2.3. Optimisation du système Ga-Pr	41
III.2.4. Grandeurs thermodynamiques obtenues pour le système Ga-Pr	44
III.3. Système Gallium-Lanthane	46
III.3.1. Revue des travaux de la littérature	46
III.3.1.1. Diagramme d'équilibre	46
III.3.1.2. Données cristallographiques.....	48
III.3.1.3. Données thermodynamiques.....	49
III.3.1.4. Optimisation thermodynamiques du système Ga-La.	49
III.3.2. Résultats Calculs ab-initio	50
III.3.3. Optimisation par l'approche CALPHAD.....	51
III.3.4. Grandeurs thermodynamiques	54
III.4. Système Gallium-Lutétium.....	56
III.4.1 Revue des données de la littérature.	56

III.4.1.1. Diagramme de phase et données cristallographiques.....	56
III.4.1.2. Optimisation thermodynamiques du système Ga-Lu	58
III.4.2. Résultats de calculs ab-initio.....	59
III.4.3. Optimisation du système Ga-Lu.....	60
III.5. Système Gallium-Terbium.....	65
III.5.1. Revue bibliographique	65
III.5.2. Calculs ab-initio.	67
III.5.3. Optimisation thermodynamique.....	68
III.6. Système Gallium-Scandium.....	72
III.6.1. Revue bibliographique	72
III.6.2. Résultats cristallographique du système Ga-Sc	75
III.6.3. Optimisation thermodynamique.....	76
III.7. Conclusion	Erreur ! Signet non défini.
Conclusion générale.....	86

Introduction générale

Les matériaux qu'utilise l'industrie sont rarement des métaux purs ou des alliages homogènes; ce sont généralement des alliages avec multi phases avec différentes propriétés. Prédire les propriétés structurales, la composition chimique et la répartition des phases, en équilibre les unes avec les autres, présentes dans un mélange donné est l'un des principaux objectifs de recherche en science des matériaux. Toutes ces propriétés peuvent être résumées en utilisant un diagramme de phases pour représenter le système. Il est impossible de déterminer les diagrammes d'équilibre pour certains systèmes, tels que les systèmes multi-constituants, en utilisant uniquement des méthodes expérimentales. Il est impératif de faire appel aux méthodes théoriques ou semi-empiriques qui permettent l'obtention systématique de tous les diagrammes, car les informations résultant de ces méthodes sont souvent incomplètes. La technique CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams), initiée par Larry Kaufman [1], permet l'obtention de diagrammes de phases complet en utilisant la connaissance des fonctions d'enthalpies libres de Gibbs.

Les enthalpies libres de Gibbs de chaque phase existante dans un alliage sont exprimées par des modèles mathématiques. Les coefficients de ces modèles sont ajustés à partir de données expérimentales ou calculées en procédant à des calculs de type ab-initio via des approximations proposées initialement par Kohn et Sham[2].

Dans ce travail, une étude complète sur cinq systèmes binaires Ga-RE (RE = Pr, La, Lu, Tb et Sc) est effectuée. Les propriétés structurales et thermodynamiques ainsi que les différents diagrammes de phases disponibles dans la littérature pour les cinq systèmes ont été rassemblés et évalués d'une manière critique. Les composés définis sont étudiés par des calculs ab-initio et les enthalpies libres des différentes phases seront représentées par des modèles appropriés.

En plus d'une introduction et d'une conclusion générales, le présent travail est subdivisé en trois principaux chapitres.

- Le premier chapitre représente un rappel de la fonctionnelle de la densité (DFT) basé sur la résolution de l'équation de Schrödinger et le code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [3] qu'on a utilisé dans cette étude.
- L'approche CALPHAD et les différents modèles thermodynamique décrivant les enthalpies libres des phases sont décrites dans le deuxième chapitre. On a également présenté les logiciels de calcul utilisés.

- Au troisième chapitre nous avons collecté toutes les données des études antérieures ainsi que les résultats qu'on a obtenus pour les cinq systèmes binaires : Ga-Pr, Ga-La, Ga-Lu, Ga-Tb et Ga-Sc.

Quatre logiciels de calcul dont dispose notre laboratoire (LEPCM) sont utilisés : le code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package [3]) permettant le calcul des propriétés physiques des intermétalliques susceptibles d'exciter dans chaque système et les logiciels BATNABIN [4], PANDAT [5] et THERMOCALC [6] qui permettent la modélisation des fonctions thermodynamiques des phases et l'optimisation des diagrammes de phases.

Références bibliographiques

- [1] L. Kaufman, H. Bernstein, Computer calculation of phase diagrams. With special reference to refractory metals, (1970).
- [2] L.J.S. W.Kohn, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,, Physical review, 140 (1965) 1133-1138.
- [3] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, Physical review B, 54 (1996) 11169.
- [4] Y. Djaballah, Modélisation des Solutions Liquides et Solides Non Stoechiométriques des Alliages Binaires et Ternaires, Thèse de doctorat, Université Batna 1, Algérie, 2005.
- [5] S.-L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y. Chang, X.-Y. Yan, F.-Y. Xie, R. Schmid-Fetzer, W. Oates, The PANDAT software package and its applications, Calphad, 26 (2002) 175-188.
- [6] B. Sundman, J. Ågren, A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications, Journal of physics and chemistry of solids, 42 (1981) 297-301.

Chapitre I :

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction

Les techniques de simulation numérique et de modélisation ont vu le jour dans tous les domaines grâce au progrès de la technologie des ordinateurs. Pour les propriétés physiques de la matière, la physique quantique permet par le calcul l'étude un grand nombre de propriétés physico-chimique, en particulier, de calculer les grandeurs énergétiques, géométriques, magnétiques, etc...

Ce chapitre présente diverses techniques pour la résolution de l'équation de Schrödinger [1], basées sur la théorie de Hartree-Fock (HF) [2] et les approximations de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

I.2. Equation de Schrödinger

La mécanique quantique est la théorie exacte pour l'étude d'un système d'ions et d'électrons qui interagissent, en résolvant l'équation de Schrödinger à plusieurs corps indépendante du temps[1]:

$$\hat{H}\Psi(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}) = E\Psi(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}) \quad I.1$$

$\{\vec{r}\} = \{r_1, r_2, \dots, r_n\}$ est le vecteur de position des électrons, $\{\vec{R}\} = \{R_1, R_2, \dots, R_N\}$ le vecteur de positions des ions et Ψ la fonction d'onde. E l'énergie du système, H un opérateur différentiel qui exprime l'énergie totale :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_I^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{e^2 Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J}^N \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad I.2$$

avec :

M_n : la masse du noyau.

m_e : la masse de l'électron.

$|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$: Distance entre les électrons $i - j$.

$|\vec{R}_I - \vec{R}_J|$: Distance entre les noyaux $I - J$.

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

$Z_I Z_J$: Numéros atomiques des noyaux I et J .

e : Charge électronique.

ϵ_0 : Permittivité du vide.

\hbar^2 : Constante de Planck réduite.

Le premier terme de l'équation (I.2) représente l'énergie cinétique des électrons, le second est l'énergie cinétique des noyaux et les trois derniers représentent les interactions de Coulomb électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau respectivement.

Il est impossible de résoudre directement cette équation qui distingue plusieurs corps. En fait, l'atome d'hydrogène mono-électron est le seul système qu'on peut le résoudre analytiquement. Par conséquent, diverses approximations ont été proposées afin de réduire la complexité.

I.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation proposée par Max Born et Julius Robert Oppenheimer [3] pour la résolution de l'équation de Schrödinger est basée sur le fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et leurs mouvements sont beaucoup plus lents en comparaison avec les électrons, en plus si on suppose que les électrons sont instantanément à l'état fondamental avec les noyaux, ce qui simplifie l'équation (I.2).

La répulsion entre les noyaux est considérée comme constante et l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée. Trois termes composent l'Hamiltonien électronique d'un tel système, qui peut être exprimé comme suit :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \tag{I.3}$$

Soit :

$$H_e = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{e^2 Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \tag{I.4}$$

$$\left(-\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{e^2 Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right) \Psi_e(\{\vec{r}\}) = E_e \Psi_e(\{\vec{r}\}) \tag{I.5}$$

Bien que la complexité du problème ait été réduite, la solution de l'équation de Schrödinger demeure difficile. Pour résoudre ce problème, il est donc nécessaire d'introduire d'autres approximations.

I.4. Approximation de Hartree et Hartree-Fock

La résolution du problème multi-corps dépend des interactions entre les atomes individuels. Bien qu'avec l'absence des interactions électron-électron, le problème à multi-corps se découplera en un seul corps. Selon le modèle des particules indépendantes proposé par Hartree [2], chaque électron se déplace dans un potentiel effectif. Il représente le potentiel des autres particules. La fonction d'onde de chaque électron est ensuite utilisée pour le décrire. La fonction d'onde de plusieurs corps peut être décrite par un produit des fonctions d'onde des électrons :

$$\Psi_H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \varphi(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_2)\varphi(\vec{r}_3)\dots\varphi(\vec{r}_N) \quad I.6$$

La méthode de Hartree, qui exige l'antisymétrie, peut être généralisée en évaluant la fonction d'onde des N électrons selon le déterminant.

$$\Psi_H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_1) \\ \varphi_1(\vec{r}_2) & \varphi_2(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_2) \\ \varphi_1(\vec{r}_3) & \varphi_2(\vec{r}_3) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_3) \end{vmatrix} \quad I.7$$

Cette approximation, appelée approximation de Hartree-Fock [2, 4], détermine l'effet souhaité car la permutation de positions de deux électrons change de signe. Par conséquent, la fonction d'onde N-électron dans l'approximation de Hartree-Fock est le produit antisymétrique des orbitales spin-spin individuelles. La technique variationnelle peut être employée pour calculer le déterminant de Slater optimal avec les "meilleures" orbitales de spin électronique.

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

En physique et en chimie, la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) est connue comme une méthode de calcul quantique utilisée pour déterminer les structures électroniques (particulièrement l'état fondamental) des systèmes multi-corps, en particulier les phases condensées et les molécules.

L'idée principale de la DFT est que la densité d'un système électronique peut être utilisée pour exprimer son énergie. Il s'agit en fait d'une notion qui remonte principalement aux travaux de Thomas [5] et Fermi [6] en 1927. Dirac a ajouté un terme d'échange à ce modèle en 1930 [7]. Plus tard, Slater [8] a proposé une approximation fondée sur l'étude d'un gaz uniforme et un potentiel local. Cette approximation est connue sous le nom Hartree Fock-Slater.

Hohenberg et Kohn [9] et Kohn et Sham [10] ont développé la DFT pour avoir une théorie précise de la relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

I.5.1. Théorème de Hohenberg-Kohn

Pour justifier l'utilisation de la densité électronique comme variable de base dans le calcul de l'énergie totale, Hohenberg et Kohn [9] ont proposé deux théorèmes :

I.5.1.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Il est possible de représenter le potentiel extérieur comme une fonction de la densité électronique $\rho(r)$ en utilisant la correspondance entre ces deux paramètres. Par conséquent, *l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique*, soit:

$$E = E[\rho(r)] \quad I.8$$

L'énergie totale de l'état fondamental E d'un système d'électrons N soumis à un potentiel externe $V_{ext}(r)$ est donné en fonction de la densité électronique de l'état fondamental, donc E est une fonctionnelle de $\rho(r)$. Selon ce théorème fondamental de la DFT le changement du potentiel externe implique une variation de densité, :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{ext} \rho(r) dr \quad I.9$$

$F_{HK}[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn, qui englobe l'énergie cinétique des électrons et l'énergie potentielle des interactions répulsives électron-électron.

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad I.10$$

1.5.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Elle est fondée sur le fait que le minimum d'énergie d'un système correspond à l'état fondamental et à la densité de particule de l'état fondamentale:

$$E_0[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)] \quad I.11$$

$E_0[\rho_0(r)]$ est l'énergie de l'état fondamental.

En utilisant le principe variation el l'énergie totale et la densité de charge peuvent être calculées en connaissant cette fonctionnelle. La forme de $F[\rho(r)]$ n'est malheureusement pas indiquée par ce théorème.

1.5.2. Equations de Kohn-Sham

Kohn et Sham [10] ont suggéré de remplacer le système réel interactif par un système fictif non interactif, à condition de conserver l'énergie et densité électronique du système réel.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont également applicables à ce système fictif. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(r)]$ du système interactif est donnée par l'équation:

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad I.12$$

$T_0[\rho(r)]$ représente l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant, $E_H[\rho(r)]$ le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), $E_{XC}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle additionnelle qui décrit les interactions électroniques appelée l'énergie d'échange-corrélation et $V_{ext}[\rho(r)]$. Les interactions coulombienne entre électrons et noyaux et celle des noyaux entre eux sont incluses dans cette fonctionnelle.

Le terme Hartree et l'énergie cinétique sont importants pour décrire les états des électrons libres. Ce sont les termes les plus cruciaux pour traiter l'interaction des électrons. Dans l'énergie d'échange et de corrélation, la différence entre l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction réelles sont prises en considération.

Selon l'approche de Kohn-Sham, l'équation de Schrödinger est de la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(r) \right] |\Psi_i(r)\rangle = \varepsilon_i |\Psi_i(r)\rangle \quad I.13$$

Le potentiel effectif est donné par l'équation :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} \quad I.14$$

La fonctionnelle dérivée fournit le potentiel d'échange et la corrélation:

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad I.15$$

La densité est obtenue à partir d'une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad I.16$$

Les équations (I.13) correspondent aux équations de Kohn et Sham, leurs résolution doit être effectués d'une façon auto-cohérente. On peut calculer un nouveau potentiel effectif à partir de la nouvelle densité obtenu. Ce processus est répété de manière auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte et que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente. Afin de déterminer la densité de l'état fondamental, ces trois équations interdépendantes (I.13, 14, 16) doivent être résolues de manière cohérente.

I.5.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le problème principal dans les équations de Kohn et Sham est la fonction d'échange-corrélation inconnue. On ne peut pas résoudre avec précision les équations de Kohn-Sham car il n'y a pas d'expression pour ce terme. Par conséquent, plusieurs hypothèses ont été élaborées afin d'obtenir une forme claire pour ce fonctionnel. L'approximation de densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisé (GGA) sont les deux types d'approximations les plus courantes.

1.5.3.1. Approximation de densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) a été suggérée pour la résolution des systèmes multi-atomes par cellule unitaire. Kohn et Sham ont mis en évidence une approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ lorsque la variation de la densité à l'intérieur du système est petite. Pour des systèmes avec des variations de densité très faibles, l'approximation de la densité locale est utilisée comme première approche pour déterminer les potentiels d'échange-corrélation et les contributions énergétiques correspondantes. La densité locale (LDA) est l'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation. L'objectif de LDA est de remplacer la densité électronique d'un système réel par une densité d'électrons homogène.

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est ainsi remplacée par un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad I.17$$

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

1.5.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Les systèmes atomiques ne sont pas homogènes et diffèrent considérablement d'un gaz d'électrons uniforme. Pour cette raison des corrections qui prennent en charge la non uniformité de $\rho(\vec{r})$ ont été proposés, c'est l'approximation du gradient généralisé (GGA). $\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle de la densité de charges locale et dépend du gradient de la densité électronique

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad I.18$$

Cette méthode utilise un gradient de densité pour décrire les effets d'échange et de corrélation et les variations de densité à proximité de chaque point peuvent être incluses dans le gradient de densité.

I.6. Les pseudo-potentiels

Les calculs sont simplifiés grâce à l'utilisation de la méthode de pseudo-potentiel. Les propriétés des composés solides telles que les liaisons, les propriétés magnétiques, électroniques et optiques peuvent être déterminées par les électrons de valence.

L'approche du cœur gelé implique la réduction du système (noyaux + électrons) à un système d'électrons de valence dans un pseudo-potentiel formé des électrons du cœur et du noyau. Ainsi, les noyaux peuvent être regroupés avec les électrons de cœur pour constituer des ions rigides, où les états électroniques restent constants.

Un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec tous les électrons, peut être utilisé pour remplacer l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble (électrons de cœur et noyau).

I.7. Code de calcul VASP

Le code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)[12, 13] basé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et exécute des calculs quantiques ab-initio sur des systèmes périodiques [12, 14]. Il offre le choix entre plusieurs approximations de la fonctionnelle. Nous avons opté pour cette dernière dans notre travail avec le pseudo-potentiel PAW (Projected Augmented Waves) [15] implémentés dans le code VASP.

I.7.1. Calcul des enthalpies de formation

L'enthalpie de formation d'un composé stable ou métastable peut être approximée par l'équation suivante lorsqu'il n'y a pas de transitions de phase entre 0 K et la température ambiante :

$$\Delta E(A_x B_y) = E(A_x B_y) - xE(A) - yE(B) \quad I.19$$

où $E(A_x B_y)$, $E(A)$ et $E(B)$ sont les énergies totales pour le composé $A_x B_y$ et les éléments purs dans leur structure stable. x et y représentent les fractions molaires des métaux purs.

Les enthalpies de formation calculées peuvent améliorer considérablement par la robustesse de la modélisation thermodynamique, ils seront utilisés dans l'optimisation thermodynamique des systèmes binaires.

I.7.2. Calculs des coefficients de rigidité C_{ij}

Un solide se déforme lorsqu'il est soumis à une contrainte. Si la contrainte est relâchée, le solide trouve sa forme initiale, c'est ce qu'on appelle une déformation élastique. Selon la règle de Hooke, la déformation est linéairement proportionnelle à la contrainte si elle est suffisamment faible. Exactement comme lorsque l'étirement d'un ressort est suffisamment faible, sa force de rappel est linéairement proportionnelle à son étirement.

Les tenseurs d'ordre deux sont utilisés pour exprimer les contraintes σ et les déformations dans le cas d'un solide tridimensionnel. La proportionnalité linéaire s'écrit alors :

$$e_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad I.20$$

où sous la forme :

$$\sigma_{kl} = C_{ijkl} e_{kl} \quad I.21$$

S_{ijkl} et C_{ijkl} : coefficients d'élasticité et coefficients de rigidité respectivement, ils forment des tenseurs d'ordre quatre. $i, j, k, l = 1, 2 \text{ ou } 3$

Ces notations peuvent être simplifiées avec la notation matricielle et la loi de Hooke prend la forme :

$$\sigma_i = C_{ij} e_j, \quad (i, j = 1, 2 \dots \dots 6)$$

Le nombre de coefficients C_{ij} indépendants peut être réduit selon la symétrie du système, dont certaines dépendent du réseau de Bravais.

Références bibliographiques :

- [1] E. Schrödinger, Quantisierung als eigenwertproblem, *Annalen der physik*, 385 (1926) 437-490.
- [2] D.R.Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I. theory and methods, in, 1928, pp. p 89-110.
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln, *Annalen der physik*, 389 (1927) 457-484.
- [4] V. Fock, „Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium, *Zeitschrift für Physik*, 62 (1930) 795-805.
- [5] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, in: *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, Cambridge University Press, 1927, pp. 542-548.
- [6] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, *Zeitschrift für Physik*, 48 (1928) 73-79.
- [7] P.A. Dirac, Note on exchange phenomena in the Thomas atom, in: *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, Cambridge University Press, 1930, pp. 376-385.
- [8] J.C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method, *Physical review*, 81 (1951) 385.
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys Rev B* 136: 864. doi: 10.1103/PhysRev. 136, B864, (1964).
- [10] L.J.S. W.Kohn, *Physical review*, (1965) 1133,1140.
- [11] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters*, 77 (1996) 3865.
- [12] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational materials science*, 6 (1996) 15-50.
- [13] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical review B*, 54 (1996) 11169.
- [14] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium, *Physical review B*, 49 (1994) 14251.

- [15] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, Physical review B, 59 (1999) 1758.

Chapitre II :

Approche CALPHAD

II.1. Introduction

La méthode CALPHAD (CALculation of PHASE Diagramme) est introduite par Larry Kaufman[1]. Elle est basée sur la modélisation des caractéristiques thermodynamiques d'un système. Le diagramme de phases peut être calculé en décrivant l'énergie de Gibbs de toutes les phases d'un système. Des descriptions de systèmes simples peuvent également être combinées pour prédire les équilibres de phases de systèmes complexes. Les coefficients utilisés dans ces expressions sont soit ajustés à partir de données expérimentales, soit calculés à l'aide de techniques ab-initio. Divers ouvrages fournissent des détails sur l'approche CALPHAD, tel que Saunders et al. [2], Lukas et al. [3] et Spencer [4].

L'énergie de Gibbs "G" est utilisée dans les calculs de type CALPHAD pour déterminer les propriétés thermodynamiques de chaque phase du système. La description est semi-empirique, basée sur des modèles thermodynamiques créés 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 dans toute la gamme de température et de composition, pas seulement dans la région stable.

En ajustant les paramètres du modèle de manière à obtenir le meilleur accord possible entre les données mesurées et calculées, l'énergie totale de Gibbs d'un système est réduite. Les paramètres optimisés sont stockés dans une base de données thermodynamiques. Un petit ensemble de coefficients peut être utilisé pour représenter et stocker toutes les propriétés thermodynamiques et les diagrammes de phase. Une base de données à composants multiples permet un examen visuel et numérique des propriétés thermodynamiques d'un système spécifique une fois qu'elle est créée.

II.2. Description thermodynamique des Éléments purs.

Afin de décrire l'enthalpie libre, il est nécessaire de définir un état de référence car il n'y a pas d'échelle absolue d'enthalpie, contrairement à l'entropie. Le formalisme utilisé le plus souvent provient du travail du Scientific Group Thermodata Europ (SGTE), qui recense, établit et compile les descriptions thermodynamiques des corps purs dans des bases de données telles que celle de Dinsdale [5].

L'énergie de Gibbs d'un élément i pur ${}^0G_i^\varphi$ référée à l'enthalpie de son état stable SER à $T=298.15$ K, ${}^0H_i^\varphi$ est symbolisée par $GHSEi$. L'évolution avec la température de

l'énergie de Gibbs ainsi référencée d'un élément i dans son état φ est donnée par l'équation :

$$GHSEi = {}^0G_i^\varphi(T) - {}^0H_i^{SER}(298.15K) = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + gT^7 + hT^{-9} \quad II.1$$

Les coefficients a , b , c et d , ...etc. de cette expression sont tirés de la base de données de Dinsdale.

II.3. Modèles thermodynamiques utilisés pour les solutions.

Les différentes phases dans l'approche CALPHAD sont décrites par l'utilisation de différents modèles thermodynamiques. Le formalisme mathématique utilisé pour décrire les phases est décrit dans cette section.

II.3.1. Modélisation de l'énergie de Gibbs

Dans un système multiconstituant, le calcul des équilibres de phase nécessite la minimisation de l'enthalpie libre totale de Gibbs G de toutes les phases qui existent dans cet équilibre :

$$G = \sum_{i=1}^p n_i G_i^\varphi = \text{minimum} \quad II.2$$

où n_i est le nombre de moles, et G_i^φ l'enthalpie libre partielle du constituant i dans la phase φ . Une description thermodynamique d'un système exige l'attribution des fonctions thermodynamiques pour chaque phase. Les contributions à l'enthalpie libre d'une phase peuvent être écrites :

$$G^\varphi = G_T^\varphi(T, x) + G_P^\varphi(P, T, x) + G_m^\varphi(T_C, \beta_0, T, x) \quad II.3$$

Avec $G_T^\varphi(T, x)$ la contribution de la température et de la composition à l'énergie de Gibbs, $G_P^\varphi(P, T, x)$ est la contribution de la pression et $G_m^\varphi(T_C, \beta_0, T, x)$ la contribution magnétique de la température de Curie et le moment magnétique moyen par atome.

La dépendance de la température dans le terme G_T est habituellement exprimée comme série entière de T .

$$G_T = a + bT + cT \ln(T) + \sum_n d_n T^n \quad II.4$$

a , b , c , et d_n sont des coefficients, et n est un nombre entier. Pour représenter les éléments purs, le nombre n prend en général les valeurs 2, 3, -1, et 7 ou -9.

Les coefficients de G peuvent avoir une telle dépendance de température dans les différentes équations des modèles suivants qui décrivent la dépendance de concentration. L'énergie de Gibbs d'excès est souvent représentée uniquement par les deux premiers termes.

Pour les systèmes multiconstitués on distingue trois contributions de la dépendance de l'enthalpie libre d'une phase φ de la concentration :

$$G^\varphi = G^{ref} + G^{id} + G^{exc} \quad II.5$$

Le premier terme, G^{ref} correspond à l'énergie de Gibbs d'un mélange des constituants de la phase connue sous le nom de l'enthalpie libre de référence, le deuxième, G^{id} correspond à l'entropie du mélange pour une solution idéale, et le troisième, G^{exc} , est le prétendue terme d'excès. Depuis que Hildebrand [6] a présenté son modèle de " solution régulière " pour décrire les interactions de différents éléments dans une solution aléatoire, plusieurs modèles ont été proposés pour décrire la fonction d'enthalpie libre d'excès.

II.3.2. Phases stœchiométriques.

L'enthalpie libre de formation des composés stœchiométriques dépend exclusivement de la température, elle est définie par:

$${}^0G_{comp}(T) - {}^0H_{comp}^{SER}(298.15K) = a + bT + \sum_i a_i G_i^{SER}(T) \quad II.6$$

Où a et b représente l'enthalpie et l'entropie de formation du composé et ${}^0H_{comp}^{SER}(298.15K)$ l'enthalpie de référence des éléments purs dans leur état stable pour obtenir le composé considéré à 298.15 K donnée par la formule :

$${}^0H_{comp}^{SER}(298.15K) = \sum_i x_i H_i^{SER}(298.15K) \quad II.7$$

L'enthalpie libre de formation d'un composé formé à partir de métaux purs dans leur état de référence stable est représentée par le terme $(a+bT)$.

II.3.3. Solution idéale

Le modèle de solution idéal est la description la plus simple du comportement de solution. Le calcul de l'entropie due à la configuration est simple, elle est liée à la probabilité d'échange des composants. L'entropie de configuration S^{conf} est donnée par l'expression de Boltzmann:

$$S^{conf} = S_m^{id} = K \ln \omega_p \quad II.8$$

où K est la constante de Boltzmann et ω_p le nombre de configurations dans lesquelles les constituants peuvent être disposés pour un état donné. Pour un système multiconstituants est égal au nombre de permutations données par :

$$\omega_p = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \quad II.9$$

$$\text{où } N = \sum_i n_i \quad II.10$$

n_i est le nombre d'atome de l'élément i et N est le nombre total d'atomes des constituants.

En utilisant la formule de Stirling, l'entropie molaire idéale S^{conf} devient :

$$S^{conf} = -K \sum_i n_i \ln \frac{n_i}{N} \quad II.11$$

$$S^{conf} = -K \left(n_A \ln \frac{n_A}{N} + n_B \ln \frac{n_B}{N} \right) \quad II.12$$

$$S^{conf} = -KN \left(\frac{n_A}{N} \ln \frac{n_A}{N} + \frac{n_B}{N} \ln \frac{n_B}{N} \right) \quad II.13$$

$$S^{conf} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad II.14$$

$$S^{conf} = -R(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) \quad I.15$$

Donc l'entropie molaire s'écrit sous la forme:

$$S_m^{id} = -R \sum_i x_i \ln x_i = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad II.16$$

x_i : fraction molaire de l'élément i .

L'enthalpie libre idéale s'écrit sous la forme:

$$G_m^{id} = -TS_m^{id} = -RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad II.17$$

Enfin L'enthalpie libre d'une solution idéale sera donnée par:

$$G_m^\phi = x_A {}^0G_A^\phi + x_B {}^0G_B^\phi + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad II.18$$

II.3.4. Solution régulière

Ce modèle est proposé initialement par Hildebrand [6] puis développé par Bragg et Williams [7]. Il prend en considération les interactions énergétiques faibles entre les éléments, donc l'enthalpie de mélange est négative.

L'expression de G contient un terme entropique idéal et un terme enthalpique donnée par l'expression :

$$H_m = H_m^{exc} = Ax_A x_B \quad II.19$$

où A est une constante. L'enthalpie libre de mélange prend la forme :

$$G_m = Ax_A x_B - TS_m^{id} \quad II.20$$

$$G_m = Ax(1-x) + RT(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) \quad II.21$$

II.4. Solution réelle

II.4.1. Modèle polynomial de Redlich-Kister

Le développement polynomial sur des bases de puissances croissantes pour un système quelconque a été introduit par Redlich et Kister [8] en 1948. Les vecteurs orthogonaux ne constituent pas cette base. Cependant, le succès de ce modèle dans l'optimisation des diagrammes de phase est garanti par son adaptation aux des systèmes multiconstitués (ternaires, quaternaires,...). Tous les codes d'optimisation thermodynamique des diagrammes de phases utilisent ce mode de développement. Le développement de l'enthalpie libre d'excès selon la méthode de Redlich-Kister est donné par l'expression:

$$G^{exc} = x(1-x) \left[a_0 + a_1(1-2x)^1 + a_2(1-2x)^2 + \dots + a_n(1-2x)^n \right] \quad II.22$$

où $a_n = P_n + Q_n T$ sont les coefficients à ajustable.

Pour le liquide :

$$G_{Liq}^{exc} = x_A x_B \sum_{v=0}^n {}^v L_{A,B}^{Liq} (x_A - x_B)^v \quad II.23$$

II.4.2. Modèle des solutions associées

Sumer [9] a proposé le modèle de solution associée en 1978. Dans un système binaire A-B, cela prend en compte la formation d'un seul associé avec une formule A_iB_j .

On suppose que le liquide contient n_{A_i} et n_{B_j} moles de A et B en équilibre, avec $n_{A_iB_j}$ moles de l'associé A_iB_j .

Les formules suivantes sont utilisées pour fournir les fractions molaires de A, B et A_iB_j , dans un alliage binaire contenant une mole d'atomes A et B :

$$x_A = \frac{n_{A_i} + i n_{A_iB_j}}{n} \quad \text{II.24}$$

$$x_B = \frac{n_{B_j} + j n_{A_iB_j}}{n} \quad \text{II.25}$$

et

$$x_{A_iB_j} = \frac{n_{A_iB_j}}{n} \quad \text{II.26}$$

L'énergie de Gibbs d'excès de mélange est alors donnée par la formule générale suivante :

$$G_{mél}^{ex} = G^{ass} + G^{reg} \quad \text{II.27}$$

G^{ass} est l'enthalpie libre due à la formation de l'associé défini comme :

$$G^{ass} = n_{A_iB_j} G_{A_iB_j}^0 \quad \text{II.28}$$

où $G_{A_iB_j}^0$ l'enthalpie libre de formation d'une mole de l'associé.

G^{reg} L'énergie de Gibbs due aux interactions entre les composants A et B eux-mêmes et avec l'associé A_iB_j tel que

$$G^{reg} = G_{A,B}^{reg} \frac{n_{A_i} n_{B_j}}{n} + G_{A,A_iB_j}^{reg} \frac{n_{A_i} n_{A_iB_j}}{n} + G_{B,A_iB_j}^{reg} \frac{n_{B_j} n_{A_iB_j}}{n} \quad \text{II.29}$$

où

$$n = n_{A_i} + n_{B_j} + n_{A_iB_j} \quad \text{II.30}$$

II.4.3. Modèles en sous-réseau

Il est nécessaire d'utiliser des modèles pour décrire les solutions ordonnées et les composés non stœchiométriques dans un contexte cristallographique précis, avec des sites présentant des taux d'occupation différents. Le modèle à deux sous-réseaux a été introduit

pour la première fois par Hillert [10-12] et ensuite complété par les études de Sundman et Agren [13].

Dans ce modèle, l'enthalpie libre de référence repose sur l'hypothèse d'un mélange aléatoire des éléments sur un réseau simple. Les composants de ces phases sont choisis généralement des différents sites cristallographiques.

Une phase intermétallique peut exister dans un intervalle de composition étendu et est souvent non stœchiométrique. Les sous-réseaux idéalement occupés par les atomes A ou B dans un composé A_nB_m sont appelés le sous-réseau A et le sous-réseau B. Les défauts peuvent entraîner une déviation de la stœchiométrie. En règle générale, les solutions avec un surplus de A seront dominées par un type de défaut, tandis que les solutions avec un surplus de B seront dominées par un autre type de défaut.

Une phase intermétallique peut être représentée de la manière suivante selon le modèle de multiples sous-réseaux : $(A, B, \dots)_a (C, D, \dots)_b$

Une paire de parenthèses représente chaque sous-réseau. Ces parenthèses contiennent les espèces présentes sur les sites cristallographiques associés à chaque sous-réseau. A et b, représente le nombre de sites par maille unitaire sur le premier et le second sous-réseau.

II.4.3.1. Fractions molaires

La relation suivante est utilisée pour déterminer les fractions molaires des constituants d'une phase:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^c n_j} = \frac{n_i}{n} \quad \text{II.31}$$

avec : $\sum x_i = 1$

n_i et n_j les nombres de moles des éléments i et j , respectivement et c est le nombre des espèces.

II.4.3.2. Fractions molaires de sites

Le nombre de mole de chaque élément dans chaque sous-réseau sont liés cette équation :

$$n^s = \frac{n_A}{a} + \frac{n_B}{a} = \frac{n_C}{b} + \frac{n_D}{b} \quad \text{II.32}$$

où n^s représente la taille du système.

Pour utiliser le modèle des sous-réseaux, Il est faut introduire les fractions de site y_i^s .qui indiquent l'occupation partielle des sites de chaque éléments dans les différents sous-réseaux :

$$\text{où} \quad y_i^s = \frac{n_i^s}{n^s} \quad \text{II.33}$$

s représente le sous-réseau, y_i^s la fraction de site de l'espèce i , n_i^s est le nombre d'espèce i et n^s le nombre total de sites du sous-réseaus.

$$\text{avec: } \sum_i y_i^s = 1.$$

L'inclusion des sites vacants dans le cas des phases interstitielles est très importante et l'équation devient :

Dans le cas des phases interstitielles, l'introduction des sites vacants est cruciale, et la fraction des sites s'écrit :

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{n_{va}^s + \sum_i n_i^s} \quad \text{II.34}$$

n_{va}^s : Le nombre total de sites vacants dans le sous-réseaus.

Donc on peut exprimer la fraction de sites vacants par la formule:

$$y_{va}^s = 1 - \sum_i y_i^s \quad \text{II.35}$$

Les fractions des éléments sont reliées aux fractions de site par la formule:

$$x_i = \frac{\sum_s n^s y_i^s}{\sum_s n^s (1 - y_{va}^s)} \quad \text{II.36}$$

II.4.3.3. Enthalpie libre molaire

La formule de l'enthalpie libre selon le modèle en sous-réseau est identique à celle des solutions de substitution.

$${}^0G_{ms}^\varphi = {}^{ref}G^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{exc}G^\varphi \quad \text{II.37}$$

II.4.3.4. Entropie idéale de mélange

Les apports de configuration de chaque élément dans chaque sous-réseaux constituent l'entropie idéale du mélange. Le nombre d'arrangements possibles des espèces présentes sur le sous-réseau est donné par l'équation suivante :

$$\Omega_p = \prod_{s=1}^q \frac{n^s !}{\prod_{i=1} n_i^s !} \quad II.38$$

L'entropie est donnée par la relation :

$$S_{conf} = -k \ln \Omega_p \quad II.39$$

L'enthalpie libre idéale dépend uniquement de l'entropie :

$$G_m^{id} = -TS_{conf} \quad II.40$$

$$G_m^{id} = RT \sum_s N^s \sum_i y_i^s \ln y_i^s \quad II.41$$

où y_i^s comprend la contribution des postes vacants.

II.4.3.5. Enthalpie libre de référence.

Les états de références de l'enthalpie libre sont pris en compte lorsque seuls les composants purs du sous-réseau coexistent. Dans le cas le plus simple, il est possible qu'il existe quatre points d'occupation complète, où A pur occupe sur le sous-réseau 1 et B ou C pur occupe le sous-réseau 2, ou inversement. On peut donc dire que la phase est composée de quatre constituants, appelés "membres terminaux" de Saunders et al. [2], situés au coin de chaque carré, (figure II.1b). La composition de la phase est ensuite comprise dans l'espace entre les quatre composants « d'extrémité » (figure II.1a). La surface d'énergie de référence est illustré sur figure II.1c.

L'équation suivante peut être utilisée pour représenter la surface de la figure II.1c :

$$G_m^{ref} = y_A y_c {}^0G_{A:C} + y_B y_c {}^0G_{B:C} + y_A y_D {}^0G_{A:D} + y_B y_D {}^0G_{B:D} \quad II.42$$

${}^0G_{A:C}$: Enthalpie libre du «terminal membre » AC et les trois autres paramètres ont une définition similaire.

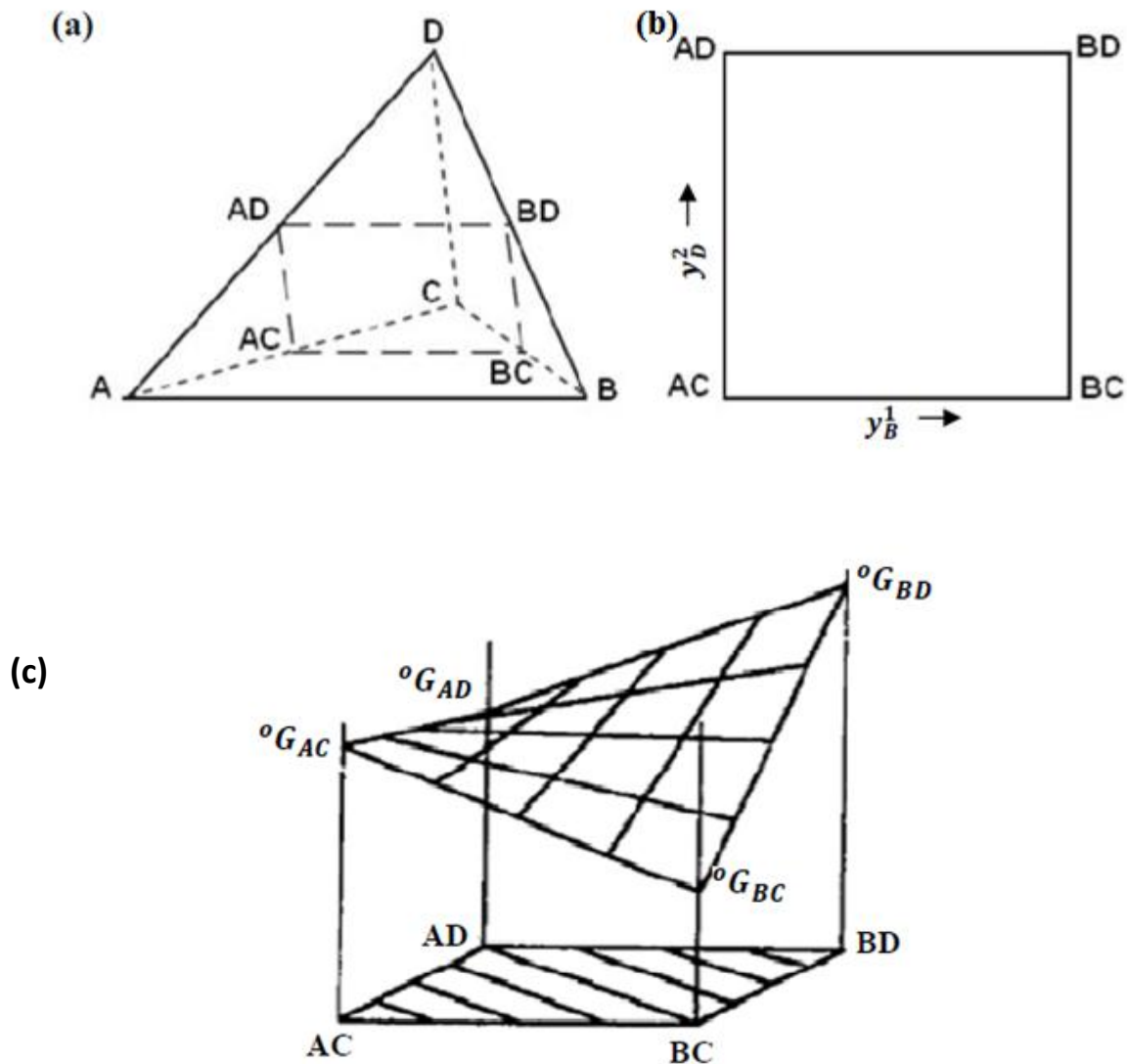


Figure II.1: (a) Espace de composition englobé par le système et (b) la surface d'énergie de référence décrite par l'équation (II.42) d'après Hillert et Staffansson [2, 10, 14].

II.4.3.6. Enthalpie libre d'excès

La description de l'enthalpie libre d'excès selon le modèle des sous-réseaux peut être mieux illustrée avec un système à deux sous-réseaux $(A, B)_1, (C, D)_1$. Les interactions A-C, A-D, B-C et B-D sont en rapport avec les enthalpies libres des composés AC, BC, AD et BD. Le mélange sur les sous-réseaux contrôle les interactions A-B et C-D et la formule la plus simple de l'enthalpie libre d'excès est donnée par:

$${}^{ex}G^\varphi = y_A^1 y_B^1 L_{A,B}^0 + y_C^2 y_D^2 L_{C,D}^0 \quad \text{II.43}$$

où $L_{A,B,*}^0$ et $L_{*,C,D}^0$ sont les paramètres d'une solution régulière sur les sous-réseau, quelle que soit l'occupation du site du deuxième sous-réseau.

Un modèle sous-régulier peut être introduit pour décrire les interactions dépendantes de la composition des paramètres, en tenant en compte l'occupation du site de l'autre sous-réseau :

$${}^{ex}G^{\phi} = y_A^1 y_B^1 y_C^2 L_{A,B:C}^0 + y_A^1 y_B^1 y_D^2 L_{A,B:D}^0 + y_A^1 y_C^2 y_D^2 L_{A:C,D}^0 + y_B^1 y_C^2 y_D^2 L_{B:C,D}^0 \quad II.44$$

On peut ajouter une dépendance de la fraction de site à ces paramètres, par un développement polynomial selon le modèle Redlich-Kister[8]. Ces paramètres sont donnés par ces expressions :

$$L_{A,B:C}^0 = \sum_n L_{A,B:C}^n (y_A^1 - y_B^1)^n \quad II.45$$

$$L_{A,B:D}^0 = \sum_n L_{A,B:D}^n (y_A^1 - y_B^1)^n \quad II.46$$

$$L_{A:C,D}^0 = \sum_n L_{A:C,D}^n (y_C^2 - y_D^2)^n \quad II.47$$

$$L_{B:C,D}^0 = \sum_n L_{B:C,D}^n (y_C^2 - y_D^2)^n \quad II.48$$

Il est évident qu'on peut étendre ces formules à n'importe quel nombre de sous-réseaux et de constituants.

II.5. Données expérimentales

L'optimisation thermodynamique des diagrammes de phases nécessite certain informations sur l'état des phases existantes dans le diagramme de phases. En plus, CALPHAD est une approche semi-empirique, d'où un minimum de données expérimentales est indispensable pour l'optimisation des paramètres apparaissant dans les fonctions d'enthalpie libre des différentes phases.

La première étape dans le calcul thermodynamique d'un système est la collection des différents types de données relative au système étudié, qui peuvent être classées comme suit :

a) Diagrammes de phases expérimentaux :

Les données extraites du diagramme expérimental, incluent les points équilibres de phase d'un système, à savoir les températures des invariants, les courbes solidus et liquidus, les limites de solubilité, les coordonnées des paliers d'invariances.

b) Données thermodynamiques :

Enthalpie de formation, enthalpie de mélange, enthalpie de transformation, activité, potentiel chimique et d'autres types de données thermodynamiques sont incluses.

c) Données cristallographiques :

Les propriétés cristallographiques des différentes phases sont cruciales pour choisir les modèles thermodynamiques appropriés pour chaque phase. Ces informations peuvent être trouvées tabulées dans des compilations spécialisées telles que les ouvrages de Pearson [15].

d) Calcul ab-initio :

La qualité des calculs de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) des propriétés thermodynamiques et élastiques est devenue comparable à l'expérience [16], et en raison de leur prix concurrentiel, les études théoriques sont devenues abondantes. Dans le processus d'optimisation thermodynamique, les résultats de ces calculs sont exploités de la même manière que les données expérimentales. Les calculs de stabilité mécanique sont également utilisés pour prédire l'existence des composés non étudiés expérimentalement.

II.6. Logiciels de calcul

Divers programmes informatiques ont été créés pour l'optimisation thermodynamique des systèmes polyconstitués, le stockage des fonctions thermodynamiques dans des banques de données et réaliser des calculs avec ces bases de données. Parmi ces logiciels, on peut citer Thermo-Calc[17], BATNABIN [18], Pandat[19] et FactSage[20]. Les deux premiers programmes ont été principalement utilisés lors de la préparation de cette thèse.

II.6.1. BATNABIN

Le logiciel BATNABIN est élaboré au laboratoire LEPCM [18]. Il permet l'optimisation des grandeurs thermodynamiques des phases existantes dans un système et la restitution du diagramme de phases en utilisant différents modèles thermodynamiques.

Les informations expérimentales ou théoriques sur le système seront traduites en système d'équations surdéterminées avec comme inconnus les coefficients ajustables. On affecte à chaque équation un facteur poids pour obtenir des résultats plus précis. Ce facteur poids dépend de la certitude de la mesure expérimentale, ainsi que de la crédibilité de son estimation ou de son calcul. Les grandeurs thermodynamiques des phases (enthalpie, entropie et enthalpie libre) peuvent être calculées à l'aide des coefficients obtenus et utilisés pour tracer le diagramme des phases.

II.6.2. THERMOCALC

THERMOCALC est un logiciel puissant et flexible pour une variété de calculs thermodynamiques et de diagrammes de phases. Il est devenu l'un des meilleurs logiciels pour ce type de calculs. Plusieurs bases de données thermodynamiques sont disponibles pour Thermo-Calc.

Thermo-Calc comprend plusieurs modules destinés à des objectifs particuliers et à diverses tâches, le plus important est le module Parrot qui permet l'optimisation des fonctions thermodynamiques. Les bases de données ou les fichiers de données peuvent être récupérés à l'aide du module TDB. Les données thermodynamiques et les informations du système sont enregistrées dans le module GES. En comparaison avec le module POST, le module POLY a la capacité de calculer une variété d'équilibres hétérogènes complexes, tandis que le module POLY a la capacité de tracer une variété de diagrammes de phases et de propriétés. Le module PARROT offre un outil puissant et adaptable pour l'évaluation des données expérimentales.

Références bibliographiques:

- [1] L. Kaufman, H. Bernstein, Computer calculation of phase diagrams. With special reference to refractory metals, (1970).
- [2] N. Saunders, A.P. Miodownik, CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide, Elsevier, 1998.
- [3] B. Sundman, H. Lukas, S. Fries, Computational thermodynamics: the Calphad method, Cambridge university press Cambridge, 2007.
- [4] P. Spencer, A brief history of CALPHAD, Calphad, 32 (2008) 1-8.
- [5] A.T. Dinsdale, SGTE data for pure elements, Calphad, 15 (1991) 317-425.
- [6] J.H. Hildebrand, Solubility. xii. Regular solutions1, Journal of the American Chemical Society, 51 (1929) 66-80.
- [7] W.L. Bragg, E.J. Williams, The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys—II, Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences, 151 (1935) 540-566.
- [8] O. Redlich, A. Kister, Thermodynamics of nonelectrolyte solutions-xyt relations in a binary system, Industrial & Engineering Chemistry, 40 (1948) 341-345.
- [9] J. Glanz, Making a bigger chill with magnets, Science, 279 (1998) 2045-2045.
- [10] M. Hillert, L. Staffansson, Regular-solution model for stoichiometric phases and ionic melts, Acta chem. scand., 24 (1970) 3618-3626.
- [11] M. Hillert, M. Waldenstr, Isothermal sections of the Fe-Mn-C system in the temperature range 873k/2-1373k, Calphad, 1 (1977) 97-132.
- [12] M. Hillert, M. Jarl, A model for alloying in ferromagnetic metals, Calphad, 2 (1978) 227-238.
- [13] B. Sundman, J. Ågren, A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications, Journal of physics and chemistry of solids, 42 (1981) 297-301.
- [14] M. Hillert, Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases, Calphad, 4 (1980) 1-12.
- [15] P. Villars, L. Calvert, W. Pearson, Handbook of crystallographic data for intermetallic phases, in: Acta Crystallographica Section, (1984), pp. C444-C444.
- [16] R. Nazarov, T. Hickel, J. Neugebauer, Vacancy formation energies in fcc metals: influence of exchange-correlation functionals and correction schemes, Physical Review B, 85 (2012) 144118.

- [17] B. Sundman, B. Jansson, J.-O. Andersson, The thermo-calc databank system, *Calphad*, 9 (1985) 153-190.
- [18] Y. Djaballah, Modélisation des Solutions Liquides et Solides Non Stoechiométriques des Alliages Binaires et Ternaires, thèse de doctorat, Université Batna 1, Algérie, (2005).
- [19] S.-L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y. Chang, X.-Y. Yan, F.-Y. Xie, R. Schmid-Fetzer, W. Oates, The PANDAT software package and its applications, *Calphad*, 26 (2002) 175-188.
- [20] C.W. Bale, P. Chartrand, S. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R.B. Mahfoud, J. Melançon, A. Pelton, S. Petersen, FactSage thermochemical software and databases, *Calphad*, 26 (2002) 189-228.

Chapitre III :

Résultats relatifs aux systèmes:

Ga-Pr, Ga-La, Ga-Lu, Ga-Tb et Ga-Sc

III.1. Introduction

Les alliages polyconstitués à base des terres rares (RE) et de gallium sont caractérisés par des comportements magnétiques intéressants et attirent beaucoup d'attention.

Les composés intermétalliques de ces systèmes sont utilisés comme matériaux de réfrigération magnétique suite à leur comportement magnéto-thermodynamique connu sous le nom d'effet Magnétocalorique[1]. L'effet magnétocalorique comprend le changement de température du matériau magnétique sous l'action d'un champ magnétique externe. Le défi consiste à atteindre une efficacité de réfrigération magnétique élevée près de la température ambiante à des champs magnétiques appliqués relativement faibles[2, 3].

Par conséquent, pour comprendre les applications technologiques de ces alliages, il est nécessaire de bien connaître les diagrammes de phase exacts et les propriétés thermodynamiques de ces systèmes binaires

Dans ce travail, les enthalpies de formation des composés intermétalliques dans les systèmes Ga- RE (RE = Pr, La, Lu, Tb et Sc) sont déterminées via des calculs ab-initio. Ensuite, toutes les fonctions thermodynamiques de ce système et les diagrammes de phase sont optimisés en utilisant l'approche Calphad appuyée par nos résultats ab-initio et les diagrammes de phase.

III.2. Système Gallium-Praséodyme

III.2.1. Revue des données de la littérature

III.2.1.1. Diagramme de phases expérimental

Le système Ga-Pr a été étudié par Iandelli[4] et Yatsenko et al.[5], en utilisant la méthode d'analyse thermique différentielle (ATD). Quatre intermétalliques ont été signalés : Ga_2Pr , $GaPr$, Ga_3Pr_5 et $GaPr_3$. Le composé Ga_2Pr a un point de fusion congruent à 1470 °C, les trois composés $GaPr$, Ga_5Pr_3 et $GaPr_3$ présentent une décomposition péritectique à 1040, 865 et 720 °C respectivement. La réaction eutectique dans la région riche en Pr est 595 °C.

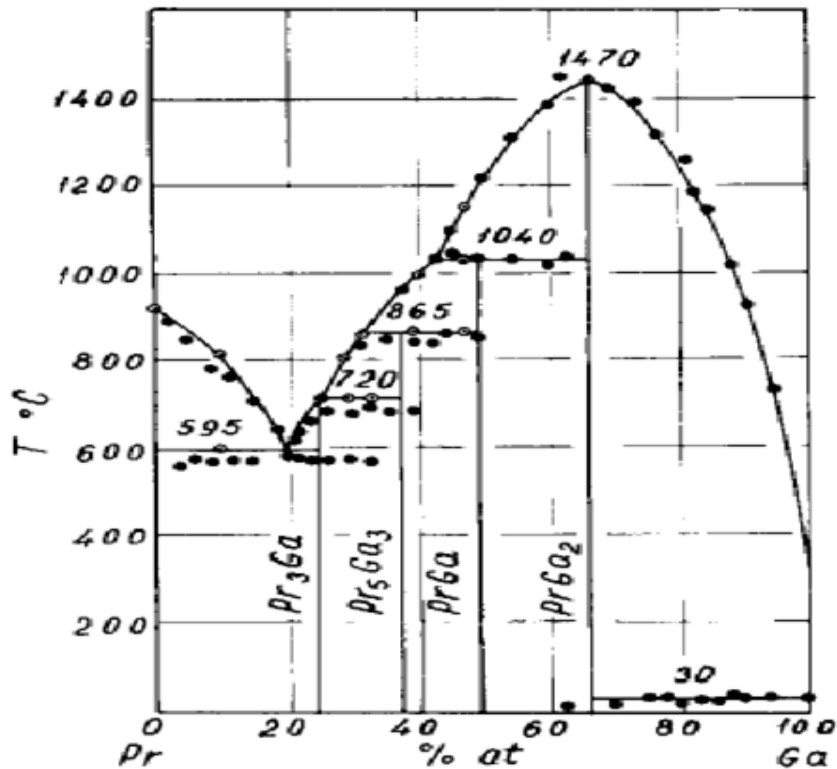


Figure III.1 : Diagramme de phase (Ga-Pr) établi expérimentalement [4, 5]

En 1979 Cirafici [6] a étudié le diagramme de phase Ga-Pr entre 0 et 50 at.% Ga en utilisant l'analyse thermique différentielle, radiographie et micrographie (Figure III.2). Ce diagramme comporte quatre composés définis: GaPr_2 (formation péritectique à 705 °C), Ga_3Pr_5 (formation péritectique à 855 °C), GaPr (formation péritectique à 1015 °C) et Ga_2Pr (Formation eutectique à 1470 °C). Un point eutectique se produit à environ 18,5 at.% Ga et 580 °C. Sur la base des travaux antérieurs de [4, 7] la présence de la phase GaPr_3 est exclue malgré plusieurs tentatives d'obtenir une phase homogène à cette composition.

Plus tard, par DRX, analyse thermique différentielle, métallographie et microscopie électronique à balayage, Dayan et al. [8] ont réexaminé le diagramme de phase dans l'intervalle 66,7-100 at.% Ga, et ils ont mentionné l'existence de deux nouveaux intermétalliques : Ga_2Pr et Ga_6Pr (Figure III.3). L'existence du Ga_4Pr est proposée sur la base des travaux expérimentaux indirects. Ga_2Pr est la composition stœchiométrique de la phase ϵ qui se forme de manière congruente à 1470 °C [8] et présente une structure hexagonale de type AlB_2 . Les deux composés Pr_3Ga_2 [6] et Ga_4Pr_9 [9] ont été observés, mais jamais confirmés.

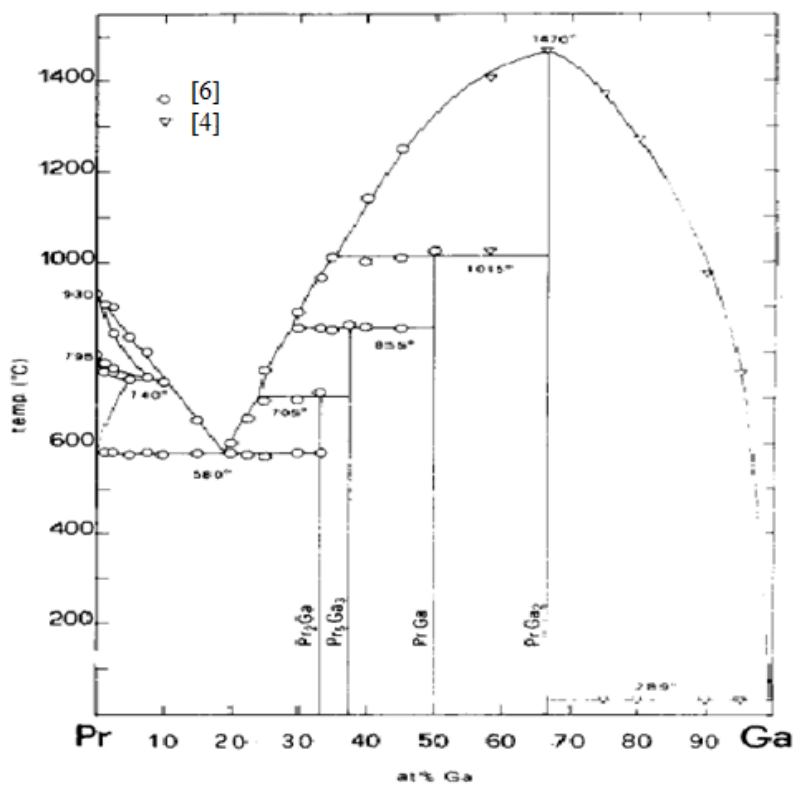


Figure III.2 : Diagramme de phase Ga-Pr évalué par Cirafici[6]

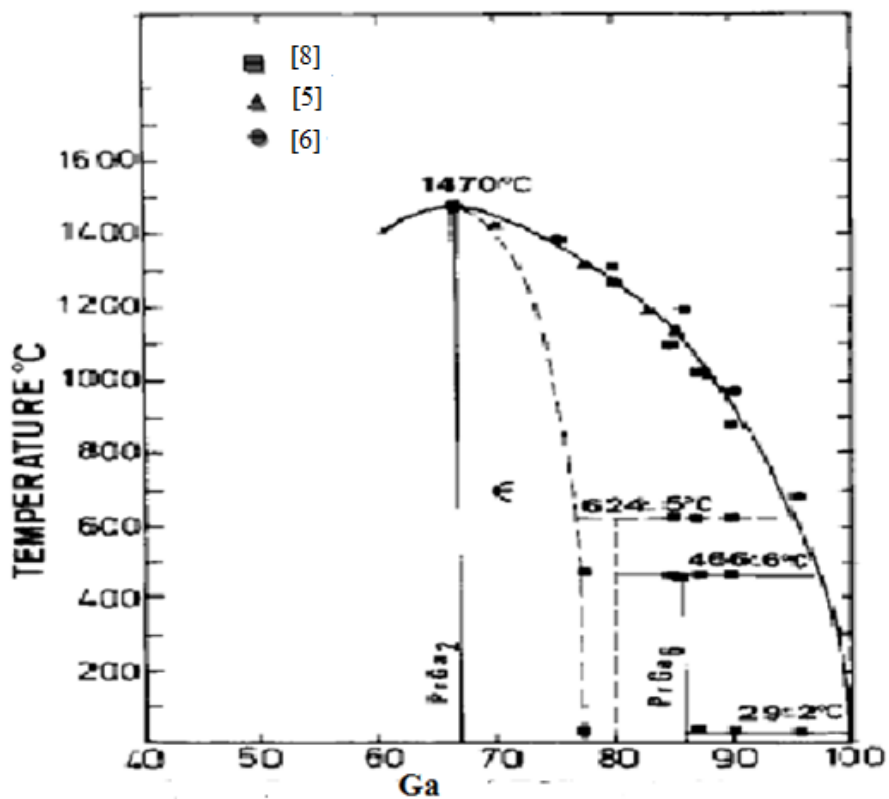


Figure III.3 : Diagramme de phase Ga-Pr évalué par Dayan et al.[8]

Le diagramme de phases Ga-Pr complet tiré de l'ouvrage de Massalski[10], est basé sur les travaux cités auparavant (Figure III.4). Il comporte six composés intermétalliques: Ga_2Pr présente une fusion congruente à 1743 K, tandis que les autres composés Ga_6Pr , Ga_4Pr , $GaPr$, Ga_3Pr_5 et $GaPr_2$ se décomposent par des réactions péritectiques à 739 K, 897 K, 1288 K, 1128 K et 978 K respectivement. Deux paliers eutectiques existent dans ce diagramme à 301.9 K et à 853 K et 81.5 at.% Pr. L'existence du composé Ga_4Pr n'est pas tout à fait confirmée.

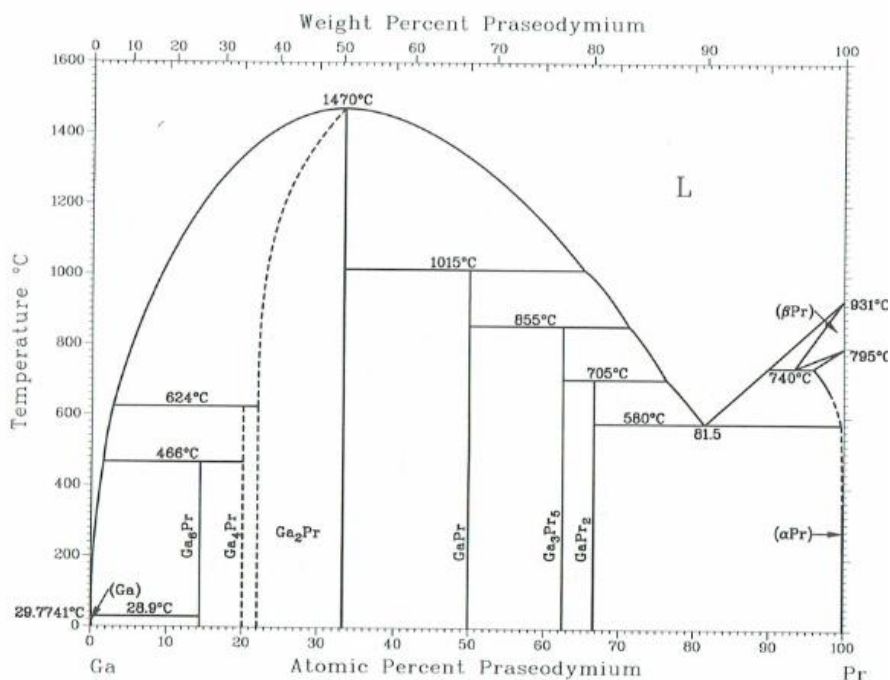


Figure III.4: Diagramme de phases Ga-Pr tiré de l'ouvrage Massalski[10]

III.2.1.2. Données cristallographiques:

Le composé Ga_6Pr étudié par Dayan et Kimmel [8] est isomorphe au prototype Ga_6Pu et se cristallise dans la structure $P4/nbm(tP14)$.

Selon Dayan et Kimmel[8] le réseau du composé Ga_2Pr est hexagonal de type AlB_2 ($P6/mmm$).

Le composé $GaPr$ a une structure de type CrB , groupe d'espace $Cmcm(oC8)$ obtenue par Cirafici[6].

Le composé Ga_3Pr_5 étudié par Yatsenko[9] est isomorphe au prototype Ba_5Si_3 se cristallise dans la structure $P4/ncc$ ($tP32$).

Le composé $GaPr_2$ étudié par Cirafici[6] est isomorphe au prototype Co_2Si se cristallise dans la structure $Pnma(oP12)$.

Le composé Ga_4Pr_9 étudié par Cirafici[6] est isomorphe au prototype Ga_4Sm_9 se cristallise dans la structure $I4/m$ (tI26).

III.2.1.3. Données thermodynamiques:

L'enthalpie de formation de l'intermétallique Ga_2Pr a été mesurée par Meschel et Kleppa[11] en utilisant un calorimétrie de synthèse directe à haute température (1373 ± 2 K) et ont trouvé la valeur de -69.3 ± 2.7 kJ/mol.

III.2.2. Résultats de Calculs ab-initio.

III.2.2.1 Composés confirmés

Comme première étape de calcul, on a examiné la convergence de deux paramètres utilisés comme données dans le code VASP. Le premier est le maillage de la première zone de Brillouin, ce paramètre garantira la convergence de l'énergie. Pour toutes les structures non uniformes, la méthode automatique a été utilisée. L'énergie de coupure $E_{cut-off}$ est le deuxième paramètre à optimiser. Une valeur de 620 eV est fixée comme énergie E_{cut} , et le K-point est fixé à 70 pour déterminer l'énergie totale des composées Ga_6Pr , Ga_3Pr , Ga_2Pr , $GaPr$, Ga_3Pr_5 et $GaPr_2$.

Les propriétés cristallographiques des éléments purs et les cinq composés (Ga_6Pr , Ga_2Pr , $GaPr$, Ga_3Pr_5 et $GaPr_2$) ainsi que leurs enthalpies de formation sont répertoriés dans le tableau III.1. Les paramètres de réseau obtenus sont en bonne concordance avec ceux déterminés expérimentalement, avec une différence ne dépassant pas 1.85%.

Tableau III.1: Paramètres cristallographiques et enthalpies de formation du système Ga-Pr.

phase	Symbole de Pearson et Prototype	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å°)			Réf	ΔH (kJ/mole)
			a	b	c		
Ga	oS8 (αGa)	Cmca	4.524	7.661	4.519	[12] Ce travail	
			4.573	7.7496	4.603		
αPr	hP4(αLa)	P63/mm c	3.672	-	11.834	[13] Ce travail	
			3.639	-	11.745		
Ga_6Pr	tI14 (Ga_6Pu)	P4/nbm	6.014	-	7.649	[8] Ce travail	-34.65
			6.010	-	7.650		
Ga_2Pr	hP3(AlB_2)	P6/mmm	4.281	-	4.289	[8] Ce travail	-67.49
			4.291	-	4.293		
GaPr	oC8(CrB)	Cmcm	4.447	11.337	4.189	[6] Ce travail	-57.41
			4.447	11.336	4.189		
Ga_3Pr_5	tP32(Ba_5Si_3)	P4/ncc	7.939	-	14.50	[9] Ce travail	-44.98
			7.939	-	14.50		
$GaPr_2$	oP12(Co_2Si)	Pnma	6.690	5.188	9.714	[6] Ce travail	-38.58
			6.690	5.188	9.713		

III.2.2.2. Composé Ga₄Pr

L'existence du composé Ga₄Pr a été rapportée par Dayan et al. [8], mais sans propriétés structurales. Cependant, il n'a jamais été confirmé par d'autres travaux.

Afin de clarifier la stabilité de ce composé, nous avons proposé 17 structures cristallines avec la structure A₄B pour calculer les enthalpies de formation pour chaque composé supposé. Les paramètres de réseau calculés et leurs enthalpies de formation sont résumés sur le tableau III.2. L'enthalpie la plus faible est obtenue pour la structure oP20 (Prototype Ga₄La). Une enthalpie de formation négative n'est pas suffisante pour confirmer l'existence de ce composé, il faut démontrer également qu'il stable mécaniquement. Pour cette raison nous avons déterminé les constants élastiques afin de confirmer l'existence et la stabilité de ce composé.

Tableau III.2: Propriétés cristallines et enthalpies de formation du composé Ga₄Pr calculés pour différentes structures suspectes.

Prototype	Symbole de Pearson	Numéro de groupe d'espace	Paramètres de maille (Å°)			ΔH (kJ/mol)
			a	b	c	
PtSn ₄	oC20	41	6.388	6.419	11.357	-9.16522
B ₄ Mg	oP20	62	5.464	4.428	7.472	-4.21814
PdSn ₄	oC20	68	6.442	11.445	6.389	314.62891
MoNi ₄	tI10	87	5.720		3.564	-16.55231
Cl ₄ Th	tI20	88	6.408		12.924	34.09932
NbTe ₄	tP10	103	6.551		6.847	52.76802
Pd ₄ Se	tP10	114	5.232		5.647	-7.43335
NbTe ₄	tP10	124	6.499		6.837	50.59862
Pb ₄ Pt	tP10	125	6.640		5.970	46.48184
B ₄ Th	tP20	127	7.256		4.113	22.42079
Al ₄ Ba	tI10	139	4.530		11.100	-40.71718
Ge ₄ Ir	hP15	152	6.215		7.784	26.69541
Ga ₄ Ni	cI40	197	8.430			-12.13146
CFe ₄	cP5	215	3.878			13.98320
F ₄ Si	cI10	217	5.459			36.52282
Hg ₄ Pt	cI10	229	6.186			36.79570
Ga ₄ La	oP20	47	4.355	12.956	7.745	-40.81075

Les conditions de stabilité mécanique de la structure orthorhombique sont proposées par Wu et al.[14]:

$$\begin{aligned}
 C_{11} > 0, \quad C_{22} > 0, \quad C_{33} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{55} > 0, \quad C_{66} > 0 \\
 [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0 \\
 (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0 \\
 (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 \\
 (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0
 \end{aligned}$$

Les coefficients d'élasticité calculés sont présentés dans le Tableau III.3. On peut remarquer que les deux dernières conditions ne sont pas satisfaites, donc le composé Ga₄Pr est mécaniquement instable et ne sera pas pris en compte dans l'optimisation Calphad.

Tableau III.3: Les constantes d'élasticité du composé Ga₄Pr.

C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₂	C ₂₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆
-747.7	-386.2	445.5	154.7	437.8	109.1	56.2	26.2	50.5

III.2.2.3. Composé suspecté: Ga₃Pr

La forte similitude entre les intermétalliques dans la gamme 0–50 at% dans les systèmes Ga-RE (RE = Er, Ho, Lu, Tm, Sc, Tb, Pr), nous a poussé à suspecter l'existence du composé Ga₃Pr selon la présence de Ga₃Er, Ga₃Ho, Ga₃Lu, Ga₃Tm, Ga₃Sc et Ga₃Tb ayant la même structure (Ni₃Sn). Nous avons donc, choisi pour ce composé le prototype de structure Hexagonal Ni₃Sn, et calculé son enthalpie de formation. Dans le tableau III.4 on donne Les paramètres de réseau et l'énergie de formation calculés dans la structure proposée.

Tableau III.4: Paramètres de réseau et enthalpie de formation du composé Ga₃Pr.

Prototype	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å°)			ΔH (kJ/mol)
			a	b	c	
Ni ₃ Sn	hP8	P6 ₃ /mmc	6.5422	5.6657	4.5838	-56.59

On a également déterminé les constantes d'élasticité pour vérifier la stabilité mécanique de cet intermétallique (tableau III.5). Les valeurs obtenues satisfaisent toutes les conditions de stabilité pour la structure hexagonale données par Wu et al.[14].

$$C_{12} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0,$$

$$(C_{11} + C_{12}) (C_{33}^2 - 2C_{13}^2) > 0$$

Tableau III.5: Constantes de rigidité élastique du composé Ga₃Pr.

C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆
132.1	32.1	37.3	127.6	57.4	50.0

III.2.3. Optimisation du système Ga-Pr

Les différentes études expérimentales du système Ga-Pr [5, 6, 8] ont confirmé l'existence de cinq intermétalliques Ga₆Pr, Ga₂Pr, GaPr, Ga₃Pr₅ et GaPr₂. La différence réside dans l'existence du composé Ga₃Pr ou Ga₄Pr. Selon des études menées par Dayan et al.[15] et Pelleg et al.[16] les lanthanides lourds forment le composé RGa₃ et le RGa₂ est une phase stœchiométrique, mais les lanthanides légers sont incapables de former le composé RGa₃ et le RGa₂ est donné avec une gamme d'homogénéité.

Toutes les études réalisées sur le système Ga-Pr n'ont pas confirmé le domaine d'existence de la phase Ga₂Pr ni l'existence des composés Ga₃Pr et Ga₄Pr. Afin de clarifier l'existence de ces deux composés, nous avons calculé les enthalpies de formation des composés Ga₃Pr et Ga₄Pr et déterminé leurs stabilités mécaniques. Le composé Ga₃Pr s'est avéré énergétiquement et mécaniquement stable, contrairement au composé Ga₄Pr. Par conséquent, dans la présente évaluation, nous avons pris en compte le composé Ga₃Pr et le Ga₂Pr est traité comme un composé stœchiométrique.

Lors de l'optimisation, quelques points d'équilibre du diagramme expérimental [5, 6, 8] et les enthalpies de formation des six composés déjà calculés par code VASP sont pris en considération. Concernant la phase liquide on a choisi le modèle de liquide associé avec trois espèces Ga, Ga₂Pr et Pr. Les paramètres thermodynamiques obtenus pour différentes phases sont résumés dans le tableau III.6. La figure III.5 représente le diagramme de phase restitué à partir de cette optimisation.

Tableau III.6: Paramètres thermodynamiques calculés du système Ga-Pr.

Phases	Paramètres thermodynamiques
Liquide	${}^0G_{Ga_2Pr}^{Liq} = -97348 + 96.82T + 2G_{Ga}^{Liq} + G_{Pr}^{Liq}$ ${}^0L_{Ga,Pr}^{Liq} = -171920 + 37.000 T$ ${}^1L_{Ga,Pr}^{Liq} = -36095 - 9.808 T$ ${}^2L_{Ga,Pr}^{Liq} = -5497$ ${}^0L_{Pr,Ga_2Pr}^{Liq} = -43247 + 58.37 T$ ${}^0L_{Ga,Ga_2Pr}^{Liq} = -90117 + 82.18T$
BCC	${}^0L_{Ga,Pr}^{BCC} = -150988 + 44T$ ${}^1L_{Ga,Pr}^{BCC} = -30845 + 8T$
DHCP	${}^0L_{Ga,Pr}^{DHCP} = -129383 + 44 T$ ${}^1L_{Ga,Pr}^{DHCP} = -12847 + 4T$
Ga ₆ Pr	$\Delta G^{Ga_6Pr} = -34968 + 2.268 T$
Ga ₃ Pr	$\Delta G^{Ga_3Pr} = -56700 + 7.450 T$
Ga ₂ Pr	$\Delta G^{Ga_2Pr} = -67680 + 6.280T$
GaPr	$\Delta G^{GaPr} = -57787 + 6.760T$
Ga ₃ Pr ₅	$\Delta G^{Ga_3Pr_5} = -44974 + 4.470T$
GaPr ₂	$\Delta G^{GaPr_2} = -39999 + 3.672T$

La comparaison entre le diagramme de phase Ga-Pr calculé [17] et expérimental est présentée à la figure **III.6**. Le liquidus calculé dans la partie riche en Ga est en bon concordance avec les résultats expérimentaux de Dayan et al. [8], tandis que dans la partie riche en Pr nos résultats correspondent bien aux données de Iandelli[4] et Yatsenko et al. [5].

Toutes les réactions invariantes sont bien reproduites par rapport aux données expérimentales (tableau **III.7**).

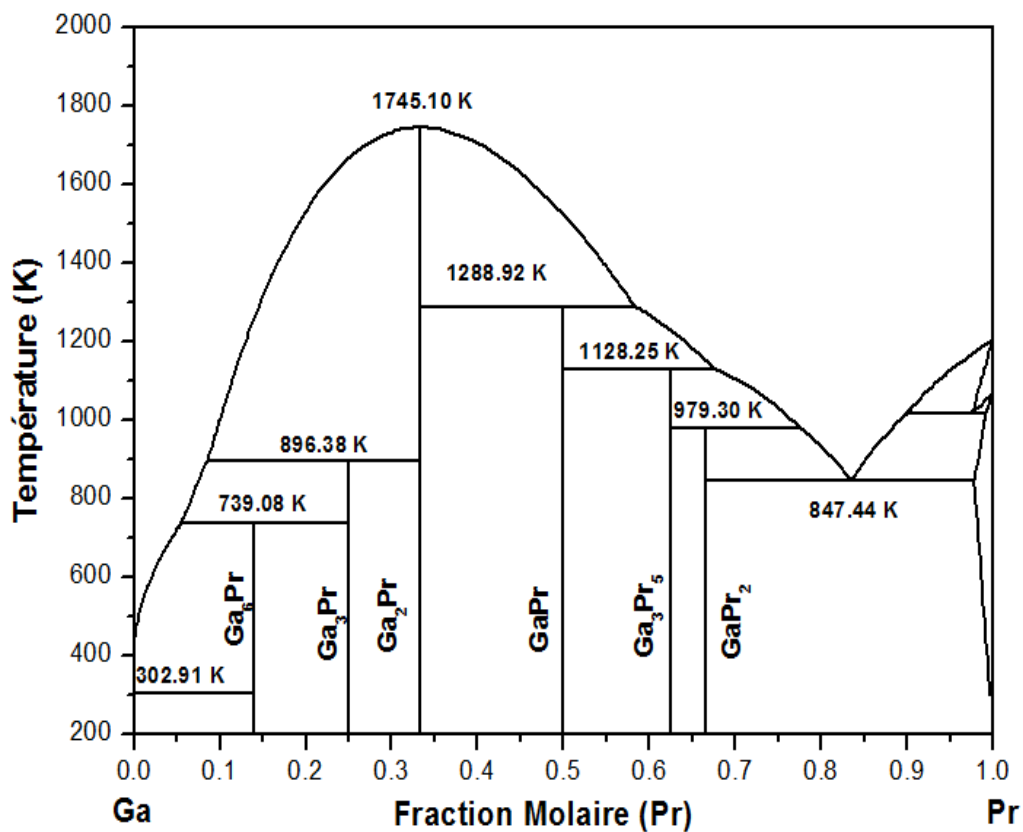


Figure III.5: Diagramme de phase Ga-Pr restitué.

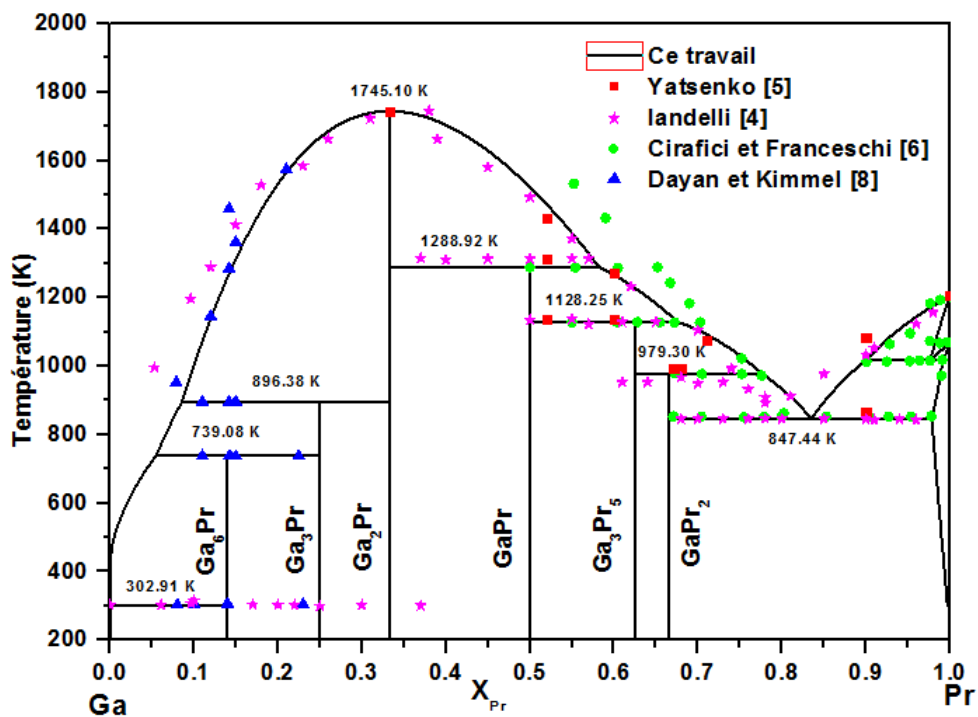


Figure III.6: Diagramme d'équilibre calculé avec les données expérimentales du système Ga-Pr.

Tableau III.7:Coordonnées des invariant dans le système Ga-Pr.

Réaction	Type de réaction	T (K)	X(Liq) at.% Pr	Références
Liq \leftrightarrow Ga + Ga ₆ Pr	Eutectique	302.91 302 \pm 2	1.3E-7 -	Ce travail [8]
Liq + Ga ₃ Pr \leftrightarrow Ga ₆ Pr	Peritectique	739.08 739 \pm 2	5.52 -	Ce travail [8]
Liq + Ga ₂ Pr \leftrightarrow Ga ₃ Pr	Peritectique	896.38 897 \pm 5	8.57 -	Ce travail [8]
Liq \leftrightarrow Ga ₂ Pr	Congruente	1745.10 1743	33.33 33.33	Ce travail [5]
Liq + Ga ₂ Pr \leftrightarrow GaPr	Peritectique	1288.92 1288 1313	58.25 - -	Ce travail [6] [5]
Liq + GaPr \leftrightarrow Ga ₃ Pr ₅	Peritectique	1128.25 1128 1138	67.64 - -	Ce travail [6] [5]
Liq + Ga ₃ Pr ₅ \leftrightarrow GaPr ₂	Peritectique	979.30 978 993	77.58 - -	Ce travail [6] [5]
Liq \leftrightarrow GaPr ₂ + DHCP	Eutectique	847.44 853 868	83.52 81.5 80	Ce travail [6] [5]
Liq + DHCP \leftrightarrow BCC	Catatectique	1017.72 1013	90.63 -	Ce travail [6]

III.2.4. Grandeurs thermodynamiques obtenues pour le système Ga-Pr

Les sept composés du système Ga-Pr ont été considérés stœchiométriques. Les enthalpies de formation obtenus par calculs VASP et Calphad des composés Ga₆Pr, Ga₄Pr, Ga₃Pr, Ga₂Pr, GaPr, Ga₃Pr₅ et GaPr₂ sont données sur le tableau III.8 et schématisées sur la figure III.7, avec les données expérimentales obtenues par Meschel et Kleppa[11] par calorimétrie de synthèse à haute température et ceux existant dans le plateforme de données en ligne (Materials project[18], OQMD [19], Aflow[20] et Jarvis [21]).

Tableau III.8: Enthalpies de formation des intermétalliques du système Ga-Pr.

Composé	ΔH (kJ/mol)	Méthodes	Réf
Ga ₆ Pr	-34.65	Ab-initio	Ce travail
	-34.96	Calphad	Ce travail
	-33.34	Ab-initio*	[18]
	-34.21	Ab-initio*	[19]
Ga ₄ Pr	-40.81	Ab-initio	Ce travail
Ga ₃ Pr	-56.59	Ab-initio	Ce travail
	-56.70	Calphad	Ce travail
	-55.12	Ab-initio*	[18]
	-55.60	Ab-initio*	[19]
	-55.28	Ab-initio*	[21]
Ga ₂ Pr	-67.49	Ab-initio	Ce travail
	-67.68	Calphad	Ce travail
	-69.3±2.7	Calorimétrie	[11]
	-66.88	Ab-initio*	[18]
	-66.69	Ab-initio*	[19]
	-67.28	Ab-initio*	[21]
GaPr	-57.41	Ab-initio	Ce travail
	-57.78	Calphad	Ce travail
	-55.79	Ab-initio*	[18]
	-55.99	Ab-initio*	[19]
	-57.01	Ab-initio*	[21]
Ga ₃ Pr ₅	-44.98	Ab-initio	Ce travail
	-44.97	Calphad	Ce travail
	-42.11	Ab-initio*	[18]
	-43.08	Ab-initio*	[19]
GaPr ₂	-38.58	Ab-initio	Ce travail
	-39.99	Calphad	Ce travail
	-36.71	Ab-initio*	[19]

* données obtenues à partir des bases de données en ligne : Materials Project [18], OQMD [19], et Jarvis [21]

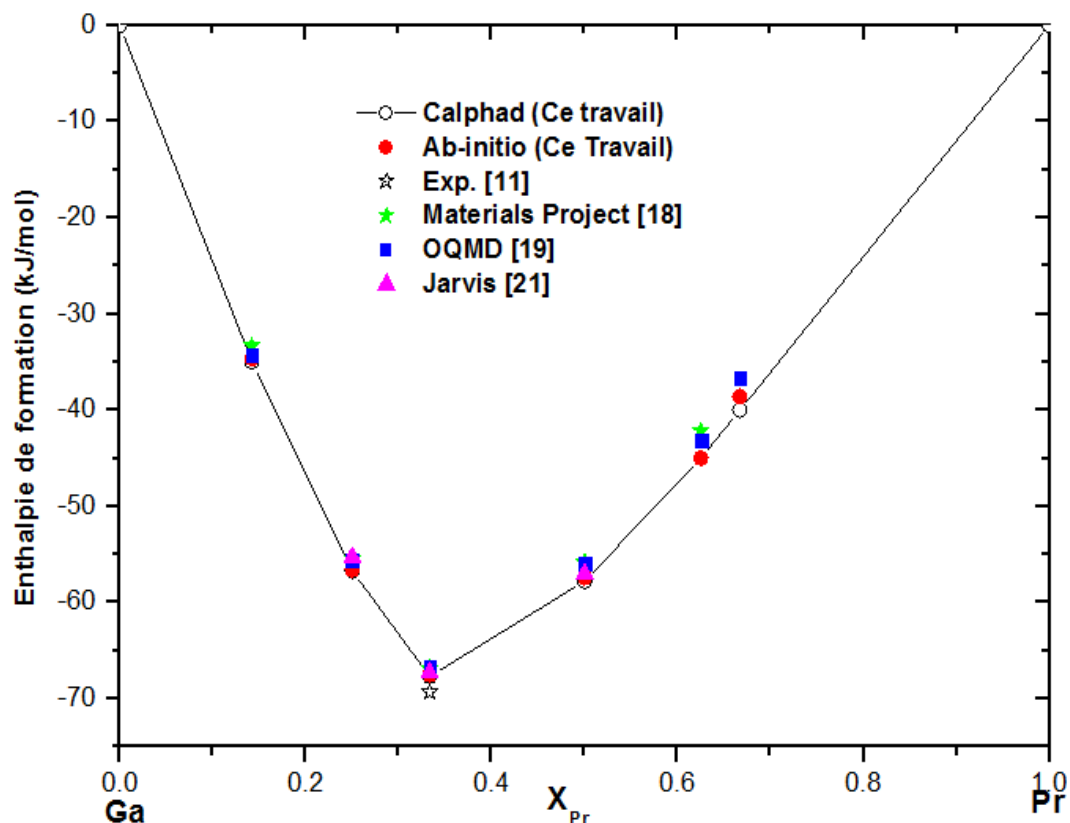


Figure III.7: Enthalpies de formation des intermétalliques Ga-Pr.

III.3. Système Gallium-Lanthane

III.3.1. Revue des travaux de la littérature

III.3.1.1. Diagramme d'équilibre :

Le diagramme Gallium-Lanthanum a été étudié par différents scientifiques. Les travaux réalisés jusqu'en 1991 ont été examinés par Palenzona et Cirafici[22]. Le diagramme de phase Ga-La a été étudié pour la première fois par Yatsenko[7] et Yatsenko et al. [5] (Figure III.8) en utilisant l'ATD, la DRX et la microscopie. Ces auteurs ont rapporté l'existence de quatre phases: Ga_2La , $GaLa$, Ga_3La_5 et $GaLa_3$. Le premier composé fond de manière congruente à 1450 °C. $GaLa$, Ga_3La_5 et $GaLa_3$ ont été formés par des réactions péritectiques à 1010 °C, 825 °C et 615 °C respectivement. Il y a également deux réactions eutectiques : $Liq \leftrightarrow Ga_2La + Ga$ à 30 °C et $Liq \leftrightarrow GaLa_3 + \beta La$ à 550 °C et environ 80 at. % La. Pour décrire l'eutectique du côté riche en Ga, Yatsenko[7] et Yatsenko et al. [5] ont utilisé le terme "dégénéré".

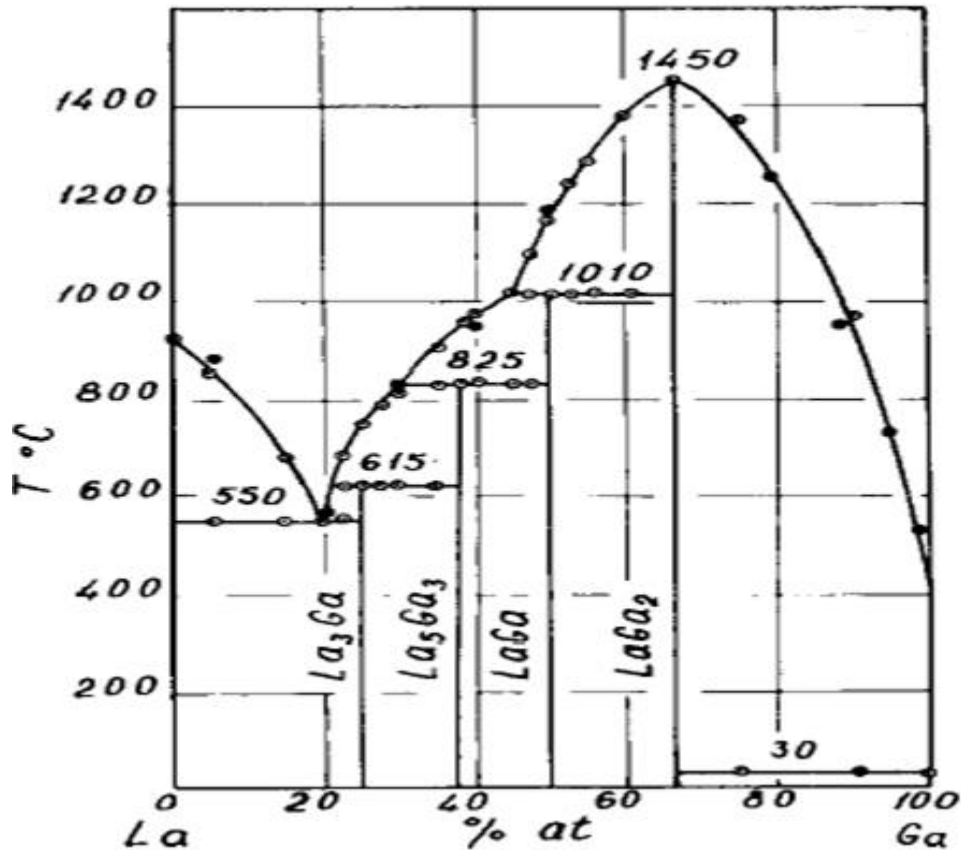


Figure III.8 : Diagramme de phases Ga-La établi expérimentalement[5, 7].

En 1981 Pelleg et al. [23] ont réétudié le côté riche en Ga des systèmes Ga-RE et ont signalé l'existence du composé Ga_6La formé à partir d'une réaction péritectique à 477°C . Cependant, Yatsenko[7] a mentionné un effet thermique inconnu à 726°C , tandis que Lu et al. [24] ont fixé la température de décomposition du Ga_6La à 700°C .

Dayan et al.[15] en utilisant des études couples de diffusion à l'état solide du lanthane avec le gallium, ont déterminé la gamme d'homogénéité de Ga_2La qui s'étend du côté riche en Ga de 18 à 33,33 at.% La. Leur étude exclut également l'existence possible de Ga_3La .

En 1982 Lu et al.[24] ont analysé la région riche en Ga du système Ga-La. Ils ont rapporté que Ga_2La a une homogénéité s'étendant de 28.4 à 33.3 at.% La, ce qui se produit lorsqu'un atome de La est remplacé de manière aléatoire par une paire d'atomes de Ga. Le système Ga-La est évalué par Palenzona et Cirafici[22] (Figure III.9) en se basant essentiellement sur les résultats de Yatsenko[7] et Yatsenko et al. [5]. Ce diagramme est adopté également dans la compilation de Massalski[10].

En 1984 Zevin et al. [25] ont étudié le système par DRX et ils ont proposé un nouveau composé Ga_4La , avec une structure orthorhombique ordonnée. Plus tard Kaplan et Kimmel [26, 27] ont réexaminé ce système. Les résultats obtenus par ces auteurs confirment l'existence du composé Ga_4La (ϵ') avec une concentration stœchiométrique de 80 at. % Ga et une température de décomposition péritectique à 480 °C.

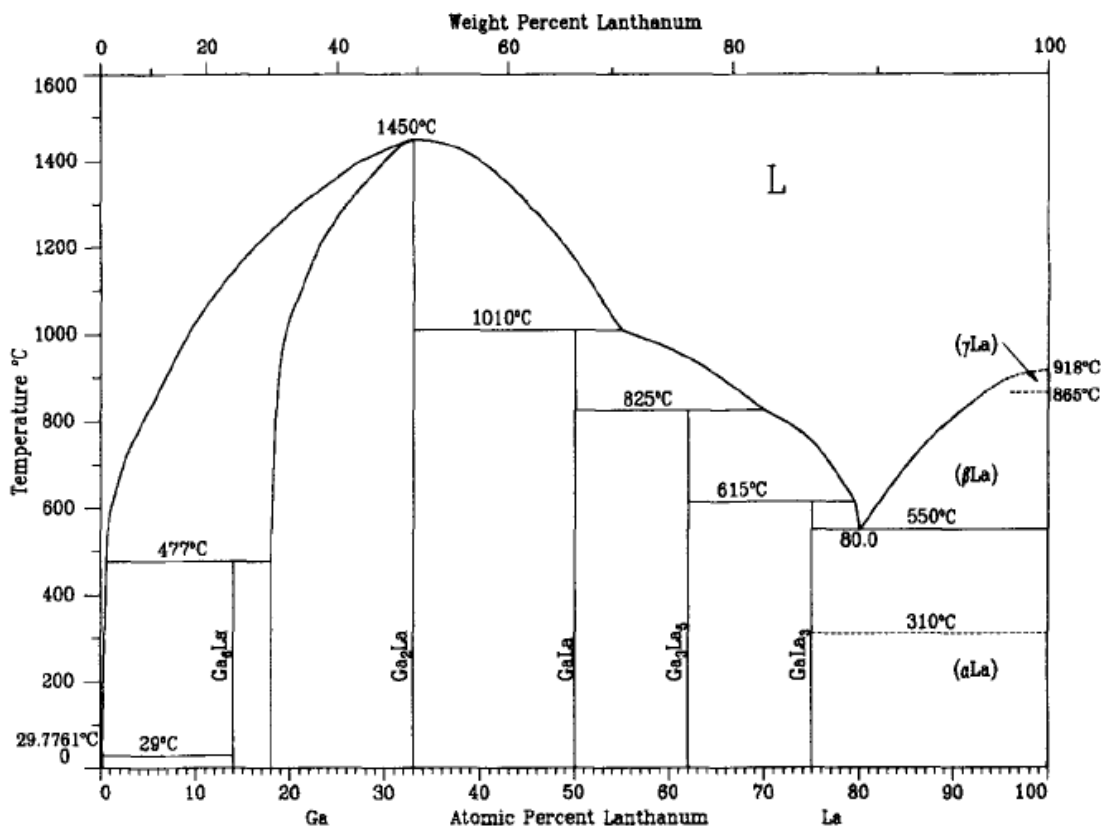


Figure III.9 : Diagramme de phases évalué Palenzona et Cirafici[22]

III.3.1.2. Données cristallographiques:

Pelleg et Kimmel[23] ont proposé une structure tetragonale de type Ga_6Pu pour Ga_6La . Tandis que Dwight et Downey[28] ont confirmé la formation de composé $GaLa$ avec une structure de type CrB orthorhombique, groupe d'espace $Cmcm$. Kaplan et Kimmel[26, 27] ont indiqué que le composé Ga_4La cristallise dans une structure de type orthorhombique. Haszko[29] ont rapporté la structure hexagonale de type AlB_2 pour Ga_2La . Le composé Ga_3La_5 étudié par Zhao et Corbett[30] est isomorphe au prototype Ba_5Si_3 se cristallisant dans le groupe d'espace $P4/ncc$ (tP32). Garde et al.[31] ont proposé la structure de type cubique de type $AuCu_3$ pour $GaLa_3$.

III.3.1.3. Données thermodynamiques:

Vnuchkova et al. [32] ont mesuré l'enthalpie de formation de l'intermétallique Ga_2La par la technique électrochimique EMF. En 2000 Meschel et Kleppa [33] ont mesuré l'enthalpie de ce composé par calorimétrie à 1373 K (-69.2 ± 2.4 kJ/mol).

En 2001 Babu et al. [34] ont déterminé les enthalpies de formation des trois composés Ga_2La , GaLa et Ga_3La_5 par calorimétrie en solution de gallium liquide à haute température.

Boer et al. [35] ont calculé par un modèle semi-empirique les enthalpies de formation des composés binaires Ga_2La , GaLa , Ga_3La_5 et GaLa_3 . Récemment Yang et al. [36] ont calculé les enthalpies de formation des composés Ga_6La , Ga_2La , GaLa et Ga_3La_5 par le code Vienna ab-initio Simulation Package (VASP).

III.3.1.4. Optimisation thermodynamiques du système Ga-La.

Le système Ga-La a été optimisé thermodynamiquement par Idbenali et Servant [37] (Figure III.10), en utilisant les données cités précédemment, en utilisant l'approche CALPHAD et le modèle de Redlich-Kister pour décrire l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide. Le liquidus dans la région riche en gallium est diffère considérablement de celui de l'expérimentale.

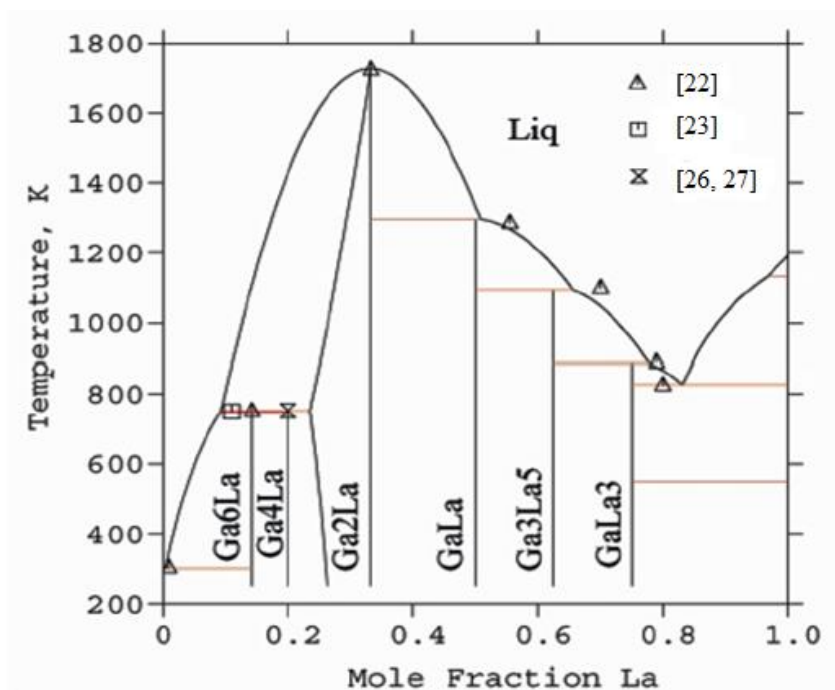


Figure III.10: Diagramme de phases optimisé par Idbenali et Servant [37].

III.3.2. Résultat Calculs ab-initio

Nous avons débuté nos calculs par la détermination de l'énergie cut-off et le maillage de la première zone de Brillouin. Une énergie cut-off égale à 620 eV et un K-point d'une valeur de 60 sont retenus pour calculer l'énergie total des composés Ga₆La, Ga₄La, Ga₂La, GaLa, Ga₃La₅ et GaLa₃.

Les propriétés structurales des éléments purs et les six composés ainsi que leurs enthalpies de formation sont répertoriés sur le tableau III.9. La différence maximale entre les paramètres de réseau calculés expérimentaux est d'environ 2.62%.

Tableau III.9: Paramètres cristallographiques du système Ga-La.

phase	Symbole de Pearson et Prototype	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å°)			Réf	ΔH (kJ/mole)
			a	b	c		
Ga	oS8 (αGa)	Cmca	4.524	7.661	4.519	[12]	
			4.573	7.7496	4.603	Ce travail	
αLa	hP4(αLa)	P63/mmc	3.765	-	12.150	[13]	
			3.771	-	12.064	Ce travail	
Ga ₆ La	tP14 (Ga ₆ Pu)	P4/nbm	6.094	-	7.692	[23]	
			6.098	-	7.785	Ce travail	
Ga ₄ La	oP20	Pmmm	4.403	7.542	13.015	[26]	
			4.355	7.745	12.956	Ce travail	
Ga ₂ La	hP3(AlB ₂)	P6/mmm	4.320	-	4.416	[29]	
			4.336	-	4.452	Ce travail	
GaLa	oC8(CrB)	Cmcm	4.5226	11.587	4.2559	[30]	
			4.567	11.561	4.253	Ce travail	
Ga ₃ La ₅	tP32(Ba ₅ Si ₃)	P4/ncc	8.068	-	14.756	[30]	
			8.09	-	14.764	Ce travail	
GaLa ₃	cP4(AuCu ₃)	Pm $\bar{3}$ m	5.61	-	-	[31]	
			4.94	-	-	Ce travail	

Composés hypothétiques dans la phase Ga₂La :

La phase intermédiaire Ga₂La est décrite par le modèle de sous-réseau avec trois composés hypothétiques GaGa₂, GaLa₂ et LaLa₂. Afin d'obtenir une optimisation efficace, les enthalpies de formation de ces composés hypothétiques sont calculées dans la structure

Ga₂La (tableau III.10). Les enthalpies de formation calculées seront introduites comme valeurs initiales dans l'optimisation thermodynamique du système Ga-La.

Tableau III.10 : Enthalpies de formation des composés hypothétiques dans la phase Ga₂La.

	GaGa ₂	LaLa ₂	GaLa ₂
ΔH (kJ/mol)	18.25	3.47	-22.10

III.3.3.Optimisation par l'approche CALPHAD.

Le modèle de liquide associé avec trois espèces Ga, Ga₂La et La est utilisé pour décrire l'enthalpie libre d'excès de la solution liquide, tandis que le modèle des sous réseaux est adopté pour décrire la phase intermédiaire Ga₂La. Les trois termes de la fonction enthalpie libre de Gibbs de la phase Ga₂La :

$$\begin{aligned}
 G_{ref}^{Ga_2La} &= y'_{Ga} y''_{Ga} G_{Ga:Ga}^{Ga_2La} + y'_{Ga} y''_{La} G_{Ga:La}^{Ga_2La} + y'_{La} y''_{Ga} G_{La:Ga}^{Ga_2La} + y'_{La} y''_{La} G_{La:La}^{Ga_2La} \\
 G_{ide}^{Ga_2La} &= RT[(y'_{Ga} \ln(y'_{Ga})) + y'_{La} \ln(y'_{La}) + 2(y''_{Ga} \ln(y''_{Ga}) + y''_{La} \ln(y''_{La}))] \\
 G_{exc}^{Ga_2La} &= y'_{Ga} y'_{La} y''_{Ga} \sum_{\vartheta=0}^n \vartheta L_{Ga,La:Ga}^{Ga_2La} (y'_{Ga} - y'_{La})^{\vartheta} + y'_{Ga} y'_{La} y''_{La} \sum_{\vartheta=0}^n \vartheta L_{Ga,La:La}^{Ga_2La} (y'_{Ga} - y'_{La})^{\vartheta} \\
 &\quad + y'_{Ga} y''_{Ga} y''_{La} \sum_{\vartheta=0}^n \vartheta L_{Ga:Ga,La}^{Ga_2La} (y''_{Ga} - y''_{La})^{\vartheta} \\
 &\quad + y'_{La} y''_{Ga} y''_{La} \sum_{\vartheta=0}^n \vartheta L_{La:Ga,La}^{Ga_2La} (y''_{La} - y''_{Ga})^{\vartheta}
 \end{aligned}$$

où y'_{Ga} et y'_{La} sont respectivement les fractions de sites de Ga et La dans le premier sous-réseau. y''_{Ga} et y''_{La} La fraction de site de Ga et La dans le second sous-réseau. ${}^0G_{Ga:Ga}^{Ga_2La}$, ${}^0G_{Ga:La}^{Ga_2La}$ et ${}^0G_{La:La}^{Ga_2La}$ sont les enthalpies libre de Gibbs des composés hypothétiques GaGa₂, GaLa₂ et LaLa₂, respectivement. ${}^0G_{La:Ga}^{Ga_2La}$ représente l'enthalpie libre de formation de l'intermétallique Ga₂La. Les enthalpies de formation du composé Ga₂La et des composés hypothétiques GaGa₂, GaLa₂ et LaLa₂ sont déterminé via le code VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)[38, 39].

Les différents paramètres thermodynamiques optimisés sont présentés dans le tableau III.11. Le diagramme restitué[17] est schématisé sur la figure III.11.

Tableau III.11: Paramètres optimisés du système Ga-La.

Phase	Paramètres
Liquide	${}^0G_{Ga_2La}^{Liq} = -87348 + 80.82T + 2G_{Ga}^{Liq} + G_{La}^{Liq}$ ${}^0L_{Ga,La}^{Liq} = -171800 + 23.51T$ ${}^1L_{Ga,La}^{Liq} = -24206 - 9.05T$ ${}^2L_{Ga,La}^{Liq} = +12400$ ${}^0L_{La,Ga_2La}^{Liq} = -90247 + 63.37T$ ${}^0L_{Ga,Ga_2La}^{Liq} = -100117 + 92.18T$
Ga ₂ La	${}^0G_{Ga:Ga}^{Ga_2La} = 62910 + 3GHSE RGA$ ${}^0G_{La:La}^{Ga_2La} = 10887 + 3GHSE RLA$ ${}^0G_{Ga:La}^{Ga_2La} = -202176 + 11.74T + 2GHSE RGA + GHSE RLA$ ${}^0G_{La:Ga}^{Ga_2La} = -61044 + GHSE RGA + 2GHSE RLA$ ${}^0L_{Ga:Ga,La}^{Ga_2La} = -99246 + 20.44T$ ${}^1L_{Ga:Ga,La}^{Ga_2La} = -8376 + 15.00T$ ${}^2L_{Ga:Ga,La}^{Ga_2La} = -78246$ ${}^0L_{La:Ga,La}^{Ga_2La} = -45246 + 4.20T$ ${}^0L_{Ga,La:La}^{Ga_2La} = +75000 + 14.40T$
Ga ₆ La	$\Delta G^{Ga_6La} = -35821 + 3.09T$
Ga ₄ La	$\Delta G^{Ga_4La} = -45690 + 3.047T$
GaLa	$\Delta G^{GaLa} = -57779 + 3.450T$
Ga ₃ La ₅	$\Delta G^{Ga_3La_5} = -43622 - 0.10T$
GaLa ₃	$\Delta G^{GaLa_3} = -29494 - 0.56T$

Le diagramme Ga-La calculé, avec les données expérimentales de Yatsenko et al.[5], Lu et al. [24], Pelleg et al. [23], Kaplan et Kimmel[26, 27] et évaluées par Idbenali et Servant [37],est présenté à la figure III.12 La courbe du liquidus calculée est plus proche des données expérimentales [5, 24] que celle évaluée précédemment par Idbenali et Servant [37]. Une comparaison des réactions invariantes est donnée sur le tableau III.12.

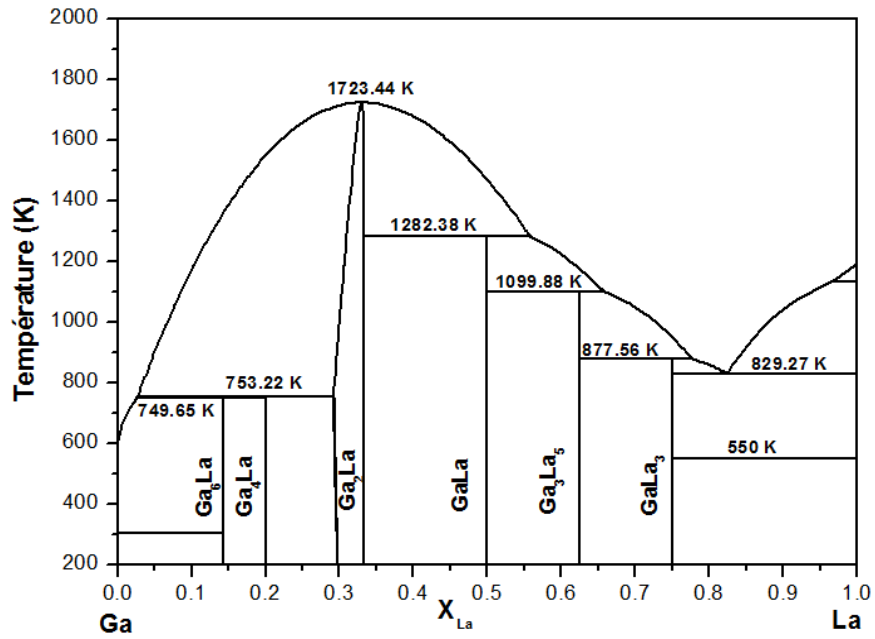


Figure III.11: Diagramme de phases Ga-La calculé via l'approche CALPHAD.

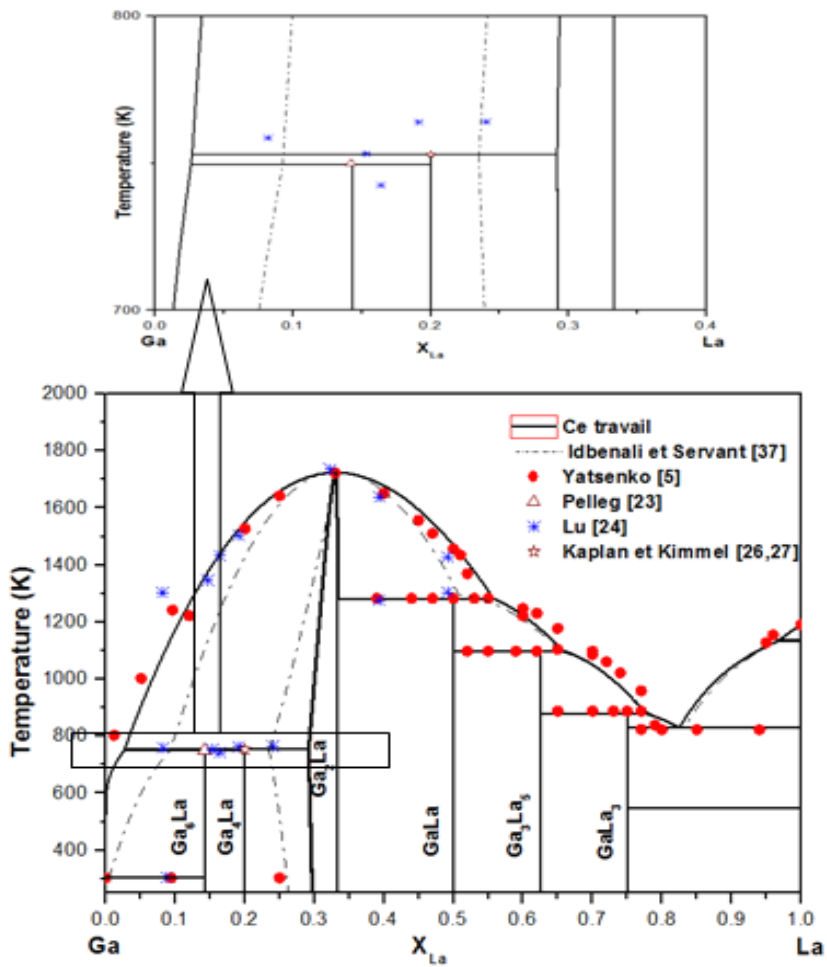


Figure III.12: Diagramme de phases Ga-La calculé et comparé aux données de la littérature.

Tableau III.12: Les invariants du système Ga-La optimisé, comparées avec ceux de la littérature.

Réaction	Type de réaction	T (K)	X(Liq) at.% La	Références
Liq ↔ Ga + Ga ₆ La	Eutectique	302.91 302 301.7	4.65 E-13 <0.1 0.5	Ce travail [24, 26] [37]
Liq + Ga ₄ La ↔ Ga ₆ La	Peritectique	749.65 750 748.6	2.62 0.5 9.2	Ce travail [23] [37]
Liq + Ga ₂ La ↔ Ga ₄ La	Peritectique	753.22 753 752.3	2.70 - 9.3	Ce travail [24, 26] [37]
Liq ↔ Ga ₂ La	Congruente	1723.44 1723 1727	33.33 33.33 33.33	Ce travail [24, 26] [37]
Liq + Ga ₂ La ↔ GaLa	Peritectique	1282.38 1283 1295	55.78 55.55 50.8	Ce travail [24, 26] [37]
Liq + GaLa ↔ Ga ₃ La ₅	Peritectique	1099.88 1098 1095	65.74 70 65.5	Ce travail [24, 26] [37]
Liq + Ga ₃ La ₅ ↔ GaLa ₃	Peritectique	877.56 888 885.8	77.74 79 77.7	Ce travail [24, 26] [37]
Liq ↔ GaLa ₃ + FCC	Eutectique	829.27 823 826	82.47 80 83.0	Ce travail [24, 26] [37]
Liq + βLa ↔ γLa	Catatectique	1134.00 1138 1134	96.62 94 96.79	Ce travail [24, 26] [37]

III.3.4. Grandeurs thermodynamiques

Les enthalpies de formation des composés Ga₆La, Ga₄La, Ga₂La, GaLa, Ga₃La₅ et GaLa₃, obtenues par des calculs VASP et Calphad sont présentés dans le tableau **III.13** et sur la figure **III.13** avec les résultats expérimentaux de Meshel et Kleppa[33], Babu et al. [34], Vnuchkova et al. [32], estimées par le modèle de Miedema[35], ainsi que ceux déterminées par calcul ab-initio de Yang et al. [36] et figurant dans les bases de données en ligne (Materialsproject[18], OQMD [19], Aflow[20] et Jarvis [21]). Les enthalpies de formation calculées et optimisées sont en bon accord avec celle calculées par la méthode ab-initio et mesurées par calorimétrie et elles sont acceptables par rapport à celles prédites [35], surtout si on tient en compte les grandes incertitudes du modèle Miedema et les mesures électrochimiques EMF.

Tableau III.13: Enthalpies de formation des intermétalliques Ga-La.

Composé	ΔH (kJ/mol)	Méthodes	Réf
Ga ₆ La	-35.99	Ab-initio	Ce travail
	-35.82	Calphad	Ce travail
	-41.94	Calphad	[37]
	-37.5±3.7	Calorimétrie	[34]
	-42.70	Modèle Miedema	[35]
	-35.17	Ab-initio*	[18]
	-35.75	Ab-initio*	[19]
Ga ₄ La	-44.30	Ab-initio	Ce travail
	-45.69	Calphad	Ce travail
	- 55.03	Calphad	[37]
	-49.34	Ab-initio*	[20]
Ga ₂ La	-67.91	Ab-initio	Ce travail
	-67.39	Calphad	Ce travail
	-72.88	Calphad	[37]
	-69±3.7	Calorimétrie	[34]
	-69.2±2.4	Calorimétrie	[33]
	-74.60	EMF	[32]
	-67.50	Modèle Miedema	[35]
	-67.84	Ab-initio*	[18]
	-67.55	Ab-initio*	[19]
-69.67	Ab-initio*	[20]	
GaLa	-57.48	Ab-initio	Ce travail
	-57.77	Calphad	Ce travail
	- 77.74	Calphad	[37]
	-74.8±3.7	Calorimétrie	[34]
	-73.50	Modèle Miedema	[35]
	-57.05	Ab-initio*	[18]
	-56.86	Ab-initio*	[19]
	-59.17	Ab-initio*	[20]
	-59.12	Ab-initio*	[21]
Ga ₃ La ₅	-44.18	Ab-initio	Ce travail
	-43.62	Calphad	Ce travail
	-58.51	Calphad	[37]
	-62.6±4.5	Calorimétrie	[34]
	-61.80	Modèle Miedema	[35]
	-44.52	Ab-initio*	[18]
	-45.20	Ab-initio*	[19]
	-42.11	Ab-initio*	[20]
GaLa ₃	-25.23	Ab-initio	Ce travail
	-29.49	Calphad	Ce travail
	-38.63	Calphad	[37]
	-41.00	Modèle Miedema	[35]
	-26.69	Ab-initio*	[19]
	-28.71	Ab-initio*	[20]
	-26.92	Ab-initio*	[21]

* données obtenues à partir des bases de données en ligne : Materials project[18], OQMD [19], Aflow[20] et Jarvis [21]

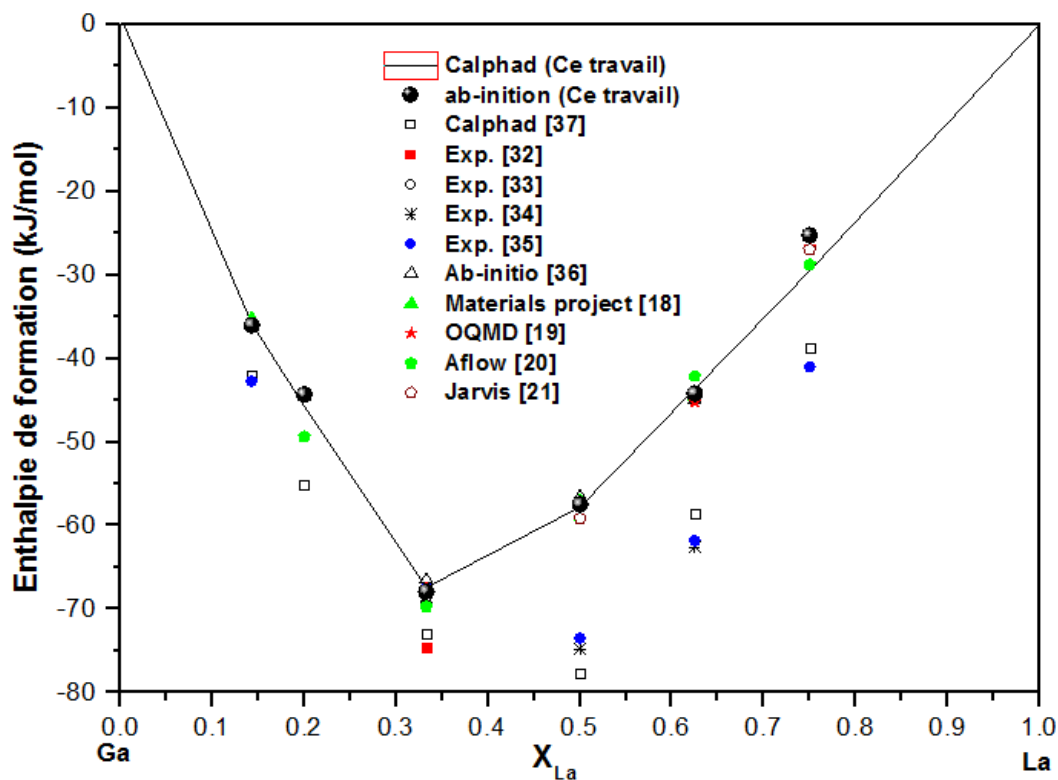


Figure III.13: Enthalpies de formation des intermétalliques du système Ga-La.

III.4. Système Gallium-Lutétium.

III.4.1 Revue des données de la littérature.

III.4.1.1. Diagramme de phase et données cristallographiques

Le système binaire Ga-Lu a été étudié expérimentalement par Yatsenko et al. [5] en utilisant différentes techniques telles que l'analyse thermique différentielle et la diffraction des rayons X (Figure III.14). Ces auteurs ont noté l'existence de cinq composés intermétalliques : Ga_3Lu , Ga_2Lu , Ga_3Lu_2 , $GaLu$ et Ga_3Lu_5 . Les composés Ga_3Lu_2 , $GaLu$ et Ga_3Lu_5 fondent de manière congruente à 1280 °C, 1350 °C et 1420 °C respectivement. Ga_3Lu et Ga_2Lu ont été formés par des réactions péritectiques à 930 °C et 1170 °C respectivement. Quatre réactions eutectiques ont été signalé dans le système Ga-Lu : entre (α Ga) et Ga_3Lu , l'eutectique est dégénéré, entre Ga_3Lu_2 et $GaLu$ à 1220 °C et environ 43 at.% Lu, entre $GaLu$ et Ga_3Lu_5 à 1330 °C et environ 53 at.% Lu, entre Ga_3Lu_5 et Lu à 1160 °C et environ 80 at.% Lu.

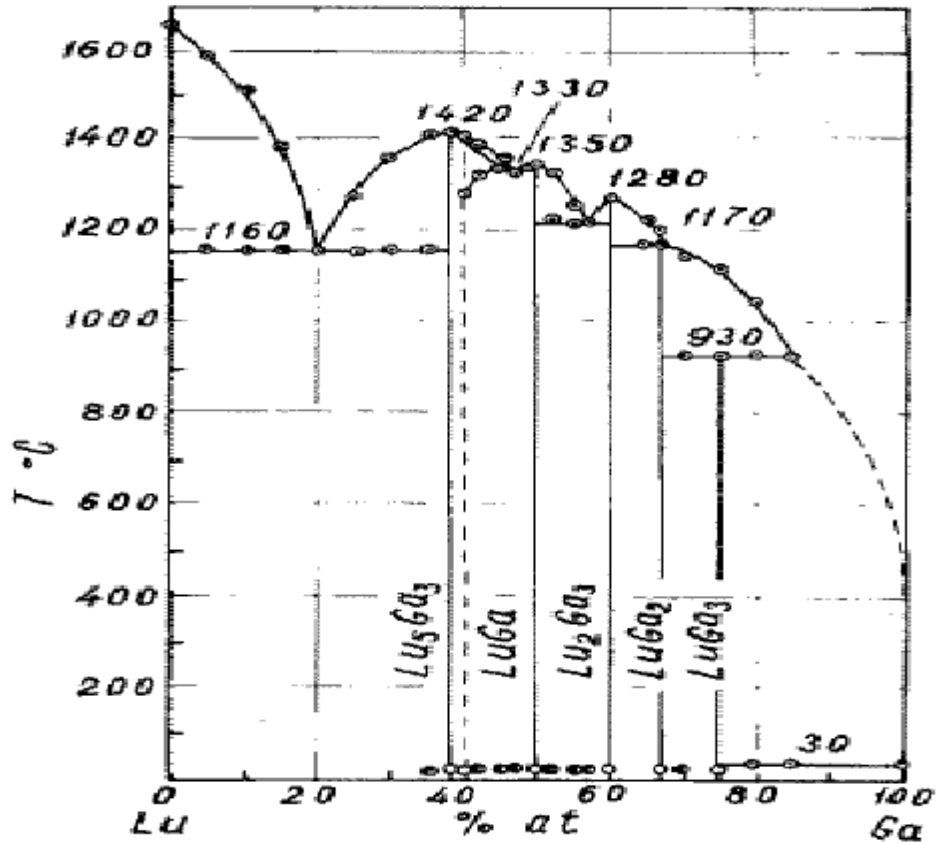


Figure III.14: Diagramme expérimental du système Ga-Lu [5].

Cependant, Yatsenko et al.[40] ont signalé l'existence d'une nouvelle phase Ga_5Lu_3 en utilisant des méthodes de rayons X sur monocristallins, avec une structure cristalline Ga_5Tm_3 et un groupe d'espace $Pnma$.

En 1990, Massalski[10] a également fourni une version actualisée du diagramme de phase du système Ga-Lu (Figure III.15), basée sur les travaux de Yatsenko et al. [5, 40]. Ce diagramme de phases contient cinq intermétalliques: Ga_3Lu , Ga_2Lu , Ga_5Lu_3 , $GaLu$ et Ga_3Lu_5 et deux solutions terminales solides, (αGa) et (αLu).

Bayanov et Soboleva[41] ont déterminé par la méthode EMF dans l'intervalle des températures 673-875 K l'enthalpie de formation et l'entropie du composé intermétallique Ga_3Lu . Sur la base de leur mesure calorimétrique à 1373 ± 2 K, Meshel et Kleppa[11] ont déterminé l'enthalpie standard de formation du même composé.

Boer et al. [35] ont calculé par un modèle semi-empirique les enthalpies de formation des cinq composés existant dans le système Ga-Lu. Récemment Boukideur et al. [42] ont déterminé les enthalpies de formation des composés Ga_3Lu , Ga_2Lu , Ga_5Lu_3 , $GaLu$ et Ga_3Lu_5 par le code Vienna ab-initio Simulation Package (VASP).

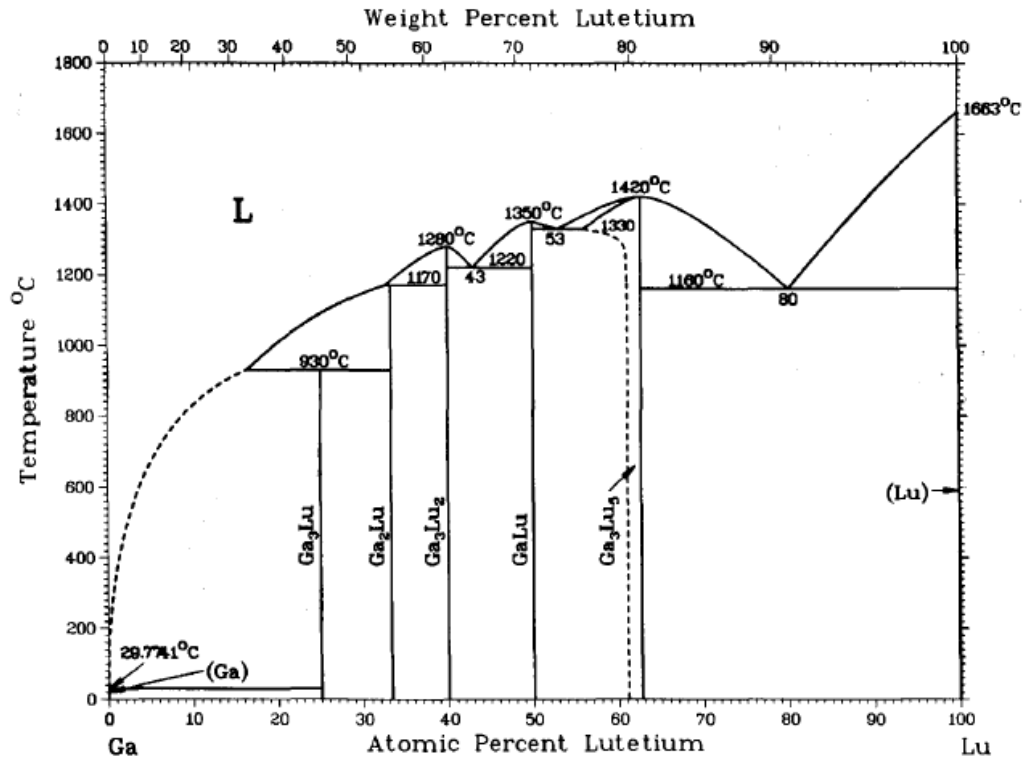


Figure III.15: Diagramme de phase du système Gallium-Lutétium compilé par Massalski[10].

III.4.1.2. Optimisation thermodynamiques du système Ga-Lu

Le système Ga-Lu a été optimisé par Boukideur et al. [42] (Figure III.16) par la méthode Calphad. Cette modélisation est effectuée selon les modèles de Redlich-Kister et le modèle associé.

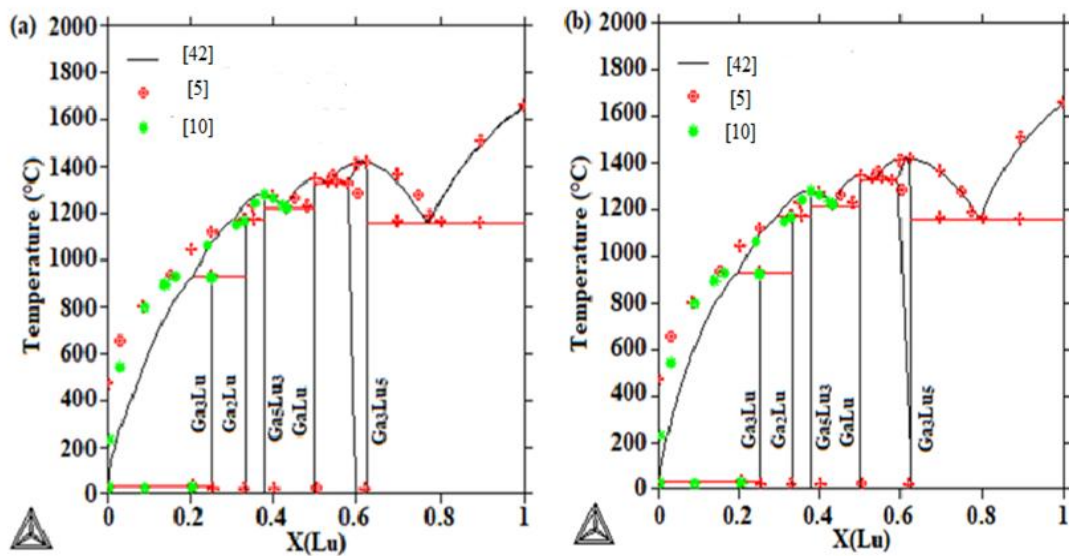


Figure III.16: Diagramme de phase Ga-Lu calculé par Boukideur et al. [42].

(a) Modèle de Redlich-Kister (b) Modèle liquide associé.

III.4.2. Résultats de calculs ab-initio

Les propriétés cristallographiques des éléments purs et des cinq composés (Ga_3Lu , Ga_2Lu , Ga_5Lu_3 , GaLu et Ga_3Lu_5 .) sont répertoriés dans le tableau III.14. Les résultats obtenus sont en bonne concordance avec les résultats de la littérature, avec une différence maximale d'environ 2.62%.

Tableau III.14: Données cristallographiques du système Ga-Lu.

phase	Symbole de Pearson et Prototype	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)			Réf
			a	b	c	
Ga	αGa	Cmca	4.524	7.661	4.519	[12]
			4.501	7.748	4.624	[42]
			4.573	7.7496	4.603	Ce travail
αLu	hP2 (Mg)	P6 ₃ /mmc	3.518	3.518	5.581	[45]
			3.526	3.526	5.471	[42]
			3.524	3.524	5.469	Ce travail
Ga_3Lu	cP4 (Cu_3Au)	Pm3m	4.200	4.200	4.200	[46]
			4.218	4.218	4.218	[42]
			4.228	4.228	4.228	Ce travail
Ga_2Lu	oI12 (Cu_2Ce)	Imma	4.185	6.85	8.044	[47]
			4.208	6.856	8.133	[42]
			4.21	6.831	8.122	Ce travail
Ga_5Lu_3	oP32 (Ga_5Tm_3)	Pnma	11.24	9.515	5.96	[40]
			11.320	9.561	5.965	[42]
			11.183	9.535	6.004	Ce travail
GaLu	oC8 (CrB)	Cmcm	4.209	10.581	4.000	[28]
			4.273	10.637	3.977	[42]
			4.234	10.605	4.007	Ce travail
Ga_3Lu_5	hP16 (Si_3Mn_5)	P6 ₃ /mcm	8.382	8.382	6.341	[48]
			8.414	8.414	6.337	[42]
			8.435	8.435	6.304	Ce travail

Composés hypothétiques dans la phase Ga_3Lu_5 :

La phase intermédiaire Ga_3Lu_5 est décrite selon le modèle des sous-réseaux avec trois composés hypothétiques Ga_3Ga_5 , Ga_5Lu_3 et Lu_3Lu_5 . Afin d'obtenir une optimisation efficace, on a déterminé les enthalpies de formation de ces composés hypothétiques selon la structure Ga_3Lu_5 (tableau III.15). Les enthalpies de formation calculées seront introduites comme valeurs initiales dans l'optimisation thermodynamique du système Ga-Lu.

Tableau III.15: Enthalpies de formation des hypothétiques de la phase Ga_3Lu_5 .

	Ga_3Ga_5	La_3Lu_5	Ga_5Lu_3
ΔH (kJ/mol)	4.790	20.46	-29.92

III.4.3. Optimisation du système Ga-Lu.

L'étude thermodynamique du système Ga-Lu a été menée en employant à la fois quelques points expérimentaux du diagramme de phases de la compilation de Massalski[10] et les enthalpies de formation des intermétalliques: Ga_3Lu , Ga_2Lu , Ga_5Lu_3 , GaLu et Ga_3Lu_5 que nous avons obtenus par le code VASP. L'enthalpie libre d'excès de la phase liquide a été modélisée selon le modèle de liquide associé avec trois espèces Ga, Ga_1Lu_1 et Lu, tandis que le modèle des sous réseaux est adopté pour décrire la phase intermédiaire Ga_2Lu . Les paramètres optimisés des différentes phases sont présentés dans le tableau III.16. Le diagramme de phases calculé est présenté sur la figure III.17.

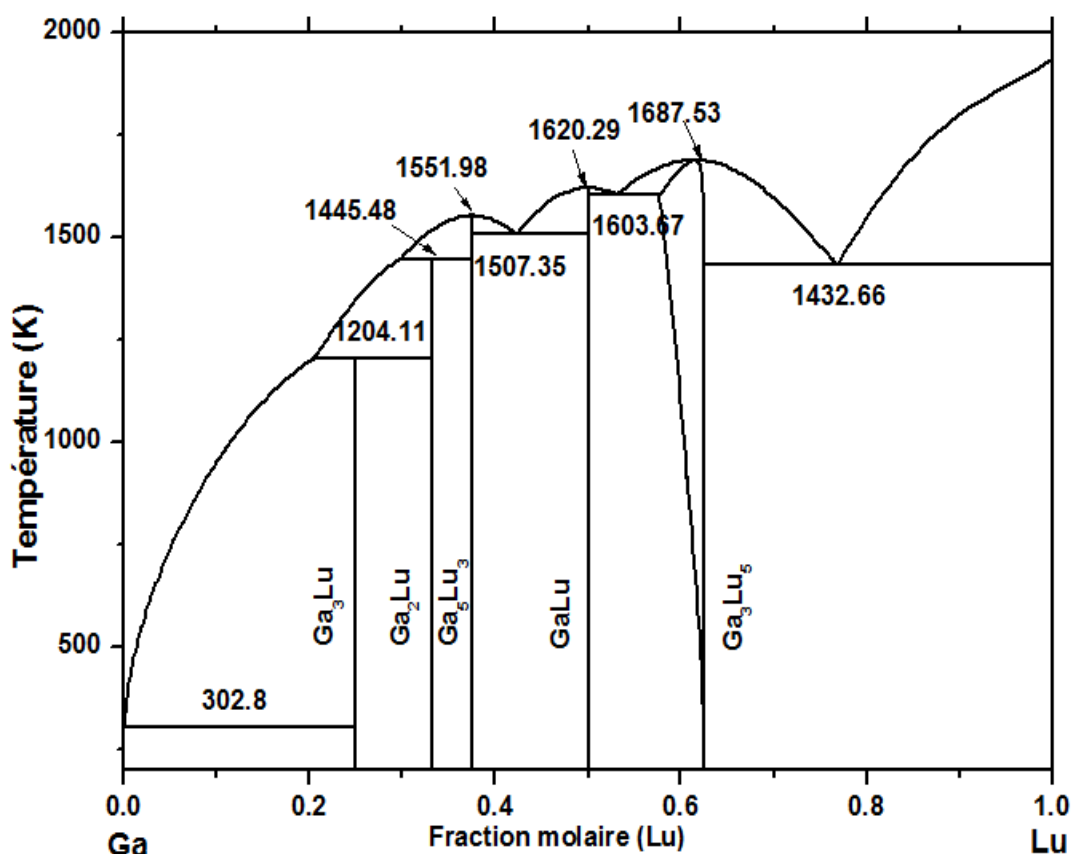
**Figure III.17:** Diagramme de phases Ga-Lu calculé.

Tableau III.16: Paramètres thermodynamiques calculés du système Ga-Lu.

Phases	Paramètres
Liquide	${}^0G_{Ga1Lu1}^{Liq} = -99500 + 2.376 T + G_{Ga}^{Liq} + G_{Lu}^{Liq}$ ${}^0L_{Ga,Lu}^{Liq} = -170800 - 11.8 T$ ${}^1L_{Ga,Lu}^{Liq} = -90238.8494 + 49.34T$ ${}^2L_{Ga,Lu}^{Liq} = 65009.6 - 2T$ ${}^0L_{Ga,Ga1Lu1}^{Liq} = -34117 - 24.8 T$ ${}^0L_{GaLu,Lu}^{Liq} = -43247 + 8.37 T$
Ga ₃ Lu ₅	${}^0G_{Ga:Ga}^{Ga_3Lu_5} = 4832.625 + GHSEGA$ ${}^0G_{Lu:Lu}^{Ga_3Lu_5} = 18388.875 + GHSELU$ ${}^0G_{Ga:Lu}^{Ga_3Lu_5} = -47301 - 8.26T + 0.375GHSEGA + 0.625GHSELU$ ${}^0G_{Lu:Ga}^{Ga_3Lu_5} = -30904 + 0.625GHSEGA + 0.375GHSELU$ ${}^0L_{Ga:Ga,Lu}^{Ga_3Lu_5} = -81400 - 2.7T$ ${}^1L_{Ga:Ga,Lu}^{Ga_3Lu_5} = +12700 - 2.5T$ ${}^0L_{Ga,Lu:Lu}^{Ga_3Lu_5} = -6946 + 17.20T$ ${}^1L_{Ga,Lu:Lu}^{Ga_3Lu_5} = -11246 + 5T$
Ga ₃ Lu	$\Delta G^{Ga_3Lu} = -46502 - 4.81T$
Ga ₂ Lu	$\Delta G^{Ga_2Lu} = -54527 - 6.01T$
GaLu	$\Delta G^{GaLu} = -58107 - 5.72T$
Ga ₅ Lu ₃	$\Delta G^{Ga_5Lu_3} = -58208 - 6.36T$

Le diagramme de phase Ga-Lu calculé et comparé avec les résultats expérimentaux de Yatsenko et al. [5] et évaluées par Boukideur et Selhaoui[42]est présenté sur la figure III.18. La courbe de liquidus calculée est plus proche des données expérimentales [5, 24] une petite différence dans le liquidus est observée dans la partie riche en Ga. Les différentes réactions invariantes dans le diagramme Ga-Lu sont données dans le tableau III.17 et comparées avec les résultats de la littérature.

Les résultats des calculs VASP et Calphad des enthalpies de formation sont présentés dans le tableau III.18 et sur la figure III.19 avec les données expérimentales obtenues par Bayanov et Soboleva[41] et Meshel et Kleppa[11], estimées par le modèle de Miedema[35], ainsi que les valeurs calculées par la méthode ab-initio de Boukideur et al. [42] et données dans les bases de données en ligne (Materials project[18], OQMD [19] et

Jarvis [21]). Les enthalpies de formation calculées et optimisées sont en bon accord avec celle calculées par la méthode ab-initio et mesurées par calorimétrie.

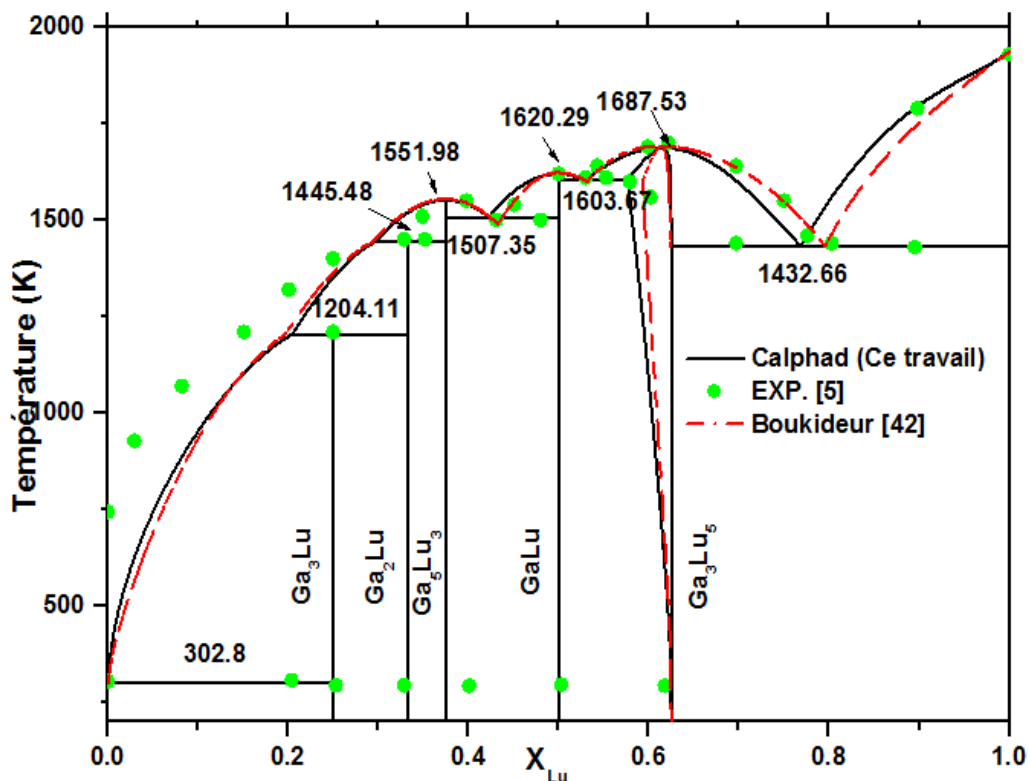


Figure III.18: Diagramme de phases Ga-Lu optimisé et comparé aux données expérimentales.

Tableau III.17: Invariants du système Ga-Lu.

Réaction	Type de réaction	T (K)	X(Liq) at.% Lu	Références
Liq ↔ Ga + Ga ₃ Lu	Eutectique	302.80	0.08	Ce travail
		302	0.09	[5]
		302.8	0.1	[42]
		302.8	0.1	[42]
Liq + Ga ₂ Lu ↔ Ga ₃ Lu	Peritectique	1204.11	20.4	Ce travail
		1203	15	[5]
		1203	20	[42]
		1203	19	[42]

Liq+Ga ₅ Lu ₃ ↔ Ga ₂ Lu	Peritectique	1445.48	29.7	Ce travail
		1443	32	[5]
		1444	30.2	[42]
		1443	29.3	[42]
Liq ↔ Ga ₅ Lu ₃	Congruente	1551.98	37.5	Ce travail
		1553	37.5	[5]
		1553	37.5	[42]
		1555	37.5	[42]
Liq ↔ GaLu+Ga ₅ Lu ₃	Eutectique	1507.35	42.2	Ce travail
		1493	43	[5]
		1494	42.7	[42]
		1490	43.2	[42]
Liq ↔ GaLu	Congruente	1620.29	50	Ce travail
		1623	50	[5]
		1622	50	[42]
		1623	50	[42]
Liq ↔ Ga ₃ Lu ₅ + GaLu	Eutectique	1603.67	53.01	Ce travail
		1603	53	[5]
		1604	52.8	[42]
		1601	53.2	[42]
Liq ↔ Ga ₃ Lu ₅	Congruente	1687.57	62.5	Ce travail
		1693	62.5	[5]
		1693	62.5	[42]
		1692	62.5	[42]
Liq ↔ Ga ₃ Lu ₅ + (βLu)	Eutectique	1432.66	76.86	Ce travail
		1433	80	[5]
		1431	77.2	[42]
		1432	79.5	[42]

Tableau III.18: Enthalpies de formation des intermétalliques du système Ga-Lu.

Composé	ΔH (kJ/mol)	Méthodes	Réf
Ga ₃ Lu	-46.42	Ab-initio	Ce travail
	-46.502	Calphad	Ce travail
	- 49.4	Modèle Miedema	[35]
	-52.2	Calorimétrie	[11]
	-45.2	EMF	[41]
	- 48.240	Ab-initio	[18]
	-46.599	Ab-initio	[19]
	- 45.644	Ab-initio	[21]
	-47.564	VASP	[42]
	-47.551	Calphad (R-K)	[42]
-47.254	Calphad (A)	[42]	
Ga ₂ Lu	-54.66	Ab-initio	Ce travail
	-54.527	Calphad	Ce travail
	-62.5	Modèle Miedema	[35]
	-55.476	Ab-initio	[18]
	- 54.247	Ab-initio	[21]
	-55.572	VASP	[42]
	-58.860	Calphad (R-K)	[42]
-56.323	Calphad (A)	[42]	
Ga ₅ Lu ₃	-58.69	Ab-initio	Ce travail
	-58.107	Calphad	Ce travail
	-69.4	Modèle Miedema	[35]
	-58.370	Ab-initio	[18]
	-58.466	VASP	[42]
	-57.084	Calphad (R-K)	[42]
-58.614	Calphad (A)	[42]	
GaLu	-58.28	Ab-initio	Ce travail
	-58.208	Calphad	Ce travail
	-71.9	Modèle Miedema	[35]
	-58.756	Ab-initio	[18]
	-58.563	Ab-initio	[19]
	-59.394	Ab-initio	[21]
	-58.659	VASP	[42]
	-52.406	Calphad (R-K)	[42]
-58.283	Calphad (A)	[42]	
Ga ₃ Lu ₅	-46.48	Ab-initio	Ce travail
	-47.301	Calphad	Ce travail
	-62.1	Modèle Miedema	[35]
	-46.889	Ab-initio	[18]
	-46.503	Ab-initio	[19]
	-48.643	Ab-initio	[21]
	-47.854	VASP	[42]
	-48.128	Calphad (R-K)	[42]
	-48.004	Calphad (A)	[42]

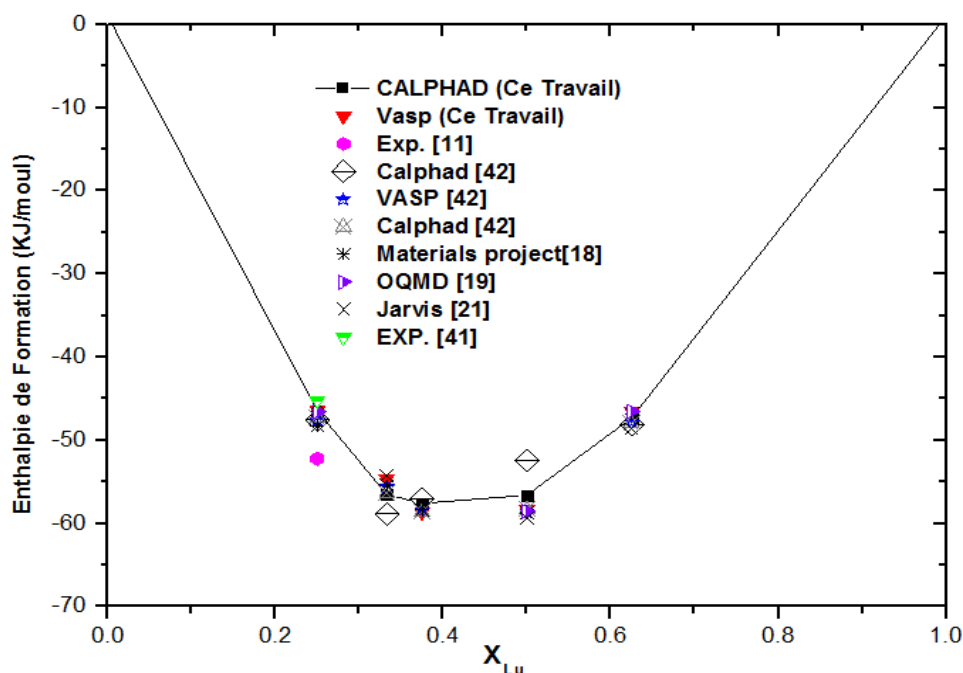


Figure III.19: Enthalpies de formation des composés définis du système Ga-Lu.

III.5. Système Gallium-Terbium

III.5.1. Revue bibliographique

Dans une première étude en 1979, Yatsenko[5] a utilisé deux techniques expérimentales: la diffraction des rayons X et l'analyse thermique différentielle (ATD) pour déterminer les équilibres entre phases du système Ga-Tb (figure III.20). Trois composés sont reportés: Ga_3Tb_5 , GaTb et Ga_2Tb . Ga_2Tb fond de manière congruente à 1653 K, Ga_3Tb_5 et GaTb se sont formés dans des réactions péritectiques à 1403 et 1483 K, respectivement. Deux réactions eutectiques, $liquid \leftrightarrow bcc (Tb) + Ga_3Tb_5$ et $liquid \leftrightarrow Ga + Ga_2Tb$.

Plutard, Pelleg[23] a étudié la phase Ga_6Tb par DRX et ATD et a découvert que Ga_6Tb se formait par une réaction péritectique à 670 K. Cirafici[49] a proposé un nouveau composé Ga_3Tb avec une décomposition péritectique à 1283K et cristallise dans deux types de structure. Cependant, le point de transition des deux structures était encore ambigu.

Le diagramme complet Ga-Tb a été rapporté dans l'ouvrage de de Massalski[10], basé sur les études précédentes (Figure III.21). Il contient cinq composés définis: Ga_2Tb qui présente un point de fusion congruent à 1553 K, les quatre intermétalliques Ga_6Tb , Ga_3Tb , GaTb et Ga_3Tb_5 présentes une décomposition péritectique à 670 K, 1283 K, 1483 K et 1403 K respectivement. Deux réactions eutectiques à 303 K et à 1153 K et 80 at.% Tb

entre le gallium pur et le composé Ga_6Tb et entre Ga_3Tb_5 et le Terbium ont été reportées. L'existence de transformation allotropique de l'élément pur terbium n'est pas tout à fait confirmée.

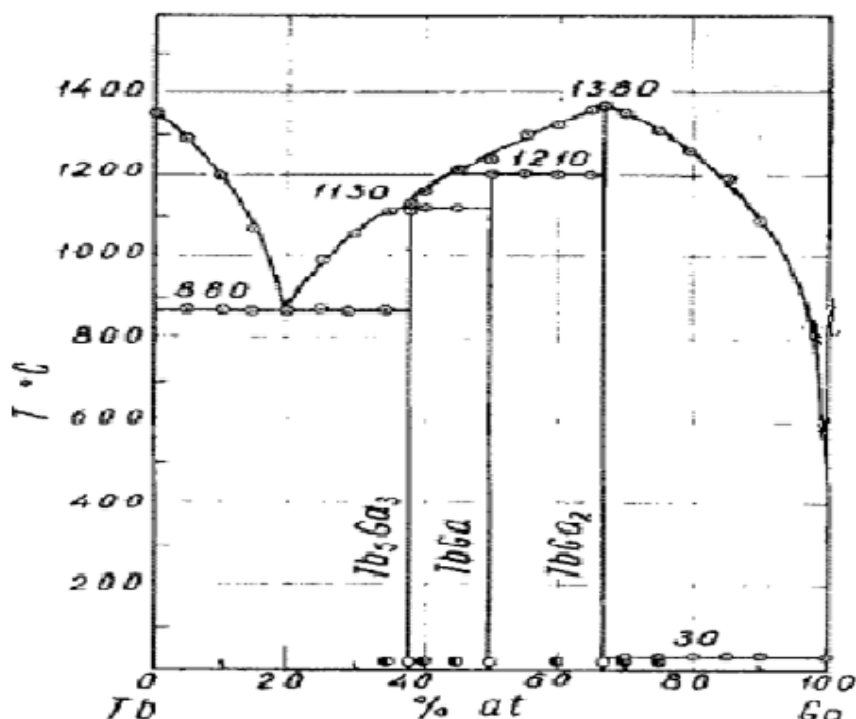


Figure III.20 : Diagramme de phase Ga-Tb évalué par Yatsenko[5].

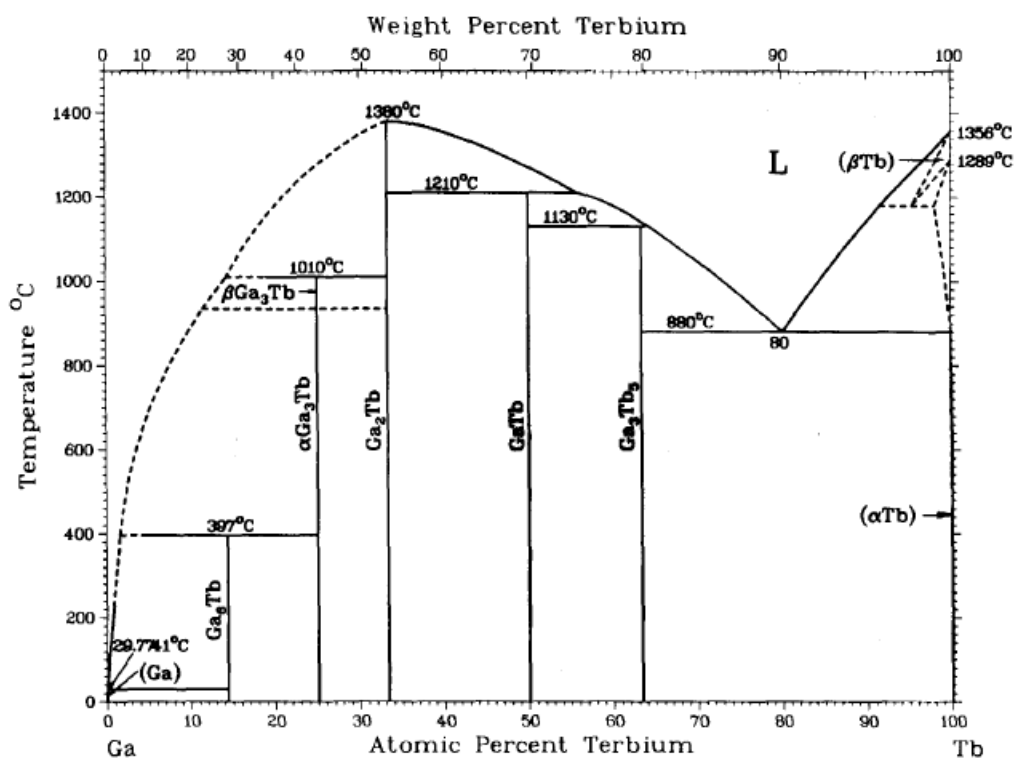


Figure III.21: Diagramme de phases Ga-Tb compilé par Massalski[10].

Le système Ga-Tb a été optimisé par Jun et al.[50] par la méthode CALPHAD. L'optimisation a été réalisée par le programme Thermo-Calc et le Module Parrot, en utilisant les données expérimentales citées précédemment. Le diagramme calculé a été évalué par Okamoto[51]. Ce dernier n'a pas tenu compte de la transformation allotropique du composé Ga_3Tb .

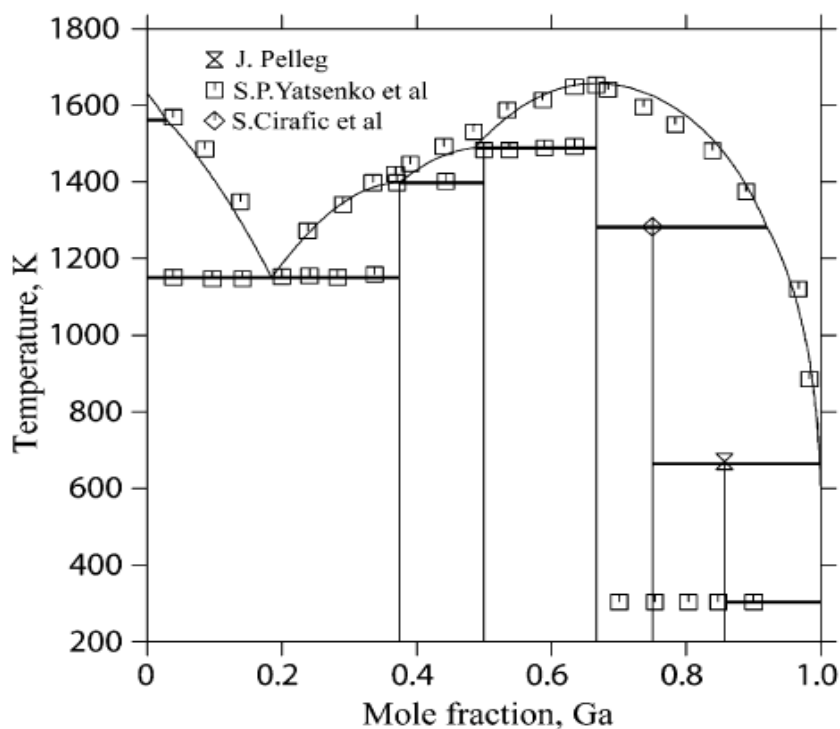


Figure III.22: Diagramme de phases optimisé par Jun et al. [50].

Meschel et Kleppa[11] ont obtenu l'enthalpie de formation du composé intermétallique Ga_2Tb par calorimétrie de synthèse directe à haute température (1373 ± 2 K) et ont trouvé la valeur de -72.3 ± 2.4 kJ/mole.

III.5.2. Calculs ab-initio.

Les paramètres cristallographiques des six composés définis et les deux métaux purs calculés et comparés avec les paramètres expérimentaux sont rapportés sur le Tableau III.19. La différence entre nos résultats et ceux de l'expérimentales ne dépasse pas 1.85%.

Tableau III.19: Paramètres cristallographiques des intermétalliques dans le système Ga-Tb.

Phase	Symbole de Pearson et Prototype	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)			Réf
			a	b	c	
Ga	oS8 (α Ga)	Cmca	4.524	7.661	4.519	[12]
			4.573	7.7496	4.603	Ce travail
α Tb	hP2(Mg)	P63/mmc	3.601	-	5.694	[52]
			3.638	-	5.708	Ce travail
Ga ₆ Tb	tP14 (Ga ₆ Pu)	P4/nbm	5.924	-	7.546	[23]
			5.988	-	7.627	Ce travail
α Ga ₃ Tb	hP8 (Ni ₃ Sn)	P63/mmc	6.278	-	4.507	[49]
			6.318	-	4.561	Ce travail
β Ga ₃ Tb	cP4 (AuCu ₃)	Pm $\bar{3}$ m	4.285	-	-	[49]
			4.286	-	-	Ce travail
Ga ₂ Tb	hP3(AlB ₂)	P6/mmm	4.209	-	4.095	[29]
			4.230	-	4.123	Ce travail
GaTb	oC8(CrB)	Cmcm	4.3114	10.939	4.085	[28]
			4.354	10.958	4.089	Ce travail
Ga ₃ Tb ₅	tI32(Cr ₅ B ₃)	P4/ncc	7.681	-	14.108	[48]
			7.676	-	14.157	Ce travail

III.5.3. Optimisation thermodynamique.

L'optimisation thermodynamique du système Ga-Tb est effectuée en exploitant à la fois les données de la littérature et les grandeurs de formation des cinq intermétalliques : Ga₆Tb, α Ga₃Tb, Ga₂Tb, GaTb et Ga₃Tb₅ que nous avons obtenues par des calculs ab-initio. La meilleure optimisation est obtenue en utilisant le modèle polynômiale de Redlich-Kister pour la phase liquide avec un développement de l'ordre 2. Les paramètres calculés des différentes phases sont présentés dans le tableau III.20. Le diagramme de phases ainsi restitué, est représenté sur la figure III.23.

Tableau III.20: Paramètres optimisés du système Ga-Tb.

phase	Paramètres
Liquide	${}^0L_{Ga,Tb}^{Liq} = -127574.300 + 30.16 T$ ${}^1L_{Ga,Tb}^{Liq} = -38852.00 + 22.903 T$ ${}^2L_{Ga,Tb}^{Liq} = -10792$
BCC	${}^0I_{Ga,Tb}^{BCC} = -17688 - 3.2T$ ${}^1I_{Ga,Tb}^{BCC} = 55345 - 1T$
HCP	${}^0I_{Ga,Tb}^{HCP} = -60383 - 5.32T$ ${}^1I_{Ga,Tb}^{HCP} = -48847 + 23.8T$
Ga ₆ Tb	$\Delta G^{Ga_6Tb} = -31890.000 + 3.57T$
α Ga ₃ Tb	$\Delta G^{\alpha Ga_3Tb} = -52150.000 + 8.63T$
β Ga ₃ Tb	$\Delta G^{\beta Ga_3Tb} = -52250.000 + 8.712 T$
Ga ₂ Tb	$\Delta G^{Ga_2Tb} = -63334.000 + 12.1 T$
GaTb	$\Delta G^{GaTb} = -61539.00 + 14.65 T$
Ga ₃ Tb ₅	$\Delta G^{Ga_3Tb_5} = -46088.00 + 8.6 T$

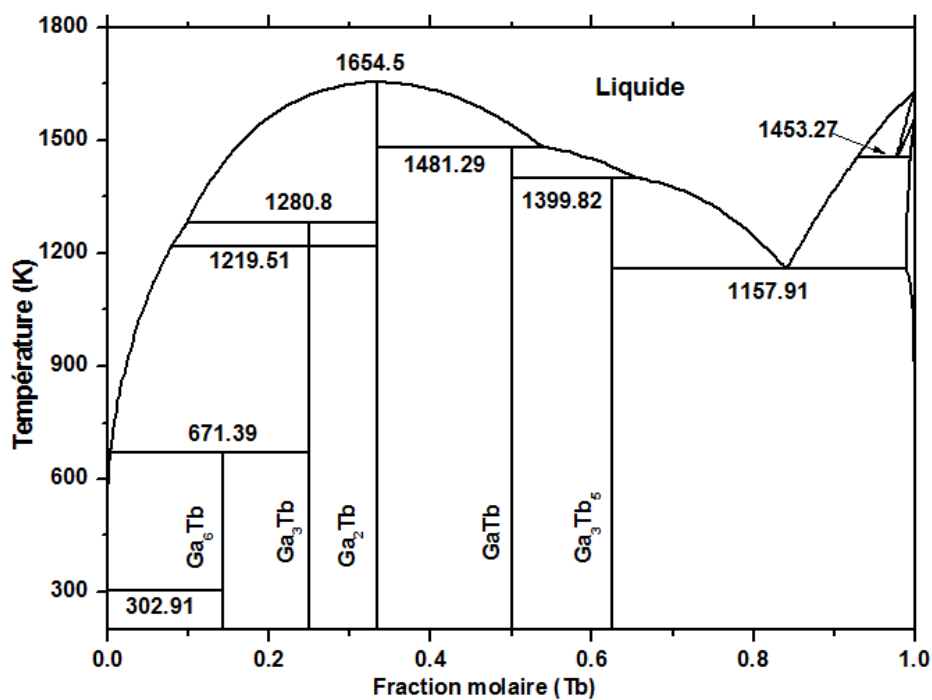


Figure III.23 : Diagramme de phases Ga-Tb restitué par la méthode CALPHAD.

Le diagramme de phases optimisé par l'approche CALPHAD avec les résultats expérimentaux de [5, 23,49] est illustré sur la figure III.24. Le liquidus calculé est en bon accord avec les données de [5, 23, 49] sauf pour le point eutectique : $L \rightleftharpoons \text{hcp}(\text{Tb}) + \text{Ga}_3\text{Tb}_5$, où la composition calculée est d'environ 84.06 at.% Tb par rapport à la valeur de 80 at.% Tb donnée par Yatsenko[5]. Les réactions invariantes du système Ga-Tb sont détaillées dans le tableau III.21 et comparées avec les données expérimentales de la littérature.

Les enthalpies de formation des composés Ga_6Tb , $\alpha\text{Ga}_3\text{Tb}$, $\beta\text{Ga}_3\text{Tb}$, Ga_2Tb , GaTb et Ga_3Tb_5 calculées par VASP et Calphad sont présentés dans le tableau III.22 et la figure III.25 avec les données expérimentales obtenues par Meshel et Kleppa[11].

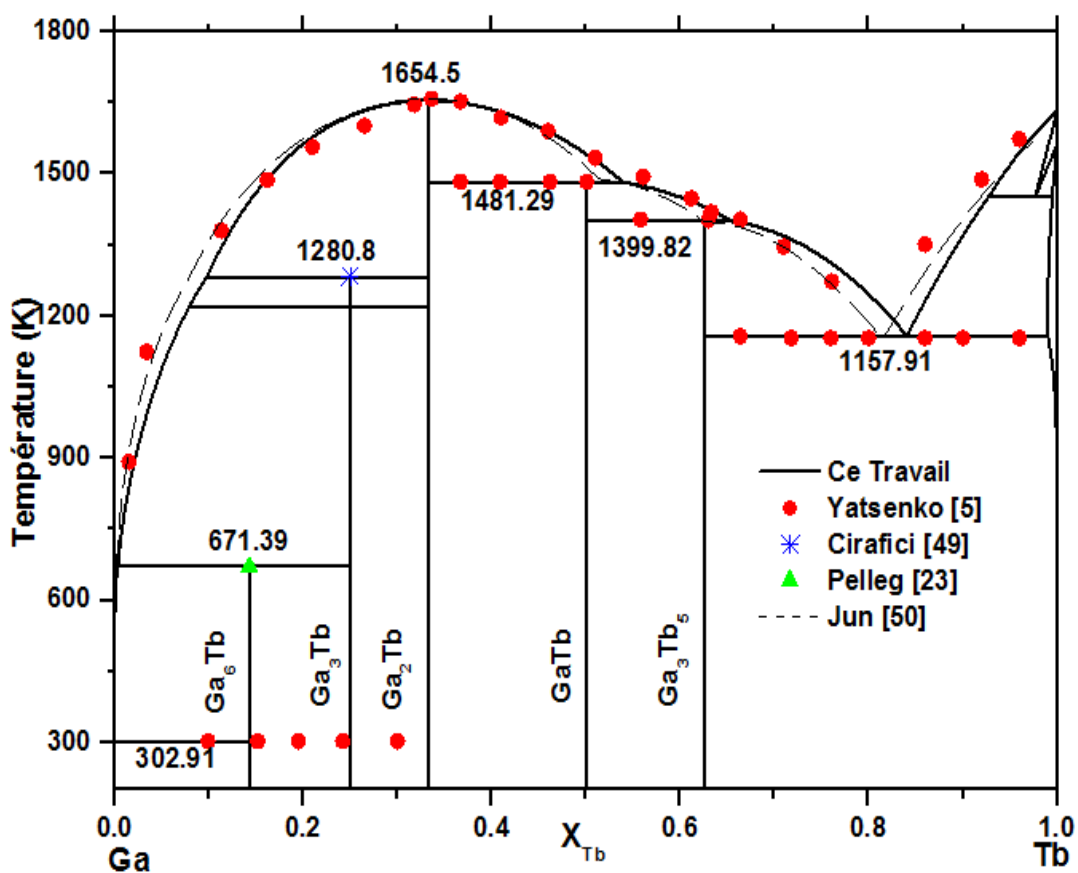


Figure III.24: Diagramme de phase Ga-Tb calculé et comparé aux données de la littérature.

Tableau III.21: Coordonnées des invariants du système Ga-Tb.

Réaction	Type de réaction	T (K)	X(Liq) at.% Tb	Références
Liq \leftrightarrow Ga + Ga ₆ Tb	Eutectique	302.91	1.68e-9	Ce travail [5]
		303	-	[50]
		303	≈1	
Liq + Ga ₃ Tb \leftrightarrow Ga ₆ Tb	Peritectique	671.39	0.329	Ce travail [23]
		670	-	[50]
		670	0.2	
Liq + Ga ₂ Tb \leftrightarrow Ga ₃ Tb	Peritectique	1280.80	9.743	Ce travail [49]
		1283	-	[50]
		1283	8	
Liq \leftrightarrow Ga ₂ Tb	Congruente	1654.60	33.33	Ce travail [5]
		1653	33.33	[50]
		1657	33.33	
Liq + Ga ₂ Tb \leftrightarrow GaTb	Peritectique	1481.29	54.01	Ce travail [5]
		1483	-	[50]
		1489	51.4	
Liq + GaTb \leftrightarrow Ga ₃ Tb ₅	Peritectique	1399.82	65.42	Ce travail [5]
		1403	-	[50]
		1398	62.6	
Liq \leftrightarrow Ga ₃ Tb ₅ + HCP_A3	Eutectique	1157.91	84.06	Ce travail [5]
		1153	80	[50]
		1150	81.5	

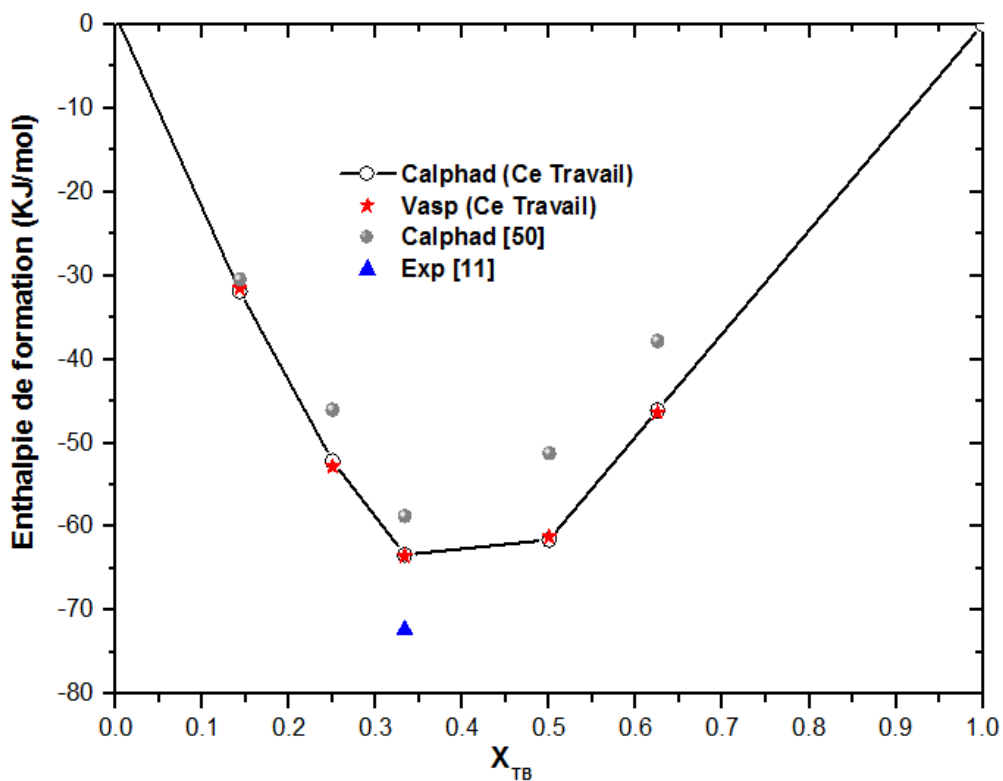


Figure III.25: Enthalpies de formation des intermétalliques du système Ga-Tb.

Tableau III.22: Enthalpies de formation des intermétalliques du système Ga-Tb.

Composé	ΔH (kJ/mol)	Méthodes	Réf.
Ga ₆ Tb	-31.52	Ab-initio	Ce travail
	-31.890	Calphad	Ce travail
	-30.452	Calphad	[50]
α Ga ₃ Tb	-52.82	Ab-initio	Ce travail
	-52.150	Calphad	Ce travail
	-46.021	Calphad	[50]
β Ga ₃ Tb	-51.33	Ab-initio	Ce travail
	-52.250	Calphad	Ce travail
Ga ₂ Tb	-63.50	Ab-initio	Ce travail
	-63.334	Calphad	Ce travail
	-58.721	Calphad	[50]
	-72.3±2.4	Calorimétrie	[11]
GaTb	-61.23	Ab-initio	Ce travail
	-61.539	Calphad	Ce travail
	-51.218	Calphad	[50]
Ga ₃ Tb ₅	-46.35	Ab-initio	Ce travail
	-46.088	Calphad	Ce travail
	-37.822	Calphad	[50]

III.6. Système Gallium-Scandium

III.6.1. Revue bibliographique

En 1977 Markiv et al.[53] ont étudié le diagramme de phase Ga-Sc entre 20 et 75 at.% Ga par DRX et analyse thermique différentielle (DTA). Ce diagramme comporte sept composés définis: ScGa₃, ScGa₂, Sc₂Ga₃, ScGa, Sc₅Ga₄, Sc₅Ga₃ et Sc₂Ga. Les composés ScGa₃, Sc₂Ga₃ et Sc₅Ga₃ fondent de manière congruente à 1030, 1130 et 1380 °C, tandis que ScGa₂, ScGa, Sc₅Ga₄ et Sc₂Ga sont formés par des réactions péritectiques à 1070, 1080, 1240 et 1065 °C, respectivement.

Ensuite Yatsenko et al.[5] ont étudié le système binaire Ga-Sc par plusieurs techniques parmi elles l'analyse thermique différentielle (DTA) et la diffraction des rayons X. Cinq composés intermétalliques ont été signalés : Sc₅Ga₃, Sc₅Ga₄, ScGa, ScGa₂ et ScGa₃. Les composés Sc₅Ga₃ et ScGa₂ fondent de manière congruente à 1430 et 1140 °C, les trois composés Sc₅Ga₄, ScGa et ScGa₃ se décomposent péritectiquement à 1230, 1090 et 1030 °C respectivement. Il y a également eu trois réactions eutectiques : Liq ↔ Ga₃Sc₅+αSc à 1060°C à environ 20 at. % Ga, Liq ↔ ScGa₂+ScGa à 1070°C à environ 57 at. % Ga et un eutectique dégénéré du côté riche en Ga. Deux autres composés Sc₂Ga et Sc₂Ga₃ ont été signalé mais ils ne sont pas confirmés par DRX. Le composé ScGa₂ fond de

manière congruente, tandis que ScGa_3 présente une décomposition péritectique (Figure III.26).

Le diagramme de phase Ga-Sc existant dans la compilation de Massalski[10] est établi en se basant sur les travaux de Yatsenko et al.[5](Figure III.27). Il comporte cinq composés définis: Les composés Ga_2Sc et Ga_3Sc_5 présentent des points de fusion congruents à 1413 et 1703 K, les trois autres composés Ga_3Sc , GaSc et Ga_3Sc_5 se décomposent péritectiquement à 1303, 1363 et 1503 K respectivement. Le diagramme présente également trois réactions eutectiques : $\text{Liq} \leftrightarrow \text{Ga}_3\text{Sc}_5 + \alpha\text{Sc}$ à 1333 K à environ 80 at. % Sc, $\text{Liq} \leftrightarrow \text{ScGa}_2 + \text{ScGa}$ à 1343 K à environ 43 at. % Sc et un eutectique dégénéré du côté riche en Ga.

Concernant les données thermodynamiques, aucune étude expérimentales n'a été réalisée sur ce système sauf l'enthalpie de formation du composé intermétallique Sc_5Ga_3 qui a été mesurée par Meschel et Kleppa[55] par calorimétrie de synthèse directe.

Le système a été optimisé auparavant par Jun et al. [50] en utilisant l'approche CALPHAD, mais sans aucune données thermodynamiques à part l'enthalpie de formation du composé Sc_5Ga_3 . Le diagramme calculé a été évalué par Okamoto[54] (figure III.28). Il est caractérisé par l'existence de deux composés définis: Ga_2Sc et Ga_3Sc_5 fondent de manière congruente à 1149 et 1437 °C et trois composés Ga_3Sc , GaSc et Ga_3Sc_5 qui se décomposent péritectiquement à 1030, 1099 et 1236 °C, respectivement. La réaction eutectique du côté riche en Scandium s'est produite à 80.1 at.% Sc à 1059 °C. Le point eutectique entre le composé Ga_2Sc et le composé GaSc s'est produit à 42.7 at.% Sc à 1061 °C.

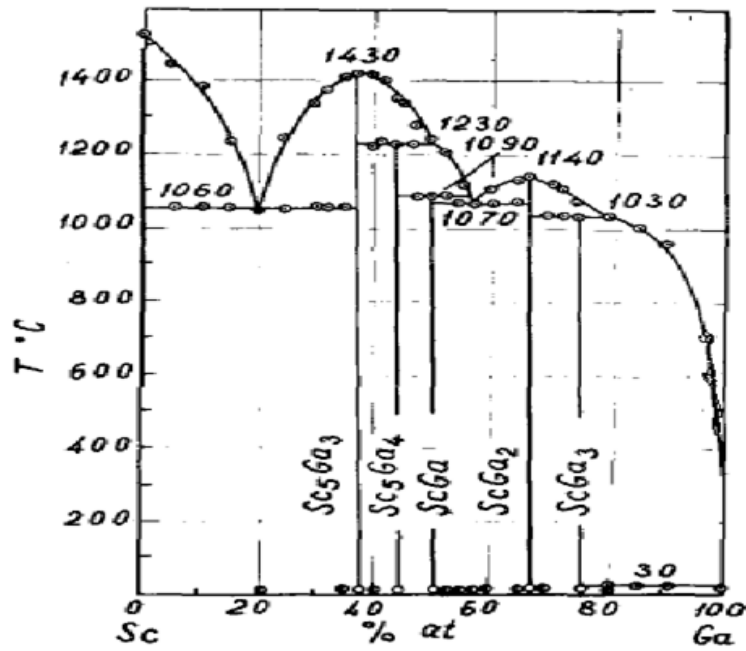


Figure III.26: Diagramme expérimental Ga-Sc[5].

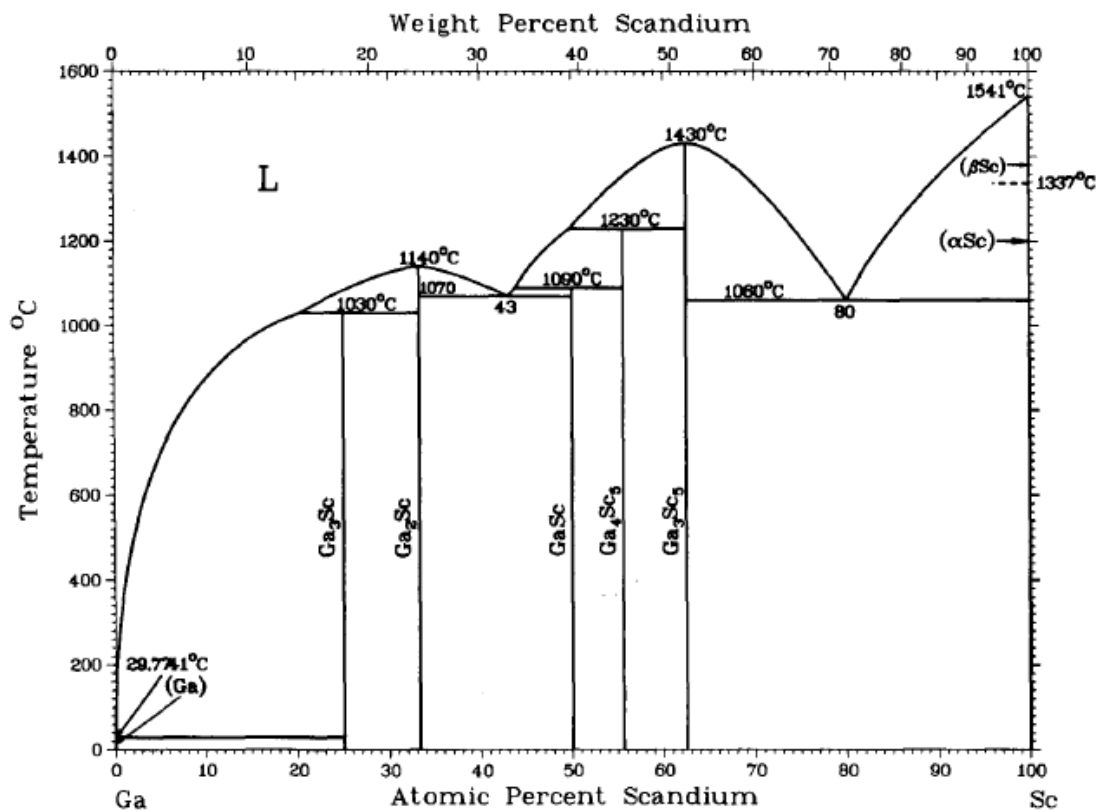


Figure III.27: Diagramme de phases Ga-Sc tiré de l'ouvrage de Massalski[10].

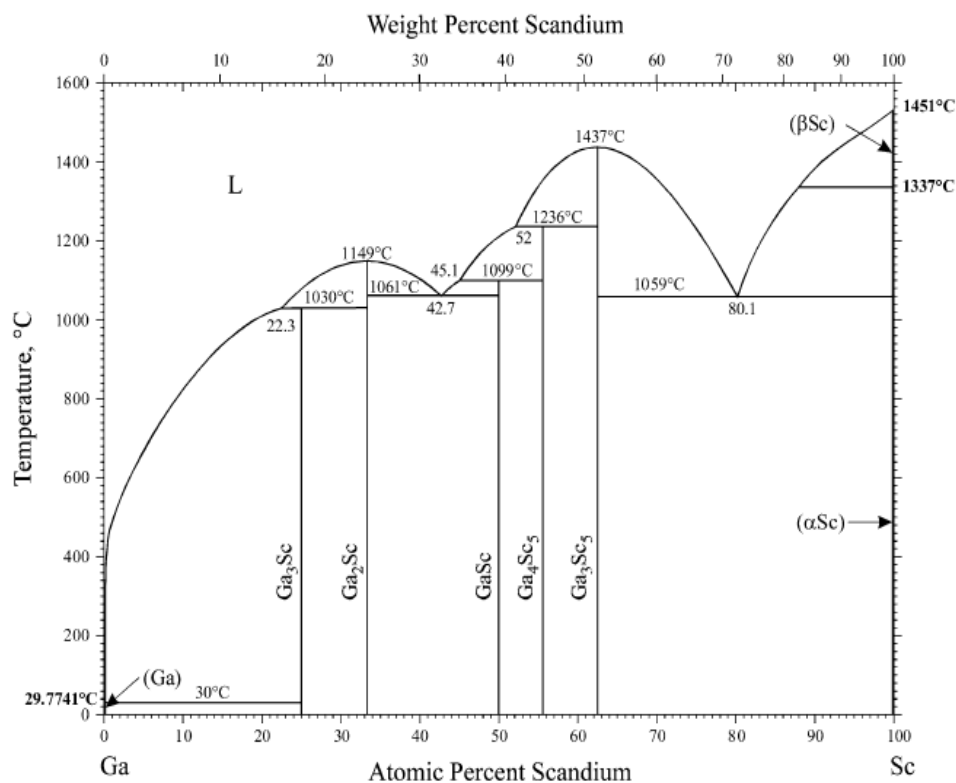


Figure III.28: Diagramme de phases Ga-Sc évalué et proposé par Okamoto [54].

III.6.2. Résultats cristallographique du système Ga-Sc

Les paramètres des mailles calculés via le code VASP et déterminées expérimentalement ainsi que les caractéristiques cristallographiques des deux métaux purs et les cinq composés présentes dans le système Ga-Sc sont rassemblés dans le tableau III.23. Nos résultats sont en bon accord avec les données disponibles avec une différence maximale de 1.85%.

Tableau III.23: Paramètres cristallographiques des phases solides du système Ga-Sc.

phase	Symbole de Pearson et Prototype	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)			Réf
			a	b	c	
Ga	oS8 (αGa)	Cmca	4.524	7.661	4.519	[12]
			4.573	7.7496	4.603	Ce travail
αSc	hP2(Mg)	P6 ₃ /mmc	3.329	-	5.275	[56]
			3.330	-	5.194	Ce travail
Ga ₃ Sc	cP4 (Cu ₃ Au)	Pm $\bar{3}$ m	4.092	-	-	[5]
			4.108	-	-	Ce travail

Ga ₂ Sc	oI12 (CeCu ₂)	Imma	4.140	6 .614	7.914	[57]
			4.140	6 .593	7.943	Ce travail
GaSc	oC8(CrB)	Cmcm	4.022	10.205	3.895	[53]
			4.047	10.260	3.894	Ce travail
Ga ₄ Sc ₅	tI84(Ge ₁₀ Ho ₁₁)	I4/mmm	10.366	-	15.305	[58]
Ga ₃ Sc ₅	hP16(Mn ₅ Si ₃)	P6 ₃ /mcm	8.074	-	5.951	[59]
			8.113	-	5.950	Ce travail

III.6.3. Optimisation thermodynamique

L'optimisation thermodynamique du système Ga-Sc est réalisée par le logiciel de calcul BATNABIN. On a utilisé quelques données expérimentales du diagramme de phases établi par Yatsenko et al. [5] et les enthalpies de formation de quatre composés : Ga₃Sc, Ga₂Sc, GaSc et Ga₃Sc₅ qu'on a calculé via le code VASP. L'enthalpie de formation du composé Ga₄Sc₅ n'a pas été calculé suite que sa maille contient 84 atomes ce qui rend les calculs très complexes.

Le modèle polynômial de Redlich-Kister est adopté pour décrire la phase liquide. La meilleure optimisation est obtenue pour un développement de l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide jusqu'à l'ordre deux. Les paramètres optimisés de la phase liquide et les cinq intermétalliques sont présentés dans le tableau III.24. Le diagramme de phases calculé à partir de ces paramètres est représenté sur la figure III.29.

Tableau III.24: Paramètres thermodynamiques optimisés du système Ga-Sc.

phase	Paramètres
Liquide	$L_0 = -160300 + 6.340 * T$ $L_1 = -12200 + 2.2 * T$ $L_2 = 1257 + 15 * T$
Ga ₃ Sc	$\Delta G^{Ga_3Sc} = -47154.000 - 0.23 T$
Ga ₂ Sc	$\Delta G^{Ga_2Sc} = -53300.000 - 0.400 T$
GaSc	$\Delta G^{GaSc} = -58600.000 + 2.720 T$
Ga ₄ Sc ₅	$\Delta G^{Ga_4Sc_5} = -57010.000 + 1.450 T$
Ga ₃ Sc ₅	$\Delta G^{Ga_3Sc_5} = -53800 + 0.500 T$

La figure **III.30** présente une comparaison entre le diagramme calculé, optimisé par Jun et al. [50] et les données expérimental [5]. La courbe du liquidus calculée est cohérente avec les résultats de Yatsonko [5], à l'exception du côté riche en gallium, où nos résultats sont légèrement différents. Les réactions invariantes obtenues de l'optimisation du diagramme de phases du système Ga-Sc sont présentées dans le tableau **III.25** et comparées aux résultats de la recherche de Yatsonko et al. [5]. Nos résultats concorde raisonnablement avec les données expérimentales.

Les résultats des calculs ab-initio et Calphad des enthalpies de formation des composés Ga_3Sc , Ga_2Sc , $GaSc$, Ga_4Sc_5 et Ga_3Sc_5 sont présentés dans le tableau **III.26** avec les données expérimentales obtenues par Meshel et Kleppa[55] et optimisées par Jun et al.[50]. Nos résultats d'enthalpies optimisés et calculés par GGA sont bonnes concordance et diffères considérablement de ceux optimisées par Jun et al.[50], ce qui explique la différence entre les deux diagrammes calculés.

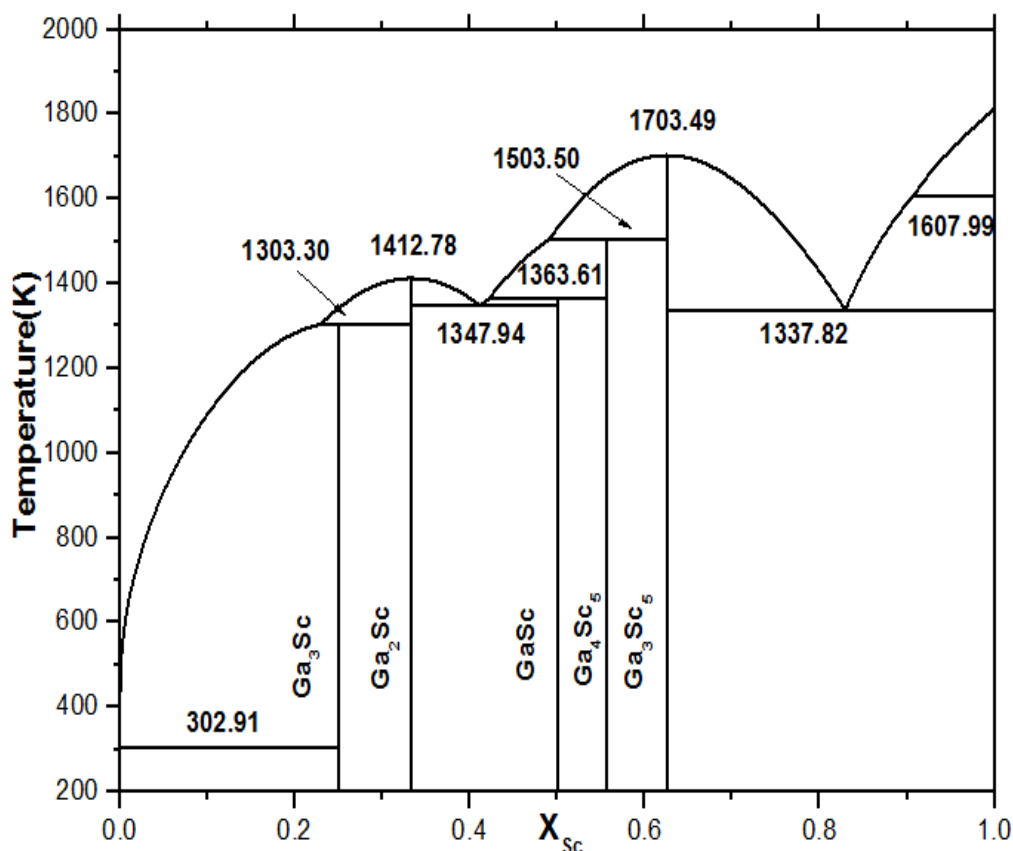


Figure **III.29**: Diagramme de phases Ga-Sc optimisé.

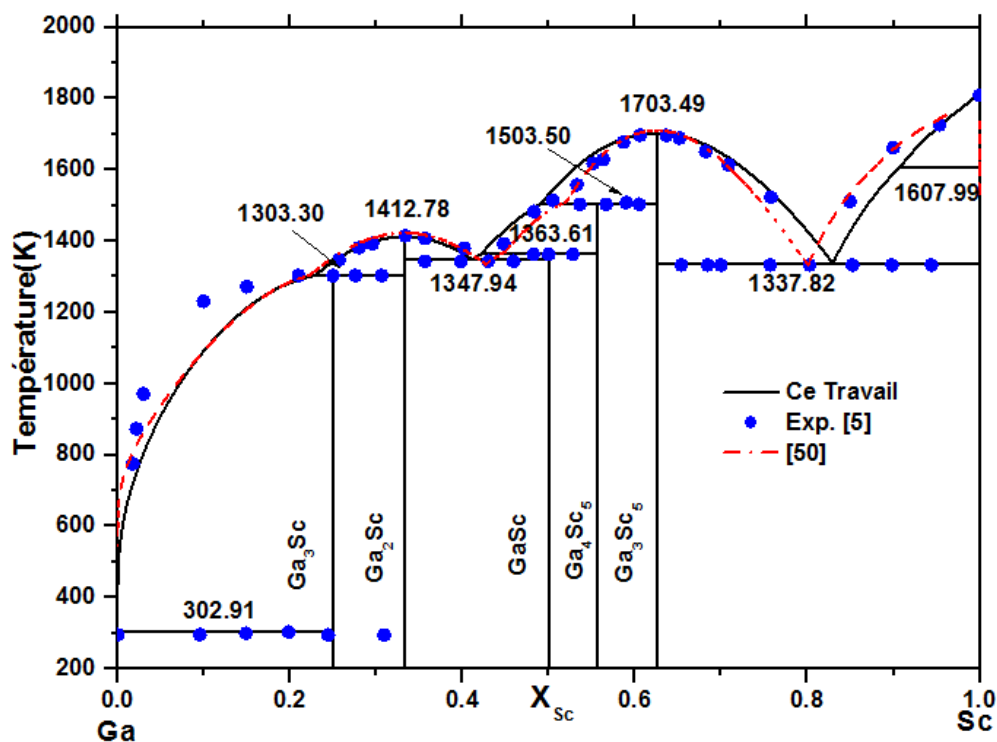


Figure III.30: Diagramme de phases Ga-Sc calculé et comparé aux données expérimentales [5] et optimisées [50].

Tableau III.25: Coordonnées des invariants du système Ga-Sc.

Réaction	Type de réaction	T (K)	X(Liq) at.% Sc	Références
Liq ↔ Ga + Ga ₃ Sc	Eutectique	302.91	1.1358E-4	Ce travail
		303	-	[5]
		303	≈1	[50]
Liq + Ga ₂ Sc ↔ Ga ₃ Sc	Peritectique	1300.98	22.85	Ce travail
		1303		[5]
		1303	22.3	[50]
Liq ↔ Ga ₂ Sc	Congruente	1413.98	33.33	Ce travail
		1413	33.33	[5]
		1422	33.33	[50]
Liq ↔ Ga ₂ Sc + GaSc	Eutectique	1348.37	41.14	Ce travail
		1343	43	[5]
		1334	42.7	[50]
Liq + Ga ₄ Sc ₅ ↔ GaSc	Peritectique	1365.87	42.26	Ce travail
		1363	45.1	[5]
		1372		[50]

Liq + Ga ₃ Sc ₅ ↔ Ga ₄ Sc ₅	Peritectique	1502.78	49.04	Ce travail
		1503	-	[5]
		1509	52	[50]
Liq ↔ Ga ₃ Sc ₅	Congruente	1702.59	62.5	Ce travail
		1709	62.5	[5]
		1710	62.5	[50]
Liq ↔ Ga ₃ Sc ₅ + Sc	Eutectique	1337.22	82.95	Ce travail
		1333	80	[5]
		1332	80.1	[50]

Tableau III.26: Enthalpies de formation des composés définis du système Ga-Sc.

Composé	ΔH (kJ/mol)	Méthodes	Réf
Ga ₃ Sc	-47.58	Ab-initio	Ce travail
	-47.154	Calphad	Ce travail
	-70.18778	Calphad	[50]
Ga ₂ Sc	-54.03	Ab-initio	Ce travail
	-53.3	Calphad	Ce travail
	-84.29734	Calphad	[50]
GaSc	-58.04	Ab-initio	Ce travail
	-58.600	Calphad	Ce travail
	-76.93248	Calphad	[50]
Ga ₄ Sc ₅	-57.01	Calphad	Ce travail
	-74.26925	Calphad	[50]
Ga ₃ Sc ₅	-50.25	Ab-initio	Ce travail
	-53.8	Calphad	Ce travail
	-59.4±2.0	Calorimétrie T=1373±2K	[55]
	-62.432	Calphad	[50]

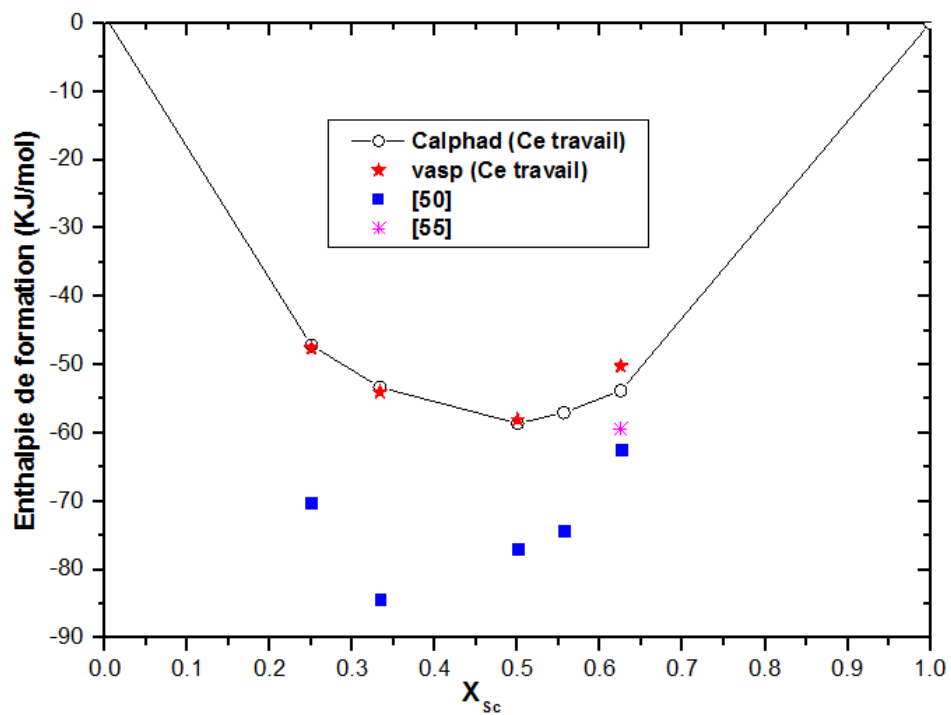


Figure III.31: Enthalpies de formation des intermétalliques dans le système Ga-Sc.

Références bibliographiques

- [1] J. Glanz, Making a bigger chill with magnets, *Science*, 279 (1998) 2045-2045.
- [2] O. Tegus, E. Brück, K. Buschow, F. De Boer, Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications, *Nature*, 415 (2002) 150-152.
- [3] J. Liu, F. Li, J. Liu, X. Zhang, T. Ahmad, T. Liang, Thermodynamic description of the Ce–Ga and Ga–Gd systems, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 150 (2019) 1225-1233.
- [4] A. Iandelli, Phase diagram, *Chim Ital*, 79 (1949) 70.
- [5] S. Yatsenko, A. Semyannikov, B. Semenov, K. Chuntonov, Phase diagrams of rare earth metals with gallium, *Journal of the Less Common Metals*, 64 (1979) 185-199.
- [6] S. Cirafici, d.E. Franceschi, The praseodymium-gallium system from 0 to 50 at.% gallium, *Journal of the Less Common Metals*, 66 (1979) 137-143.
- [7] S. Yatsenko, Peculiarities chemical interaction of Ga in binary alloys, *Journal de Chimie Physique*, 74 (1977) 836-843.
- [8] D. Dayan, G. Kimmel, J. Pelleg, The Pr-Ga system in the 66.7–100 at.% Ga range, *Journal of the Less Common Metals*, 105 (1985) 149-160.
- [9] S. Yatsenko, Y.N. Hryn, O. Sitschevitsch, K. Tschuntonow, Y.P. Yarmolyuk, Die Struktur von Sm₉Ga₄, *Journal of the Less Common Metals*, 106 (1985) 35-40.
- [10] T. Massalski, H. Okamoto, P. Subramanian, L. Kacprzak, Binary alloy phase diagrams ASM International, Okamoto, PR Subramanian, L. Kacprzak.–1996.–852 p, (1990).
- [11] S. Meschel, O. Kleppa, Standard enthalpies of formation of some lanthanide gallides by high temperature direct synthesis calorimetry, *Journal of alloys and compounds*, 319 (2001) 204-209.
- [12] G. Bruzzone, I Sistemi Binari Ca–Ga, Sr–Ga, Ba–Ga, *Bollettino scientifico della facolta di chimica industriale di bologna*, 24 (1966) 113-132.
- [13] C. Guangcan, L. Jingkui, Y. Yude, Studies of phase relations between mischmetal (Mm) and MmNi₅ together with their hydrogen absorption properties, *Acta Metall Sin*, 22 (1986) 106-111.
- [14] Z.-j. Wu, E.-j. Zhao, H.-p. Xiang, X.-f. Hao, X.-j. Liu, J. Meng, Crystal structures and elastic properties of superhard Ir N₂ and Ir N₃ from first principles, *Physical Review B*, 76 (2007) 054115.

- [15] D. Dayan, U. Atzmony, M. Dariel, Interdiffusion studies of rare earth metals with liquid gallium, *Journal of the Less Common Metals*, 87 (1982) 87-98.
- [16] J. Pelleg, L. Zevin, G. Kimmel, D. Dayan, Recent advances in the rare earth-gallium systems (R-Ga), *Journal of the Less Common Metals*, 110 (1985) 91-97.
- [17] S. Boudraa, Y. Djaballah, Y. Mansouri, A.B. Bouzida, Thermodynamic assessment of the Ga-La and Ga-Pr systems supported by ab-initio calculations, *Calphad*, 76 (2022) 102387.
- [18] G. Ceder, K. Persson, *The materials project: A materials genome approach*, in, 2010.
- [19] S. Kirklin, J.E. Saal, B. Meredig, A. Thompson, J.W. Doak, M. Aykol, S. Rühl, C. Wolverton, The Open Quantum Materials Database (OQMD): assessing the accuracy of DFT formation energies, *npj Computational Materials*, 1 (2015) 1-15.
- [20] C. Oses, E. Gossett, D. Hicks, F. Rose, M.J. Mehl, E. Perim, I. Takeuchi, S. Sanvito, M. Scheffler, Y. Lederer, AFLOW-CHULL: cloud-oriented platform for autonomous phase stability analysis, *Journal of chemical information and modeling*, 58 (2018) 2477-2490.
- [21] K. Choudhary, K.F. Garrity, A.C. Reid, B. DeCost, A.J. Biacchi, A.R. Hight Walker, Z. Trautt, J. Hattrick-Simpers, A.G. Kusne, A. Centrone, The joint automated repository for various integrated simulations (JARVIS) for data-driven materials design, *npj Computational Materials*, 6 (2020) 173.
- [22] A. Palenzona, S. Clafici, The Ga-La (Gallium-Lanthanum) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 11 (1990) 72-77.
- [23] J. Pelleg, G. Kimmel, D. Dayan, R_{Ga6} (R≡ rare earth atom), a common intermetallic compound of the R-Ga systems, *Journal of the Less Common Metals*, 81 (1981) 33-44.
- [24] S. Lu, S. Xie, J. Liang, La-Ga Binary System Phase Diagram, *Acta Physica Sinica(China)*, 31 (1982) 1635-1641.
- [25] L. Zevin, J. Pelleg, G. Kimmel, D. Dayan, Positional and orientational ordering in La_(1-x)Ga₂(1+x) and formation of LaGa₄, *Scripta metallurgica*, 18 (1984) 1257-1261.
- [26] W.D. Kaplan, G. Kimmel, Ordered LaGa₄ and its relation to other structures in the Ga-La binary system, *Journal of alloys and compounds*, 232 (1996) 126-132.
- [27] G. Kimmel, W. Kaplan, A new phase transition phenomenon in gallium-lanthanide binary alloys, *Scripta Metallurgica;(United States)*, 25 (1991).

- [28] A. Dwight, J. Downey, R. Conner, Equiatomic compounds of Y and the lanthanide elements with Ga, *Acta Crystallographica*, 23 (1967) 860-862.
- [29] S. Haszko, Rare earth gallium compounds having the aluminum-boride structure, *Trans. Met. Soc. AIME*, 221 (1961).
- [30] J.-T. Zhao, J.D. Corbett, R_5Ga_3 compounds of selected rare earth metals R: structures and properties, *Journal of alloys and compounds*, 210 (1994) 1-7.
- [31] C. Garde, J. Ray, G. Chandra, Resistivity and thermopower studies on La_3X (X: Al, Sn, In, Ru, Ir, Co, Ni, Ge, Ga) systems, *Journal of alloys and compounds*, 198 (1993) 165-172.
- [32] L. Vnuchkova, A. Bayanov, V. Serebrennikov, Studying thermodynamic properties of the lanthanum-gallium system, *Zhurnal Fizicheskoy Khimii*, 45 (1971) 177.
- [33] S. Meschel, O. Kleppa, Standard enthalpies of formation of some 5d transition metal gallides by high-temperature direct synthesis calorimetry, *Journal of alloys and compounds*, 311 (2000) 241-247.
- [34] R. Babu, K. Nagarajan, V. Venugopal, Standard enthalpies of formation of lanthanum gallides by high temperature reaction calorimetry, *Journal of alloys and compounds*, 316 (2001) 124-130.
- [35] F.R. Boer, R. Boom, W. Mattens, A. Miedema, A. Niessen, *Cohesion in metals: transition metal alloys*, North Holland, 1988.
- [36] X. Yang, H. Li, H. Liu, H. Wang, Y. Yao, Y. Xie, Pressure-induced decomposition of binary lanthanum intermetallic compounds, *Physical Review B*, 101 (2020) 184113.
- [37] M. Idbenali, C. Servant, Thermodynamic description of the Gallium-Lanthanum binary system, in: XXXVII JEEP-37th Conference on Phase Equilibria, EDP Sciences, 2011, pp. 00008.
- [38] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational materials science*, 6 (1996) 15-50.
- [39] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical Review B*, 54 (1996) 11169.
- [40] S. Yatsenko, E. Hladyschewsky, K. Tschuntonow, Y.P. Yarmolyuk, Y.N. Hryn, Kristallstruktur von Tm_3Ga_5 und analoger Verbindungen, *Journal of the Less Common Metals*, 91 (1983) 21-32.
- [41] C. Colinet, A. Pasturel, Thermodynamic properties of metallic systems, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare earths*, 19 (1994) 479-647.

- [42] M.A. Boukideur, N. Selhaoui, F.C. Alaoui, D. Poletaev, H. Bouchta, K. Achgar, A. Aharoune, Thermodynamic assessment of the Ga–Lu system by the combination of ab-initio calculations and the CALPHAD approach, *Calphad*, 79 (2022) 102464.
- [43] O. Redlich, A. Kister, Thermodynamics of nonelectrolyte solutions-xyt relations in a binary system, *Industrial & Engineering Chemistry*, 40 (1948) 341-345.
- [44] R. Schmid, Y.A. Chang, A thermodynamic study on an associated solution model for liquid alloys, *Calphad*, 9 (1985) 363-382.
- [45] P. Villars, N. Onodera, S. Iwata, The Linus Pauling file (LPF) and its application to materials design, *Journal of alloys and compounds*, 279 (1998) 1-7.
- [46] G. Murtaza, S. Gupta, T. Seddik, R. Khenata, Z. Alahmed, R. Ahmed, H. Khachai, P. Jha, S.B. Omran, Structural, electronic, optical and thermodynamic properties of cubic REGa₃ (RE= Sc or Lu) compounds: Ab initio study, *Journal of alloys and compounds*, 597 (2014) 36-44.
- [47] E.I. Gladyshevsky, Grin, Ju.N., Yatsenko, S.P., Jarmoljuk, Ja.P., Chuntonov, K.A., Dopov. *Akad. Nauk Ukr. RSR Ser*, 42 (1980) 82.
- [48] A. Palenzona, E. Franceschi, The crystal structure of rare-earth gallides (Re₅Ga₃), *Journal of the Less Common Metals*, 14 (1968) 47-53.
- [49] S. Cirafici, E. Franceschi, Stacking of close-packed AB₃ layers in RGa₃ compounds (R≡ heavy rare earth), *Journal of the Less Common Metals*, 77 (1981) 269-280.
- [50] Z. Jun, L. Liu, H. Liu, X. Huang, Z. Jin, Thermodynamic assessment of the Ga–Sc and Ga–Tb systems, *Journal of alloys and compounds*, 463 (2008) 511-515.
- [51] H. Okamoto, Ga-Tb (Gallium-Terbium), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 32 (2011) 391-391.
- [52] F.H. Spedding, A. Daane, K. Herrmann, The crystal structures and lattice parameters of high-purity scandium, yttrium and the rare earth metals, *Acta Crystallographica*, 9 (1956) 559-563.
- [53] V.Y. Markyiv, Y.S. Gavrilenko, V. Pet'kov, N. Bjelyavyina, Investigation of the Sc-Ga system phase diagrams with Ga content from 20 to 75 at.%, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. A*, (1977) 166-169.
- [54] H. Okamoto, Ga-Sc (Gallium-Scandium), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 33 (2012) 248-249.
- [55] S. Meschel, O. Kleppa, Standard enthalpies of formation of some 3d transition metal gallides by high temperature direct synthesis calorimetry, *Journal of alloys and compounds*, 290 (1999) 150-156.

- [56] F. Spedding, J. Hanak, A. Daane, High temperature allotropy and thermal expansion of the rare-earth metals, *Journal of the Less Common Metals*, 3 (1961) 110-124.
- [57] N.N. Belyavina, Markiv, V.Ya.: *Dopov, Akad. Nauk Ukr. RSR Ser*, 42 (1980) 91.
- [58] V.Y. Markiv, Belyavina, N.N., Kasachkova, *Russ. Metall*, (1989) 191.
- [59] S. Popova, Formation of Intermetallic Phases in Two-Component Systems Under High Pressure, *Fiz. Tekh. Vys. Davleniy*, 11 (1983) 3-12.

Conclusion Générale

Conclusion Générale :

L'objectif de ce travail est l'étude de cinq systèmes binaires Ga-RE (RE= Pr, La, Lu, Tb et Sc) en combinant deux techniques de calcul, la première et la méthodes ab-initio utilisés pour déterminer les enthalpies de formation des composés définis et leurs stabilités mécaniques ainsi que la prédiction d'existence de composés non confirmés expérimentalement, et la deuxième est l'approche Calphad pour l'optimisation thermodynamiques et la restitution des diagrammes de phases.

En premier, nous avons effectué une étude théorique sur les composés définis existants et susceptible d'apparaître dans les cinq systèmes à base de gallium à l'aide des calculs ab-initio avec l'approximation GGA via le code VASP, afin d'obtenir les paramètres de maille, les énergies de formation et les constants élastiques pour donner une prédiction des composés définis de ces systèmes binaires. Dans une deuxième étape les grandeurs thermodynamiques des différentes phases existantes dans ces systèmes ont été optimisées et les diagrammes de phases correspondants sont restitués en utilisant les deux logiciels BatnaBin et Thermocalc.

Le premier système Ga-Pr, cinq composés : Ga_6Pr , Ga_2Pr , $GaPr$, Ga_3Pr_5 , $GaPr_2$ ont été étudiés. Les paramètres de maille et les enthalpies de formation calculées des trois composés identifiés expérimentalement sont presque identiques avec les résultats expérimentaux. On a ensuite étudié la possibilité d'existence de deux autres composés Ga_3Pr et Ga_4Pr , en proposant une structure pour le premier composé et dix-sept structures pour le deuxième. Nos résultats confirment l'existence du composé Ga_3Pr et sa stabilité énergétique et mécanique, tandis que pour le composé Ga_4Pr n'est pas stable. L'optimisation thermodynamique de ce système confirme également l'existence du composé Ga_3Pr avec la phase Ga_2Pr comme un composé stœchiométrique et non pas une phase étendue.

Pour le deuxième système Ga-La, on a étudié six composés : Ga_6La , Ga_4La , Ga_2La , $GaLa$, Ga_3La_5 et $GaLa_3$. Les paramètres de maille et des enthalpies de formation calculés sont en bonne concordance avec les données expérimentales. Le modèle de sous-réseau est proposé pour décrire l'énergie de Gibbs de la phase Ga_2La avec trois composés hypothétiques $GaGa_2$, $GaLa_2$ et $LaLa_2$.

Les propriétés structurales et les enthalpies de formation des intermétalliques existants dans les systèmes Ga-Tb, Ga-Sc et Ga-Lu sont également calculés..Nos résultats de calculs pour chaque système montrent que tous les composés existant sont stable.

Après l'étude ab-initio les cinq systèmes sont optimisés en utilisant la technique Calphad. L'optimisation thermodynamique a été réalisée par deux codes de calcul thermodynamique : Batnabin et Thermo-calc. Le modèle polynomial de Redlich-Kister et le modèle de solution associée ont été utilisés pour la description des enthalpies libre d'excès des solutions liquides. Un ensemble de paramètres optimisés a été obtenu pour chaque système.

D'après les résultats obtenus dans ce travail, nous suggérons fortement que la poursuite de l'investigation expérimentale est nécessaire pour les systèmes Ga-Pr, Ga-La, Ga-Lu, Ga-Tb et Ga-Sc afin de confirmer les insuffisances déduites en particulier dans les parties riches en Ga.

Résumé :

Des calculs ab-initio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été utilisés pour calculer les enthalpies de formation des intermétalliques binaires dans les systèmes Ga-Pr, Ga-La, Ga-Lu, Ga-Tb et Ga-Sc. Les données thermodynamiques et le diagramme de phase de ces systèmes ont été évalués de manière critique selon la technique Calphad. Les solutions solides primaires des cinq systèmes ont été modélisées avec le polynôme de Redlich-Kister, tandis que le modèle associé a été utilisé pour décrire le comportement d'ordonnement à courte portée de la phase liquide. Pour le premier système, deux composés intermétalliques Ga_3Pr et Ga_4Pr signalés sans structure prototype ont été examinés en inspectant plusieurs structures hypothétiques.

Les enthalpies de formation calculées à l'aide du code VASP sont utilisées pour optimiser les diagrammes de phase Ga-Pr, Ga-La, Ga-Lu, Ga-Tb et Ga-Sc, ce qui correspond bien aux données expérimentales.

Mots clés: calcul ab-initio, CALPHAD, Ga-Pr, Ga-La, Ga-Lu, Ga-Tb et Ga-Sc, diagramme de phase, thermodynamique.

Abstract:

Ab-initio calculations within density functional theory (DFT) were used to calculate the enthalpies of formation of the binary intermetallics in the Ga-Pr, Ga-La, Ga-Lu, Ga-Tb and Ga-Sc systems. The thermodynamic data and the phase diagram of these systems have been critically assessed according to the Calphad technique. The primary solid solutions in the five systems were modeled with Redlich–Kister polynomial, while the associate model was used to describe the short-range ordering behavior of the liquid phase. For the first system two Ga_3Pr and Ga_4Pr intermetallic compounds reported without a prototype structure were examined by inspecting several hypothetical structures.

The calculated enthalpies of formation using the VASP code are used in the optimization of the Ga-Pr, Ga-La, Ga-Lu, Ga-Tb and Ga-Sc phase diagrams which agrees well with the experimental data.

Keywords: ab-initio calculations, CALPHAD, Ga-Pr, Ga-La, Ga-Lu, Ga-Tb and Ga-Sc, phase diagram, thermodynamics.

ملخص:

تستخدم حسابات مبدأ التقريب الأولي Ab-initio ضمن نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لحساب المحتوى الحراري لدراسة الخصائص البنيوية في أنظمة Ga-Pr و Ga-La و Ga-Lu و Ga-Tb و Ga-Sc. تم تقييم البيانات الديناميكية الحرارية ومخطط الطور لهذه الأنظمة بشكل نقدي وفقاً لتقنية Calphad. تم نمذجة الحول الصلبة الأولية في الأنظمة الخمسة باستخدام كثير الحدود Redlich-Kister، بينما تم استخدام النموذج المرتبط لوصف سلوك الترتيب قصير المدى للمرحلة السائلة. بالنسبة للنظام الأول تم فحص اثنين من المركبات المعدنية Ga_4Pr و Ga_3Pr التي تم الإبلاغ عنها بدون خصائص بنيوية من خلال معاينة العديد من الهياكل الافتراضية. يتم استخدام المحتوى الحراري المحسوب للتكوين باستخدام كود VASP في تحسين مخططات الطور Ga-Pr و Ga-La و Ga-Lu و Ga-Tb و Ga-Sc التي تتوافق جيداً مع البيانات التجريبية.

الكلمات المفتاحية: حسابات Ab-initio، CALPHAD، Ga-Pr، Ga-La، Ga-Lu، Ga-Tb، Ga-Sc، مخطط الأطوار، الديناميك الحرارية.