

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université de Batna 1  
Faculté des Sciences de la Matière  
Département de physique



## THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du  
Diplôme de Doctorat

Par :  
**DZIRI Fatima**

Thème :

**Etablissement de diagrammes de phases et détermination des grandeurs thermodynamiques d'alliages issus de la combinaison des alcalins, métalloïdes et métaux pauvres.**

*Domaine* : Sciences de la Matière  
*Filière* : Physique  
*Spécialité* : Physique des matériaux  
*Intitulé de la Formation* : Physique des matériaux

Soutenue le 23/02/2023

**Devant le jury :**

Président :	BELGACEM BOUZIDA Aissa	Prof.	Université Batna1
Rapporteur :	BELBACHA EL-Djemai	Prof.	Université Batna1
Examineurs :	ADJAJ Fouzia	Prof.	Université Batna1
	BOUMERZOUG Zakaria	Prof.	Université Biskra
	DJABALLAH Yassine	Prof.	Université Batna1
	BAAZIZ Hakim	Prof.	Université Msila

## Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier Allah tout puissant qui m'a donné une forte volonté pour terminer mes études.

J'adresse aussi mes remerciements à mon directeur de thèse le professeur BELBACHA El-Djémaï qui m'a permis de réaliser mon travail de thèse en autonomie tout en m'apportant un encadrement de très grande qualité. Ses compétences scientifiques, sa qualité humaine et sa rigueur ont largement contribué à la bonne réalisation de ce travail.

Je présente aussi mes remerciements, mon respect et ma gratitude au professeur BELGACEM BOUZIDA Aïssa d'avoir présidé le jury.

Mes vifs remerciements vont au professeur Madame ADJADJ Fouzia pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Je remercie chaleureusement le professeur DJABALLAH Yassine pour sa forte implication dans mon travail de thèse aussi que pour avoir accepté de faire partie de mon jury, ses qualités humaines et son savoir-faire ont largement participé au bon déroulement de la thèse.

J'adresse aussi mes vifs remerciements au professeur BOUMERZOUQ Zakaria de l'université de Biskra et au professeur BAAZIZ Hakim de l'université de Msila qui ont accepté de se déplacer pour faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier également tous les membres du laboratoire LEPCM avec qui j'ai partagé le quotidien, pour leur accueil chaleureux et leur soutien.

En fin j'exprime mes sincères remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

*DZIRI Fatima*

## Dédicaces

Je dédie ce travail à ma mère, mon père, mes frères, toute ma grande famille et tous ceux qui me sont chers

*DZIRI Fatima*

## Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Méthodes Ab-initio et CALPHAD.	
I.1. Généralités sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	3
I.1.1. Introduction.....	3
I.1.2. Equation de Schrödinger.....	3
I.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer (1927).....	5
I.1.4. Approximation de Hartree.....	5
I.1.5. Approximation de Hartree-Fock (1930).....	6
I.1.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	6
I.1.6.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	6
I.1.6.2. Les équations de Kohn et Sham.....	7
I.1.6.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	8
I.1.6.4. Approximation de la densité locale (LDA).....	8
I.1.6.5. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	8
I.1.6.6. Les pseudos potentiels.....	9
I.2. La méthode CALPHAD.....	9
I.2.1. Introduction.....	9
I.2.2. Les différents types du diagramme de phases binaires.....	9
I.2.2.1. Diagramme à fuseau.....	9
I.2.2. Diagrammes de phases à eutectique.....	11
I.2.3. Diagrammes de phases d'une réaction péritectique.....	13
I.2.4. Diagrammes présentant des phases intermédiaires.....	13
I.2.5. Diagrammes présentant des composés définis.....	15
I.2.6. Diagrammes de phases présentant deux phases liquide (Diagramme monotectique).....	15
I.3. Les modèles polynomiaux.....	16
I.3.1. Modèle polynomiale de Redlich-Kister.....	16
I.3.2. Modèle des espèces associées.....	16
I.3.3. Les formalismes thermodynamiques.....	17
I.3.3.1. Description des éléments purs.....	17
I.3.3.2. Description des composés stœchiométriques.....	17
I.3.3.3. Description des solutions (phases non stœchiométrique).....	17
I.3.4. Méthode d'optimisation.....	18

I.3.4.1. BATNABIN .....	18
I.3.4.2. PANDAT.....	19
I.3.5. Equations fondamentales de la thermodynamique.....	20
I.2.5.1. Fonction de Gibbs ou l'enthalpie libre G .....	20
Références .....	23
Chapitre II: Revue de la littérature des systèmes à étudier.	
II.1. Système Bi-Rb .....	24
II.1.1. Diagramme de phases .....	24
II.1.2. Etude cristallographique menées sur les composés définis du système Bi-Rb.....	27
II.1.3. Les grandeurs thermodynamiques .....	28
II.2. Système Bi-K.....	28
II.2.1. Diagramme de phases .....	28
II.2.2. Etude cristallographique menées des composés définis du système Bi-K .....	32
II.2.3. Les grandeurs thermodynamiques .....	32
II.3. Système Bi-Na .....	35
II.3.1. Diagramme de phases .....	35
II.3.2. Etude cristallographique menées des composés définis du système Bi-Na.....	38
II.3.3. Les grandeurs thermodynamiques .....	38
II.4. Système Zn-Th.....	38
II.4.1. Diagramme de phases .....	38
II.4.2. Etude cristallographique menées des composés définis du système Zn-Th .....	40
II.4.3. Les grandeurs thermodynamiques .....	40
II.5. Système Cs-Te .....	40
II.5.1. Diagramme de phases du système Cs-Te.....	40
II.5.2. Les grandeurs thermodynamiques .....	43
II.6. Système B-Th .....	43
II.6.1. Diagramme de phases du système B-Th.....	43
II.6.2. Etude cristallographique menées des composés définis du système B-Th.....	44
Références .....	45
Chapitre III: Résultats de la DFT relatifs aux systèmes étudiés.	
III.1. Méthode de calcul.....	48
III.1.1. Test de convergence .....	49
III.2. Système Bi-Rb.....	50
III.2.1. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur Bi	

(L'approximations GGA) .....	50
III.2.2. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur Rb	
(L'approximations GGA) .....	50
III.2.3. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur Bi	
(L'approximations LDA).....	51
III.2.4. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur Rb	
(L'approximations LDA).....	52
III.3. Système Bi-K.....	55
III.3.1. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur K	
(L'approximations GGA) .....	55
III.3.2. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur K	
(L'approximations LDA).....	56
III.4. Système Bi-Na.....	59
III.4.1. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur Na	
(L'approximations GGA) .....	59
III.4.2. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur Na	
(L'approximations LDA).....	60
III.5. Système Zn-Th .....	63
III.5.1. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur Th	
(L'approximations GGA) .....	63
III.5.2. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur Zn	
(L'approximations GGA) .....	63
III.6. Système Cs-Te.....	66
III.6.1. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur Cs	
(L'approximations GGA) .....	66
III.6.2. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur Te	
(L'approximations GGA) .....	67
III.7. Système B-Th .....	71
III.7.1. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur B	
(L'approximations GGA) .....	71
Références .....	78
Chapitre IV: Modélisation thermodynamique des systèmes binaires Bi-(Rb, K, Na) et Zn-Th par la méthode CALPHAD.	
IV.1. Système Bi-Rb.....	80

IV.1.1.L'optimisation thermodynamique du système Bi-Rb .....	77
IV.2. Système Bi-K .....	85
IV.2.1.L'optimisation thermodynamique du système Bi-K .....	85
IV.3. Système Bi-Na.....	92
IV.3.1.L'optimisation thermodynamique du système Bi-Na .....	92
IV.4. Système Zn-Th .....	97
IV.4.1.L'optimisation thermodynamique du système Zn-Th .....	97
Références .....	102
Conclusion générale .....	104

## Liste des figures

Figure I.1: Interdépendance des équations de Kohn et sham [12].....	8
Figure I.2: Diagramme de phases Baryum-Europium présentant une miscibilité totale [17]10	
Figure I.3: Système binaire A-B tracé à partir des courbes d'enthalpie libre. ....	11
Figure I.4: Diagramme de phases Argent-Cuivre présentant une réaction eutectique .....	12
Figure I.5: Courbes d'enthalpies libres à diverses températures pour une réaction eutectique.....	12
Figure I.6: Diagramme de phases binaire Argent-Platine présentant une réaction péritectique [17].....	13
Figure I.7: Diagramme de phases binaire Cuivre-Zinc présentant des phases intermédiaires [17] .....	14
Figure I.8: Diagramme d'équilibre du système Baryum-Magnésium présentant des composés définis [17].....	15
Figure I.9: Diagramme binaire du système Aluminium- Cadmium présentant deux phases liquides [17].....	15
Figure I.10: Représentation schématique du diagramme de phases et calculs thermodynamique [23] .....	19
Figure II.1 Diagramme de phases du système Bi-K établie par Zhuravlev et al. [2] (a) et Gnutzmann et Klemm [3] (b). ....	25
Figure II.2: Diagramme de phases expérimental du système Bi-Rb les lignes pointillées donnent celui Petric et al. [3] et les lignes pleines celui d'Elliott [5]. ....	26
Figure II.3: Diagramme de phase du système Bi-Rb déterminé par pelton et petric [1].....	26
Figure II.4: Diagramme de phase du système Bi-K calculé par Liu et al (a) et Cao et al. (b).	27
Figure II.5: Diagramme de phases Bi-K établi par Gnutzmann et Klemm [2] .....	29
Figure II.6: Diagramme de phases du système Bi-K (les lignes pointillées) d'après Petric et al. [15] (les lignes pleines d'Elliott) [5]. ....	29
Figure II.7: Diagramme de phase du système Bi-K proposé par Petric et Pelton [17]. ....	30
Figure II.8 (a),(b),(c) : Diagramme de phase du système Bi-K calculé par Niu et al. [18], Cao et al. [8] et Gierlotka [19].....	32
Figure II.9 (a),(b): Courbes d'enthalpies libres de Gibbs de la phase du système Bi-K calculé par Niu et al. [18], et Cao et al. [8].....	33
Figure II.10 (a),(b),(c) : Courbes d'enthalpies mélange de la phase du système Bi-K calculé par Niu et al. [18], Cao et al. [8] et Gierlotka [19] et comparais aux données expérimentaux [16] .....	34



Figure II.11: Diagramme de phases du système Bi-Na d'après Johnson et Fisher [28]. ....	35
Figure II.12 Diagramme de phases du système Bi-Na évalué par Sangster et Pelton [30].	36
Figure II.13: Diagramme du phase du système Bi-Na calculé par Liu et al. [31].....	37
Figure II.14: Diagramme du phase du système Bi-Na calculé par Cao et al. [8].....	37
Figure II.15: Diagramme de phases présenté par Okamoto [41] du système Zn-Th.....	39
Figure II.16: Diagramme de phase calculé par Li et al. [42] comparés aux données antérieurs [40-41] du système Th-Zn .....	39
Figure II.17: Diagramme de phases expérimentale du système Cs-Te évalué par Sangster et Pelton [55], comparé par Chuntunov et Kuznetsov [52]. et Adamson et Leighty. [51].....	41
Figure II.18: Diagramme de phases Cs-Te dans la gamme de (33 à 55 at.% Te) examiner par Boer et Cordfunke [57].....	42
Figure II.19: Diagramme de phases du système Cs-Te calculé par Thi et al. [58] et comparé par les données expérimentales. ....	42
Figure II.20: Diagramme de phases du système B-Th proposé par Moffatt [61].....	43
Figure II.21: Diagramme de phase du système B-Th proposé par Massalski et Okamoto [63]. ....	44
Figure III.1: Test de convergence de calcul de l'énergie totale en fonction du nombre de points sélectionnés dans la première zone de Brillouin du Bismuth. ....	50
Figure III.2: Test de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure (cut-off énergie) d'élément pur Bi.....	50
Figure III.3: Etude de convergence pour le métal pur Rb. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points .....	51
Figure III.4: étude de convergence pour l'élément Rb. La variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de cut-off .....	51
Figure III.5: Etude de convergence pour le métal pur Bi. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points .....	51
Figure III.6: Etude de convergence pour l'élément Bi. La variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de cut-off .....	51
Figure III.7: Etude de convergence pour le métal pur K. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points .....	52
Figure III.8: Etude de convergence pour l'élément Rb. La variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de cut-off.....	52
Figure III.9: Les enthalpies de formations des composés du système Bi-Rb déterminé par la méthode ab-initio [9] .....	55

Figure III.10: Etude de convergence pour le métal pur K. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points .....	56
Figure III.11: Etude de convergence pour le métal pur K. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points .....	56
Figure III.12: Etude de convergence pour le métal pur K. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points .....	56
Figure III.13: Etude de convergence pour le métal pur K. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points .....	56
Figure III.14: Enthalpies de formations du système Bi-K déterminé par la méthode ab-initio.....	59
Figure III.15: Etude de convergence pour le métal pur Na. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points .....	60
Figure III.16: Etude de convergence pour l'élément Na. La variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de cut-off.....	60
Figure III.17: Etude de convergence pour le métal pur Na. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points .....	60
Figure III.18: Etude de convergence pour l'élément Na. La variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de cut-off.....	60
Figure III.19: Les enthalpies de formation des différents composés du système Bi-Na obtenues par les deux approximations GGA et LDA.....	62
Figure III.20: Etude de convergence pour le métal pur Th. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points .....	63
Figure III.21: Etude de convergence pour l'élément Th. La variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de cut-off.....	63
Figure III.22: Etude de convergence pour le métal pur Zn. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points .....	64
Figure III.23: Etude de convergence pour l'élément Zn. La variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de cut-off.....	64
Figure III.24: Etude de convergence pour le métal pur Cs. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points .....	66
Figure III.25: Etude de convergence pour l'élément Cs. La variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de cut-off.....	66
Figure III.26: Etude de convergence pour le métal pur Te. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points .....	67

Figure III.27: Etude de convergence pour l'élément Te. La variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de cut-off.....	67
Figure III.28: Enthalpies de formation des phases intermétalliques du système Cs-Te.....	70
Figure III.29: Etude de convergence pour le métal pur B. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points .....	71
Figure III.30: Etude de convergence pour l'élément B. La variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de cut-off.....	71
Figure III.31: Les enthalpies de formation des composées intermétalliques calculées par la méthode ab-initio.....	73
Figure IV.1: Diagramme de phases calculé du système Bi-Rb.....	79
Figure IV.2: Comparaison entre le diagramme de phases Bi-Rb calculé et expérimental..	79
Figure IV.3: Enthalpies de formation calculées des phases du système Bi-Rb comparées aux données expérimentales.....	81
Figure IV.4: Le diagramme Optimisation thermodynamiques des propriétés de la phase liquide à 873 K, comparé avec les données expérimentale [4]. (a) L'enthalpie (b) L'entropies (c) L'énergies de Gibbs (d) Le Potentiel chimique (e) L'activité.....	84
Figure IV.5: Diagramme de phases calculé du système Bi-K.....	86
Figure IV.6: Comparaison entre le diagramme de phases Bi-K calculé et expérimental....	86
Figure IV.7: Enthalpies de formation des phases intermétalliques existant dans le système Bi-K.....	88
Figure IV.8: Comparaison entre l'énergie de Gibbs (a) et l'enthalpie (b) du liquide mesurée expérimentalement par Petric et al. [14] et celle calculée Niu et al. [12], Cao et al. [2], Gierlotka [13].....	91
Figure IV.9: Diagramme de phases calculé du système Bi-Na.....	93
Figure IV.10: Diagramme de phases Bi-Na calculé et comparé aux données de Johnson et Fisher [21], Sangster et Pelton [22] Liu et al. [18] et Cao et al. [2] .....	94
Figure IV.11: Enthalpies de formation des phases intermétalliques existant dans le système Bi-Na.....	95
Figure IV.12: Comparaison entre l'énergie de Gibbs (a) et l'enthalpie de mélange (b) du liquide calculée et celle mesurée expérimentalement.....	96
Figure IV.13: Diagramme de phases optimisé du système Th-Zn.....	98
Figure IV.14: Diagramme de phases calculé du système Th-Zn comparé avec les données expérimentales et celle calculé .....	98
Figure IV.15: Enthalpies de formation calculées des phases du système Th-Zn comparées	

aux données de la littérature. .... 100

## Liste des tableaux

Tableau III-1: Les valeurs du K-point et cut-off des éléments purs et les composés définis du système Bi-Rb. ....	52
Tableau III-2: les structures cristallines du système Bi-Rb. ....	53
Tableau III-3: Enthalpies de formation par les deux approximations en GGA et LDA en (eV/atome) et en (kJ/mole). ....	54
Tableau III-4: Les valeurs du K-point et cut-off choisi pour calculé les énergies des composés définis du système Bi-K. ....	57
Tableau III-5: Les structures cristallines du système Bi-K ....	57
Tableau III-6: Enthalpies de formation des composés définis calculés par les deux approximations GGA et LDA en (eV/atome) et (kJ/mole). ....	58
Tableau III-7: Les valeurs du K-point et cut-off choisi pour calculé les énergies des composés définis du système Bi-Na. ....	61
Tableau III-8: propriétés cristallographiques du système de Bi-Na. ....	61
Tableau III-9: Les valeurs des enthalpies de formation par les deux approximations en (eV/atome) et (kJ/mole). ....	62
Tableau III-10: Les valeurs du K-point et cut-off choisir pour calculé les énergies des composés définis du système Zn-Th. ....	64
Tableau III-11: Les structures cristallographiques des phases solides présentes dans le système Th-Zn avec les paramètres de mailles calculés à l'aide de l'approximation GGA et comparés aux paramètres de la littérature... ....	65
Tableau III-12: Les valeurs du K-point et cut-off choisir pour calculé les énergies des composés définis du système Zn-Th. ....	66
Tableau III-13: Les valeurs du K-point et cut-off choisi pour calculer les énergies des composés définis du système Cs-Te. ....	67
Tableau III-14: Les structures cristallines du système Cs-Te ....	68
Tableau III-15: Les valeurs du K-point et cut-off choisir pour calculé les énergies des composés définis du système Zn-Th. ....	69
Tableau III-16: Les enthalpies standards de formation des composés intermétalliques du système Cs-Te. ....	69
Tableau III-17: Les valeurs du K-point et cut-off choisir pour calculé les énergies des composés définis du système B-Th. ....	71
Tableau III-18: les propriétés cristallographiques et les paramètres de maille des éléments purs et les composés définis existant dans le système B-Th. ....	72

Tableau III-19: Enthalpies de formation des composés définis calculés par les deux approximations GGA et LDA en (eV/atome) et (kJ/mole). .....	72
Tableau III-20: les enthalpies de formation des composés intermétalliques calculées par la méthode ab-initio comparée avec les bases de données .....	73
Tableau IV-1: Les paramètres thermodynamiques optimisés du système Bi-Rb.....	78
Tableau IV-2: Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées des enthalpies de formation et des entropies des différents composés intermétalliques du système Bi-Rb....	80
Tableau IV-3: Les données des équilibres invariants calculées et comparées aux résultats de la littérature. ....	82
Tableau IV-4: Les paramètres optimisés du système Bi-K. ....	85
Tableau IV-5: Les enthalpies de formation des composés intermétalliques du système Bi-K .....	87
Tableau IV-6: Les réactions invariantes du système Bi-K optimisées et calculées comparées aux valeurs expérimentales.....	89
Tableau IV-7: Paramètres optimisés du système Bi-Na.....	92
Tableau IV-8: Les paramètres thermodynamiques du système Bi-Na comparés aux résultats expérimentaux et calculés. ....	94
Tableau IV-9: Les réactions invariantes du système Bi-Na comparées aux valeurs expérimentales.....	95
Tableau IV-10: Les paramètres optimisés du système Th-Zn.....	97
Tableau IV-11 Les paramètres optimisés du système Th-Zn comparés aux résultats expérimentaux. ....	99
Tableau IV-12: Les réactions invariantes du système Th-Zn comparées aux valeurs expérimentales.....	100

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

Les diagrammes d'équilibre entre phases nous permettent de prédire pour un alliage donné, la constitution des phases en présence qui sont en équilibre les unes avec les autres. Ces diagrammes ne sont pas un simple dessin ni une carte de localisation des phases mais c'est une traduction graphique de la minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs ( $G$ ) du système considéré. Les diagrammes de phases permettent aussi la compréhension des procédés de solidification et de cristallisation. Ces diagrammes sont également utilisés dans plusieurs domaines scientifiques, en métallurgie pour la création et l'optimisation de nouveaux alliages, dans l'industrie verrière, pharmaceutique et dans la géologie pour comprendre les phénomènes de formation des roches, de ce fait ils constituent un tableau de bord et une feuille de route pour les industriels [1].

Les études menées pour la détermination des grandeurs thermodynamiques des alliages binaires dans le but de l'établissement des diagrammes d'équilibre entre phases est un couplage entre les mesures expérimentales et les calculs effectués grâce à la modélisation thermodynamique.

Notre laboratoire s'intéresse à la modélisation et au calcul des diagrammes de phases des systèmes binaires par la méthode calphad [2] en exploitant les données expérimentales disponibles d'une part et les données que nous calculons par la méthode ab-initio d'autre part. Il apparaît alors la nécessité de déterminer les grandeurs manquantes pour mener à bien nos calculs et vérifier les résultats déduits de ces derniers [3].

L'objectif principal du présent travail consiste à déterminer les grandeurs thermodynamiques de quelques systèmes binaires d'alliages issus de la combinaison des alcalins, métalloïdes et métaux pauvres et à établir les diagrammes de phases en s'appuyant sur les connaissances de la thermodynamique des matériaux surtout les propriétés de l'enthalpie libre de Gibbs ( $G$ ) et la mécanique quantique en sélectionnant une méthode qui peut nous conduire à une approximation raisonnable d'une solution de l'équation de Schrödinger [4].

Dans le cadre de cette thèse nous sommes intéressés au calcul des enthalpies de formation des composées des systèmes Bi-Rb, Bi-K, Bi-Na, Zn-Th, Cs-Te et B-Th en utilisant la méthode ab-initio. Un calcul des diagrammes de phase par la méthode CALPHAD a été effectué pour les quatre systèmes binaires Bi-Rb, Bi-K, Bi-Na et Zn-Th.

Notre thèse comporte quatre chapitres en plus d'une introduction et une conclusion générales.



Dans le premier chapitre, nous exposons les bases sur lesquelles repose la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation sont présentées. Ce premier chapitre est aussi consacré à un état de l'art des diagrammes de phases ainsi qu'aux lois de la thermodynamique qui régissent ces derniers. Ainsi les différents types de diagrammes de phases susceptibles d'apparaître dans un système sont présentés avec les enthalpies libres de Gibbs correspondant. Un aperçu général sur le modèle polynomial de Redlich-Kister ainsi que du liquide associé est également présenté à la fin de ce chapitre.

Le deuxième chapitre, présente une revue de la littérature sur tous les systèmes étudiés et les résultats obtenus par les différents auteurs.

Dans le troisième chapitre nous avons exposé notre contribution que nous avons effectuée par les différentes méthodes et approximations ab-initio pour les systèmes visés par l'étude.

Les résultats des calculs des diagrammes de phases des systèmes Bi-Rb, Bi-K, Bi-Na, Zn-Th sont présentés en détail est accompagnés de discussions consistantes [5].

Nous terminons ce manuscrit avec une conclusion générale qui résume les résultats les plus importants que nous avons obtenus en menant ce travail de thèse.

# **Chapitre I**

## **Méthodes Ab-initio et CALPHAD**

## I.1.Généralités sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### I.1.1.Introduction

Le comportement des constituants de l'atome à savoir les électrons et les noyaux décrit et fait comprendre les propriétés physiques et chimiques de la matière dans les formes atomiques, solides et liquides.

Récemment la méthode la plus utilisée pour calculer ces propriétés physiques des matériaux est la méthode ab-initio. Cette méthode est fondée sur la mécanique quantique et plus particulièrement sur l'équation de Schrödinger. Etant donné que le nombre des particules d'un matériau à étudier est énorme ce qui rend le calcul de l'énergie de ce matériau impossible en utilisant l'équation de Schrödinger. Heureusement d'autres alternatives sont proposées pour surmonter ce handicap et permettre la résolution de l'équation de Schrödinger et cela dans le cadre de la DFT et en utilisant des approximations adéquates.

Dans ce cadre, nous exposerons dans cette partie les bases sur lesquels repose la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation seront présentées.

### I.1.2.Equation de Schrödinger

C'est l'équation la plus utilisée pour toutes les études quantitatives c'est l'équation de Schrödinger dans laquelle les propriétés physiques d'un système composé par des électrons et des noyaux peuvent être déterminées. Elle s'écrit:

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

$\hat{H}$  désigne l'opérateur Hamiltonien dont la valeur propre est l'énergie  $E$  du système,  $\Psi$  sa fonction d'onde propre, la fonction d'onde dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent (noyaux et électrons):

Trois termes principaux propres au système sont réunis dans cette équation: l'opérateur Hamiltonien  $\hat{H}$ , l'énergie totale  $E$  et la fonction d'onde  $\Psi$  [4].

$$\{\vec{r}\} = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \} \text{ et } \{\vec{R}\} = \{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, \} \quad (I-2)$$

L'équation (1-2) présente les vecteurs des positions des électrons et des ions respectivement.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules existes dans le cristal. L'hamiltonien totale d'un système est l'auteur de l'énergie cinétique de toutes les particules et l'énergie d'interaction entre ces particules.

$\hat{H}$  est un opérateur différentiel qui définit l'énergie totale d'un système. Il est donc écrit sous la forme

$$\hat{H} = T_e + T_n + U_e + U_n + U_{en} + V \quad (\text{I-3})$$

où:

$$-\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \Delta_j + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + V \quad (\text{I-4})$$

$-T_e$  opérateur énergie cinétique des électrons:

$$T_e = \sum_{i=1}^n T_i = \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i$$

$-T_n$  opérateur énergie cinétique des noyaux:

$$T_n = \sum_{j=1}^N T_j = -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \Delta_j$$

$-U_e$  opérateur interaction des électrons (deux à deux):

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$-U_n$  opérateur énergie d'interaction des noyaux (deux à deux):

$$U_n = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

$-U_{en}$  interaction entre noyaux et électrons est désignée par l'opérateur:

$$U_{en} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N U_{ij} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|}$$

$-V$  énergie de toutes les particules dans un champ appliqué:

$$V = V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots)$$

Et où  $m_e$  est la masse de l'électron,  $M_j$  étant la masse du noyau;  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ,  $h$  est la constante de Planck,  $Z_i$  est la charge du noyau  $i$ .

La résolution de l'équation (I-1) en tenant compte de tous les termes hamiltoniens est difficile, mais avec les connaissances mathématiques actuelles, on peut résoudre le problème à N corps et cela en utilisant de nombreuses méthodes approximatives.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution dont les premières sont celles de Hartree [6] et Hartree-Fock [7] basées sur la théorie des électrons libres et en utilisant la méthode moderne qui est la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

### I.1.3.L'approximation de Born- Oppenheimer (1927)

L'approximation de Born-Oppenheimer [8] est basée sur le découplage du mouvement des noyaux et celui des électrons, cela est justifié par le fait que la masse d'un noyau est fortement supérieure à celle d'un électron ce qui implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système. Les noyaux seront donc considérés comme immobiles autrement dit les énergies cinétiques des noyaux sont nulles et l'interaction entre eux est considérée comme constante.

L'hamiltonien dans ce cas est défini par l'expression suivante qui comporte les trois termes:

$$\hat{H}_{\text{elec}} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I-5})$$

dans l'approximation de Born-Oppenheimer [8], l'énergie et la fonction d'onde du système ne sont calculées que pour une position donnée des noyaux.

### I.1.4.Approximation de Hartree

En 1928 Douglas Hartree [6] était le premier à introduire une approximation qui consiste à réduire le problème de N corps à celui d'une seule particule, souvent cette approche est dite méthode à champ moyen car l'équation  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  ne peut pas être résolue pour N particules.

Dans cette approximation, on considère que les électrons sont des particules indépendantes et chacun des électrons se déplace dans un champ moyen créé par les autres électrons d'où le potentiel de Hartree s'écrit sous la forme:

$$V_i^H = \int dr^3 \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{I-6})$$

où  $V_i^H$  est le potentiel de Hartree pour le  $i^{\text{ème}}$  électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons. L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit:

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} H_i \quad (\text{I-7})$$

$H_i$ : est le Hamiltonien mono-électronique défini par:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V_{\text{ext}} + V_i^H \quad (\text{I-8})$$

$\frac{-\hbar^2}{2m_0} \nabla^2$ : Énergie cinétique de l'électron  $i$

$V_{ext}$ : Le potentiel des noyaux.

$V_i^H$ : Le potentiel de Hartree pour le  $i^{\text{ème}}$  électron, et

$$V_i^H(\vec{r}, \vec{r}') = \int \frac{\sum_{j \neq i}^N |\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (\text{I-9})$$

### I.1.5. Approximation de Hartree-Fock (1930)

La complexité de la résolution de l'équation réside dans les interactions électrons-électrons qui empêchent la séparation de cette équation en équations électroniques.

L'approximation de Hartree-Fock [7] consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction moyenne créée par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. A partir de cette hypothèse, la fonction d'onde de plusieurs électrons prend la forme:

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_n(\vec{r}_n) \quad (\text{I-10})$$

où  $\vec{r}_i$  correspond à la position de l'électron ( $i$ ),  $i=1, 2, \dots, n$ , et l'énergie du système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons:

$$E_e = E_1 + E_2 + \dots + E_n \quad (\text{I-11})$$

### I.1.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'esprit fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. Dans cette optique qu'une idée est née en 1927 principalement des travaux de Thomas [9] et Fermi [10].

Cette contribution fut développée en deux temps, en 1964 et en 1965 par Hohenberg et Kohn [11,12] qui ont permis d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT.

#### I.1.6.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg-Kohn a introduit la théorie de la fonctionnelle de la densité en se basant sur le théorème de Thomas et Fermi, qu'est une approche qui s'applique pour les systèmes à plusieurs corps dans un potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  où l'Hamiltonien s'écrit:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \sum_i \nabla^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I-12})$$

La résolution de l'équation (I-12) et l'ensemble des potentiels  $V_{ext}(\vec{r}_i)$  est le principe fondamentale de la DFT, en se basant sur deux théorèmes :

- Pour un système de particules en interaction dans un potentiel externe, on peut uniquement déterminer l'énergie totale de l'état fondamental d'un système en fonction de la densité électronique exacte et qui s'écrit sous la formule:

$$E[\rho]=T[\rho]+V_{ee}[\rho]+V_{ext}[\rho] \quad (I-13)$$

$T[\rho]$ : la fonctionnelle d'énergie cinétique.

$V_{ee}[\rho]$ : le potentiel d'interaction entre électrons-électrons.

$V_{ext}[\rho]$ : le potentiel externe qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux.

où:

$$E[\rho]=F_{HK}[\rho]+V_{ext}[\rho] \quad (I-14)$$

$F_{HK}[\rho]$ : représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et s'écrit:

$$F_{HK}[\rho]=T[\rho]+V_{ee}[\rho] \quad (I-15)$$

b. Pour tout potentiel externe il existe une fonctionnelle  $E[\rho]$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $\rho$ , qui minimise l'énergie de la fonctionnelle global qu'est la véritable fonction de la densité électronique des états.

$$E^{HK}(\vec{R}) = \min E(\vec{R}, n(\vec{r})) \quad (I-16)$$

En principe pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, on va chercher à minimiser la fonctionnelle énergie du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particules

$$\int n(\vec{r})d^3r=N_e. \quad (I-17)$$

### I.1.6.2. Les équations de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) [12] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde  $\Psi$  décrit un système à  $n$  électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r})$ . Chacun de ces électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie les équations de Kohn-Sham [12]:

$$V_{eff}(\rho(\vec{r}))=(V_{Ne}(\vec{r})+V_H(\vec{r})+V_{xc}(\vec{r}))\rho(\vec{r}) \quad (I-18)$$

L'équation (I-18) représente la première équation de Kohn-Sham.

La seconde équation de Kohn-Sham qui permet de trouver les  $N_e$  états Kohn Sham est:

$$\varepsilon_i\varphi_i(\vec{r})=(\frac{-\hbar^2}{2m_0}\nabla^2+V_{Ne}(\vec{r})+V_H(\vec{r})+V_{xc})\varphi_i(\vec{r}) \quad (I-19)$$

où:

$\frac{-\hbar^2}{2m_0}\nabla^2$ : énergie cinétique déterminée par un calcul relativiste.

$V_{Ne}(\vec{r})$ : potentiel d'interaction électron-noyau.

$V_{xc}(\vec{r})$ : potentiel d'échange-corrélation : Généralités LDA et GGA.

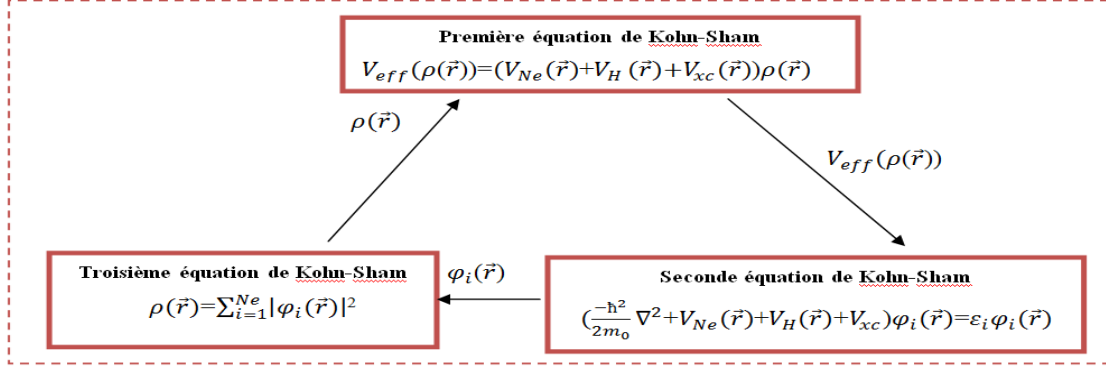
$\varepsilon_i\varphi_i(\vec{r})$ : fonction d'onde ou  $\varepsilon_i$  les énergies Kohn Sham.

Et la troisième équation de Kohn Sham s'écrit:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I-20})$$

Ces trois équations interdépendantes doivent définir le potentiel d'interaction électron-noyau ( $V_{ext}$ ), le potentiel d'échange-corrélation et la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde.

La figure I.1 représente l'interdépendance des équations de Kohn et sham [12].



**Figure I.1: Interdépendance des équations de Kohn et sham [12].**

### I.1.6.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Du fait que l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation n'est pas encore précise, nous optons alors pour l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA).

### I.1.6.4. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA, Locale Densité Approximation), proposée pour la première fois par Kohn et Sham, suppose que le potentiel d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale [13]. Dans ce cas on considère que le système se comporte localement comme un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$ . L'intégrale simple d'une fonction de la densité en tout point de l'espace présente la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation [14],

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int (\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]) d^3\vec{r} \quad (\text{I-21})$$

### I.1.6.5. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour améliorer certain nombre de problèmes de l'approximation LDA pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de correction c.-à-d. en tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de l'approximation du gradient généralisé (GGA).



White et al. [15] donnent la forme suivante générale de l'équation du variation de gradient GGA sous la forme:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon(\rho(\vec{r})) \vec{\nabla} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{I-22})$$

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules.

En principe la DFT nous donne une bonne description des propriétés d'état fondamental. La connaissance exacte du potentiel d'échange corrélation signifie que nous avons résolu exactement le problème de multi corps.

### **I.1.6.6. Les pseudos potentiels**

L'approximation des pseudos potentiels consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur. La région de cœur, est définie lors de la construction du pseudo potentiel par un rayon de coupure. En dehors de cette région de cœur, le pseudo potentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence [15].

## **I.2. La méthode CALPHAD**

### **I.2.1. Introduction**

Les diagrammes de phases sont des représentations géométriques des systèmes, appelés aussi diagrammes d'équilibre entre phases. Ils résument en une simple figure un grand nombre de renseignements sur les phases en équilibre. Ils sont quantitatifs et établissent l'existence ou la coexistence des phases dans des conditions de température et de concentration.

L'existence des diagrammes de phases découlent des lois générales de la thermodynamique. Depuis la mise en œuvre des moyens de calcul automatique, la thermodynamique permet la modélisation numérique des diagrammes de phases à partir de ses lois générales et ainsi de prévoir quelles phases coexistent à l'état d'équilibre. En effet, connaissant les phases d'un système et leurs enthalpies libres en fonction de la concentration et de la température on peut facilement établir le diagramme de phases de ce système. C'est ce qu'on appelle l'approche CALPHAD.

### **I.2.2. Les différents types du diagramme de phases binaires**

#### **I.2.2.1. Diagramme à fuseau**

Il est plus rare que deux métaux soient solubles en toute proportion à l'état solide car l'introduction d'un atome étranger dans le réseau d'un métal apporte des perturbations.

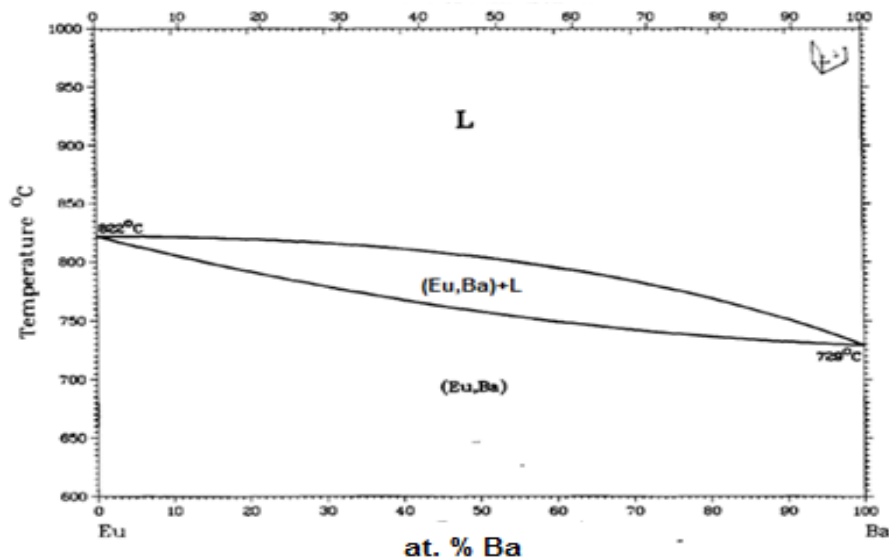
Les couples des métaux solubles en toutes proportions se trouvent parmi les éléments de

diamètres atomiques voisins et de même valence.

Dans ce type d'alliage on assiste à un intervalle de solidification caractérisé par deux phases en présence: une solution liquide et une solution solide.

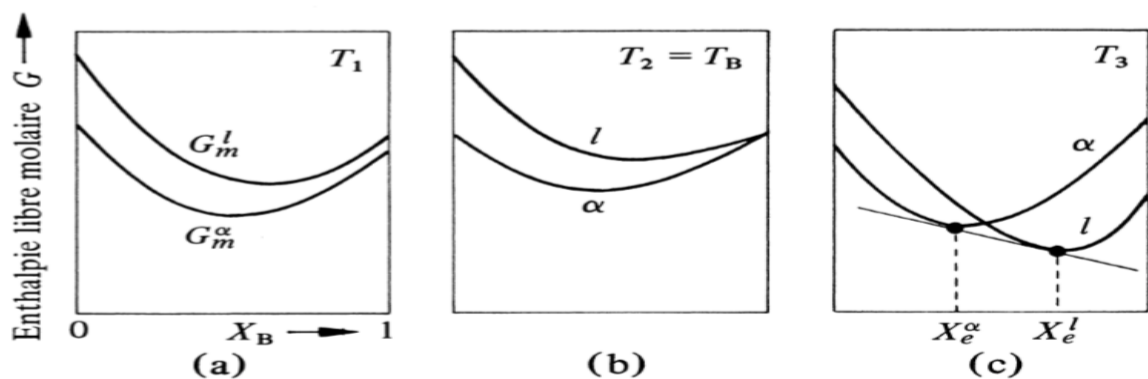
L'expérience montre que ces deux phases ont des compositions chimiques très différentes. Dans le plan température- concentration ( $T, x$ ) les points représentatifs de ces deux phases décrivent donc deux courbes L (liquidus) et S (solidus) [16].

La figure I.2 présente le liquidus et le solidus dans un diagramme de phases de type fuseau à solubilité illimitée ou à miscibilité totale.



**Figure I.2: Diagramme de phases Baryum-Europium présentant une miscibilité totale [17].**

La figure I.3 représente le traçage du diagramme de phases à solubilité illimitée à partir des courbes d'enthalpie libre de Gibbs du liquide et solide.



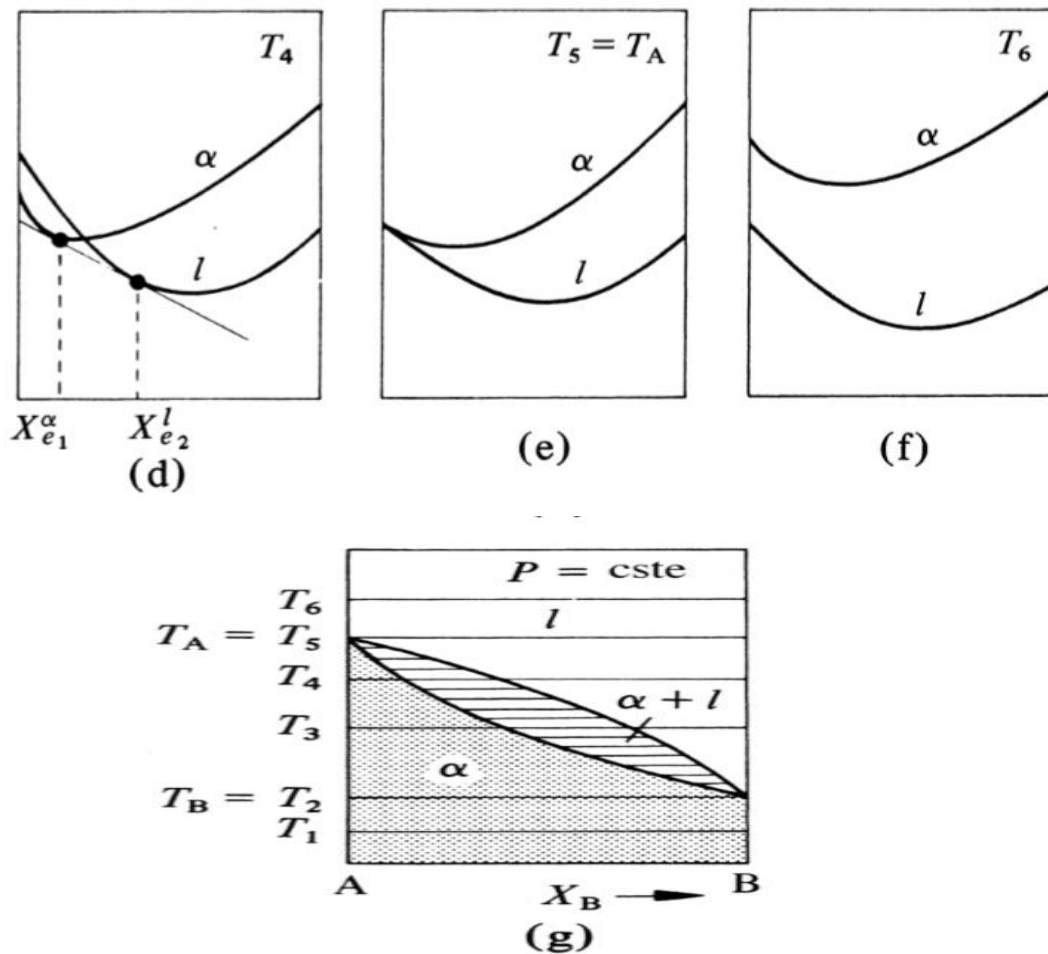


Figure I.3: Système binaire A-B. tracé à partir des courbes d'enthalpie libres.

### I.2.2. Diagrammes de phases à eutectique

On dit un diagramme d'une réaction eutectique lorsque la température de fusion des deux constituants est supérieure à la température du palier de la réaction.

Le point E dans le diagramme représente un point invariant (le point eutectique) à la température  $T_E$ . A ce point trois phases sont en équilibre et la réaction eutectique peut s'écrire :  $Liq \rightleftharpoons \alpha + \beta$

On distingue deux solutions primaires:  $\alpha$  riche en élément A et  $\beta$  riche en élément B, la solubilité des deux constituants est limitée.

La figure I.4 présente le diagramme argent-cuivre ayant d'une réaction eutectique et la figure I.5 représente le traçage du même diagramme en utilisant les courbes d'enthalpie libre des différentes phases à différentes températures.

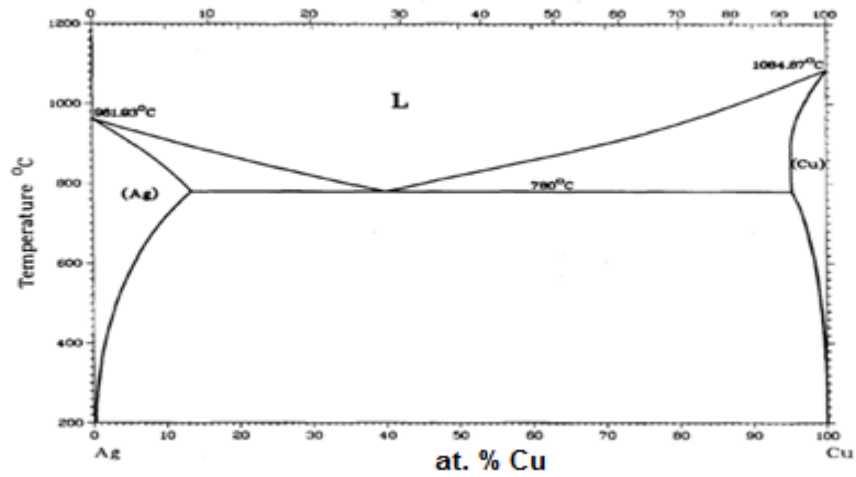


Figure I.4: Diagramme de phases Argent-Cuivre présentant une réaction eutectique[17].

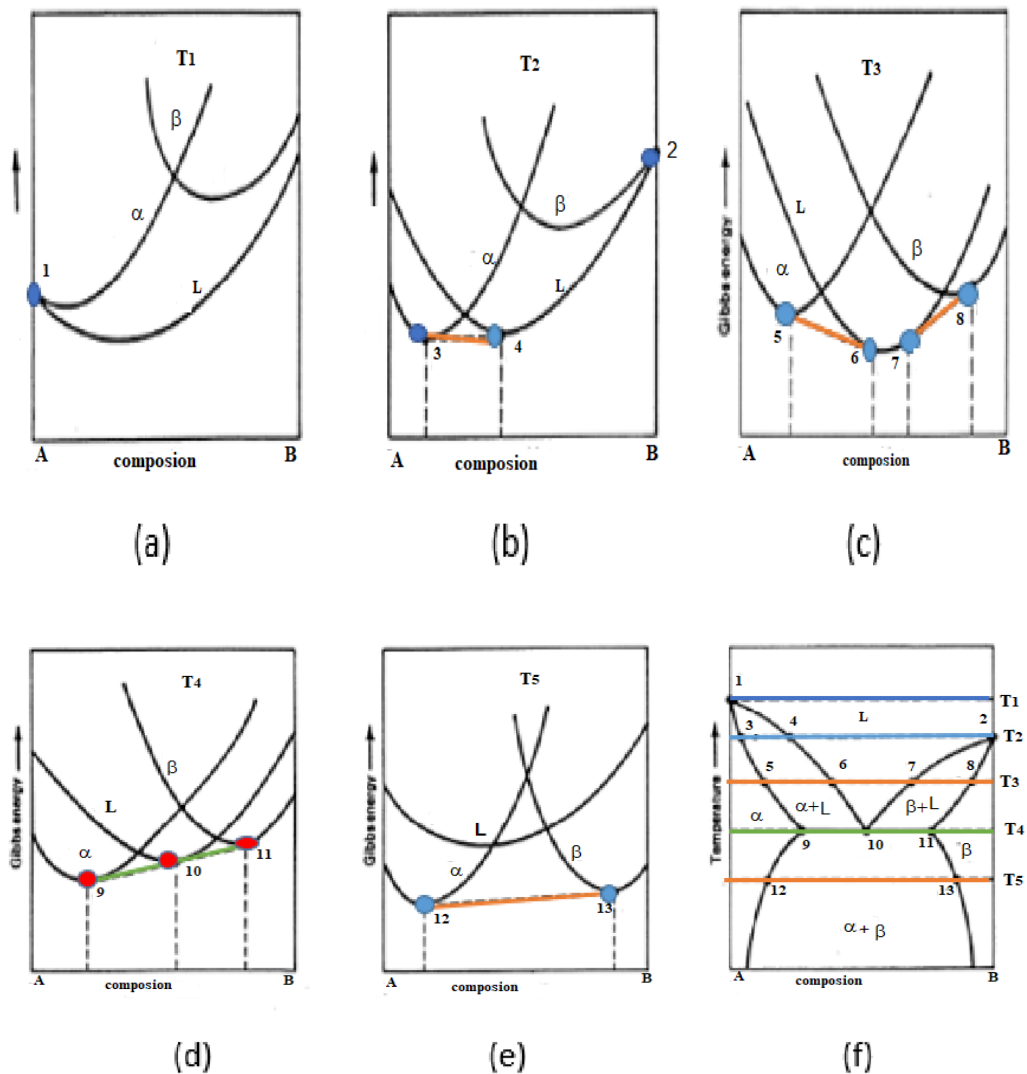


Figure I.5: Courbes d'enthalpies libres à diverses températures pour une réaction eutectique.

### I.2.3. Diagrammes de phases d'une réaction péritectique

Dans une transformation péritectique, une phase liquide et une phase solide se transforment en une seule phase solide de composition définie. Le point péritectique est invariant, à température fixe avec un équilibre entre les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et L. Cet équilibre s'écrit:  $\alpha + L \leftrightarrow \beta$

où  $\alpha$  et  $\beta$  les deux phases solides isomorphes aux constituants purs et L le liquides.

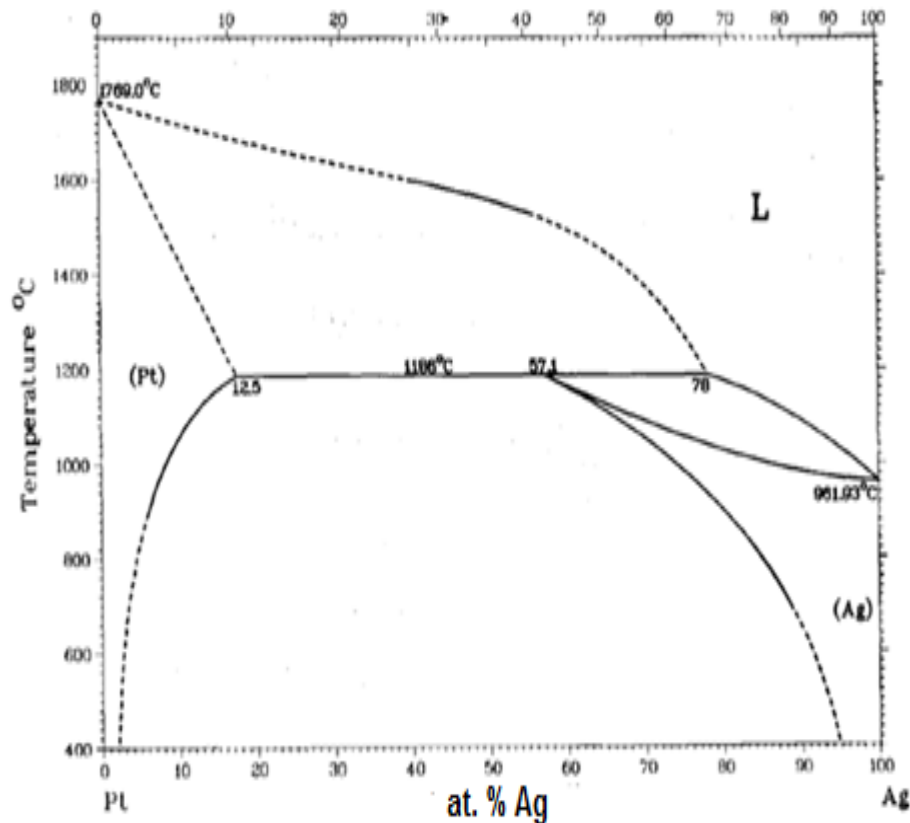
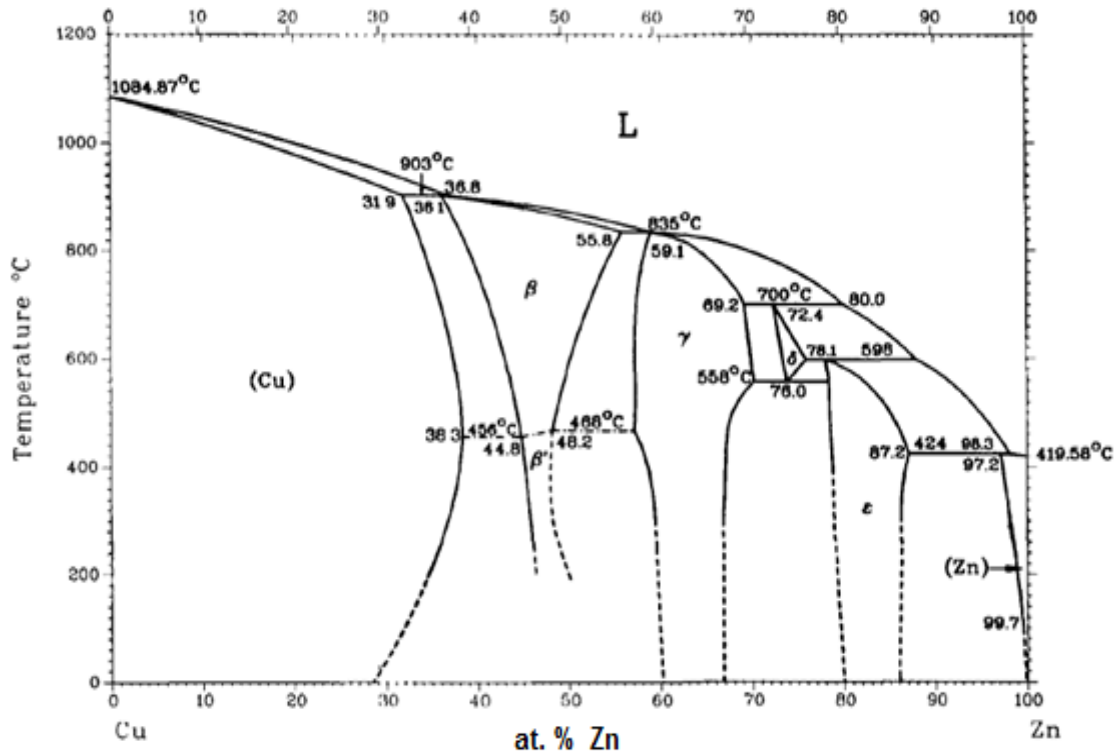


Figure I.6: Diagramme de phases binaire Argent-Platine présentant une réaction péritectique [17].

### I.2.4. Diagrammes présentant des phases intermédiaires

Les alliages binaires de deux métaux A et B peuvent contenir suivant leurs composition, non seulement une solution solide riche en A ou une solution solide riche en B, mais encore une phase intermédiaire dont le domaine n'aboutit pas à une verticale extrême du diagramme. Lorsqu'on allie deux métaux on peut obtenir des phases intermédiaires qui ont des domaines d'existence assez larges c'est le cas des alliages cuivre- zinc, ou en plus des deux phases terminales  $\alpha$  isomorphe au Cuivre et  $\eta$  isomorphe au Zinc, le diagramme révèle l'existence des quatre phases intermédiaires stables dans un domaine de concentration légèrement étendu (figure I.7).



**Figure I.7:Diagramme de phases binaire Cuivre-Zinc présentant des phases intermédiaires [17].**

### I.2.5. Diagrammes présentant des composés définis

Un composé défini  $A_xB_y$  est dit parfaitement stœchiométrique si les nombre  $x$  et  $y$  sont des entiers, petit et premier entre eux. Sur un diagramme d'équilibre, un composé parfaitement stœchiométrique est caractérisé par une verticale et un point de fusion ou de décomposition parfaitement défini.

- Le diagramme de phases avec un composé défini à fusion congruente.
- Le diagramme de phases avec un composé défini à décomposition préectique.

La figure I.8 présente le diagramme d'équilibre des alliages Mg-Ba avec trois composés définis de formule  $BaMg_2$ ,  $Ba_6Mg_{23}$ ,  $Ba_2Mg_{17}$  successivement.

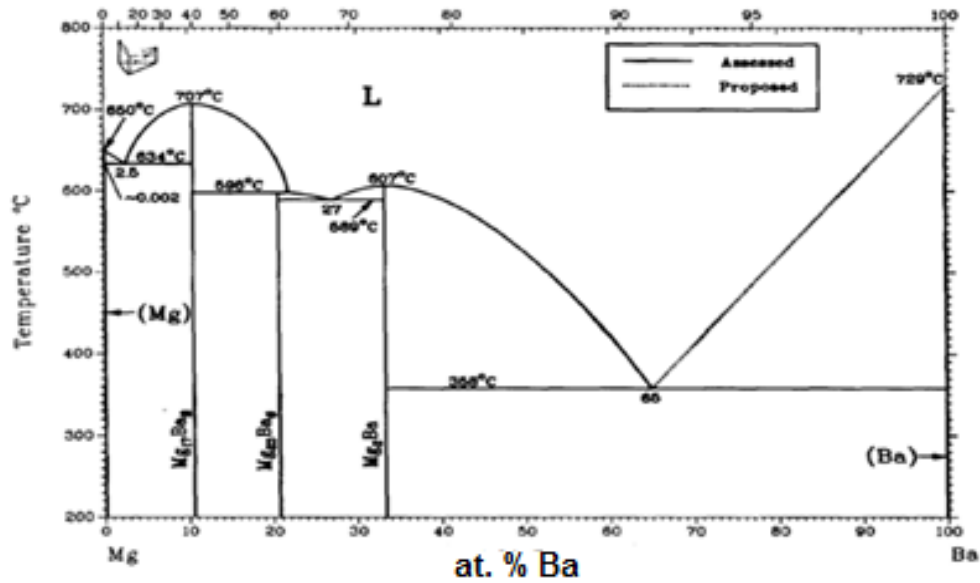


Figure I.8: Diagramme d'équilibre du système Baryum-Magnésium présentant des composés définis [17].

**I.2.6. Diagrammes de phase présentant deux phases liquide (Diagramme monotectique)**

Ce type du digramme caractérisé par l'existence des deux phases liquides, avec une lacune de miscibilité à l'état liquide entre les limites de concentration et au dessus du point de fusion. L'équilibre de deux phases liquides est régi, comme celui de deux phases solides. La réaction monotectique peut s'écrire de la manière suivante:  $Liq_1 + \alpha \leftrightarrow Liq_2$

La figure I.9 présente une transformation monotectique dans le diagramme.

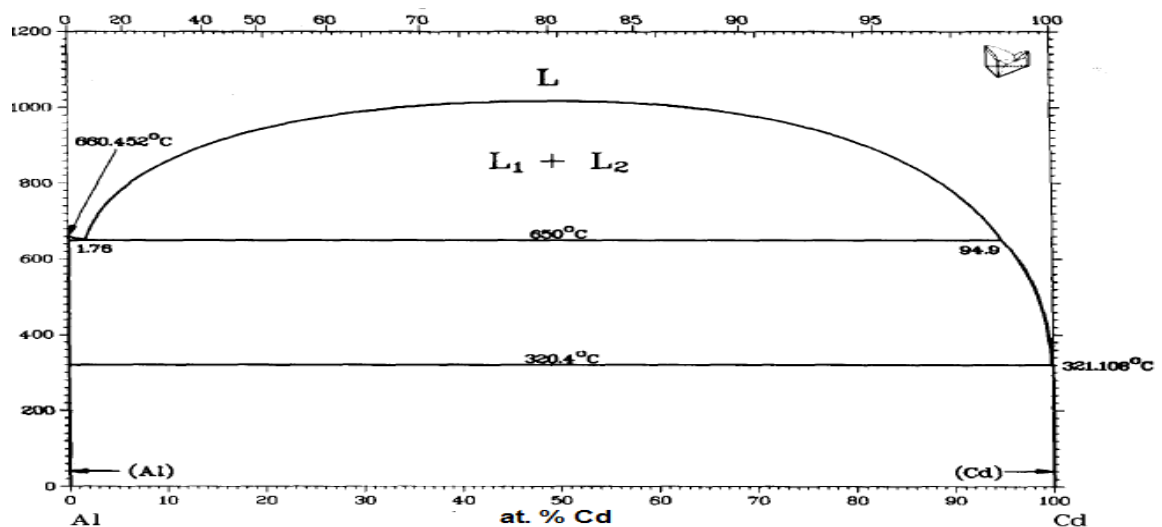


Figure I.9: Diagramme binaire du système Aluminium-Cadmium présentant deux phases liquides [17].

### I.3.Modèles polynomiaux

#### I.3.1.Modèle polynomiale de Redlich-Kister

En 1948, Redlich et Kister [18] ont introduit les développements polynomiaux sur la base des puissances croissantes de  $(x_A - x_B) = (1 - 2x)$ . L'enthalpie libre d'excès s'écrit:

$$G^{exc}(x, T) = x(1-x) \sum_{i=0}^n f_i(T) (1-2x)^i \quad (I-23)$$

$f_i(T)$ : est une fonction de température sous la forme suivante:

$$f_i(T) = a_i + b_i T \quad (I-24)$$

$x$ : la fraction molaire de l'élément A

$a_i, b_i$ : sont des coefficients ajustable.

Alors  $G^{exc}$  prend la forme suivante:

$$G^{exc} = x(1-x) [a_0 + a_1(1-2x)^1 + a_2(1-2x)^2 + \dots + a_n(1-2x)^n] \quad (I-25)$$

Même si cette base n'est pas formée des vecteurs orthogonaux l'intérêt mathématique de ce mode de développement polynomial de l'enthalpie libre d'excès de Gibbs a été adopté dans un bon nombre de logiciels de calcul de diagramme de phases.

#### I.3.2.Modèle des espèces associées

Le modèle de la solution associée proposé par Sommer [19] donne généralement une meilleure description physique de la courte portée du liquide. Les fractions molaires de l'élément A et B et le composé  $A_iB_j$ , dans un alliage binaire contenant 1 mole d'atomes de A et d'atomes de B, sont alors donnés par la formule:

$$x_A = n_{A1} + i n_{AiBj} \quad (I-26)$$

$$x_B = n_{B1} + j n_{AiBj} \quad (I-27)$$

$$x_{AiBj} = n_{AiBj} \quad (I-28)$$

$G_{mix}^{xc}$ : l'énergie de Gibbs d'excès de mélange est alors donnée par la formule générale:

$$G_{mix}^{xc} = G^{ass} + G^{reg} \quad (I-29)$$

où:  $G^{ass}$  est l'énergie de Gibbs de la formation pour le composé définie associé.

$$G^{ass} = n_{AiBj} G_{AiBj}^0 \quad (I-30)$$

tel que

$G_{AiBj}^0$ : l'énergie de Gibbs 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:

$$G^{reg} = G_{A,B}^{reg} \frac{n_{A1} n_{B1}}{n} + G_{A,B}^{reg} \frac{n_{A1} n_{AiBj}}{n} + G_{B,AiBj}^{reg} \frac{n_{B1} n_{AiBj}}{n} \quad (I-31)$$

$$\text{où } n = n_{A1} + n_{B1} + n_{AiBj} \quad (I-32)$$



Le modèle associé a été choisi pour la phase liquide avec les espèces constituantes. L'énergie de Gibbs de la phase liquide s'écrit comme pour un système binaire A-B.

### I.3.3. Les formalismes thermodynamiques

#### I.3.3.1. Description des éléments purs

L'enthalpie libre d'un élément  $i$ , représente selon l'équation suivante:

$${}^0G_i^\varphi(T) = G_i^\varphi - {}^0H_i^{SER} = a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + gT^7 + hT^{-9} \quad (I-33)$$

où  ${}^0G_i^\varphi(T)$  représente l'enthalpie libre molaire de l'élément  $i$  dans la structure  $\varphi$ , à la température  $T$ , et  ${}^0H_i^{SER}$  désigne l'enthalpie molaire de l'élément  $i$  dans son état SER (Stable Elément Référence). L'état SER est l'état de l'élément dans sa structure cristallographique stable à une température de 298.15 K et une pression  $10^5$  Pascal et où  $T$  est la température absolue et  $a, b, c, d, e, f, g$  et  $h$  sont des coefficients extraits de la base de données SGTE (Scientifics Group Thermo-data Europe) [20].

#### I.3.3.2. Description des composés stœchiométriques

Les composées définies existantes dans les six systèmes visés par notre travail ont été traité comme des composés stœchiométrique et l'enthalpie libre s'écrit sous la forme suivants:

$$G^{ApBq} = \frac{p}{p+q} {}^0G_A + \frac{q}{p+q} {}^0G_B + \Delta G_f^{ApBq} \quad (I-34)$$

où  $\Delta G_f^{ApBq}$  est l'enthalpie libre globale de la réaction, avec :

$$\Delta G_f^{ApBq} = \Delta H_f^{ApBq} - T \Delta S_f^{ApBq} \quad (I-35)$$

Les deux termes  $\Delta H_f^{ApBq}$  et  $\Delta S_f^{ApBq}$  représentent l'enthalpie et l'entropie de formation du composé.

#### I.3.3.3. Description des solutions (phase non stœchiométrique)

On exprime l'énergie libre de Gibbs d'une phase étendue liquide, solide primaire ou intermédiaire sous forme de trois termes:

$$G^\varphi = G^{\varphi,ref} + G^{\varphi,id} + G^{\varphi,ex} \quad (I-36)$$

$x_A$  et  $x_B$  sont les fractions molaires des espèces  $A$  et  $B$ .

➤ Le premier terme  $G^{\varphi,ref}$ , représente l'enthalpie libre de référence des éléments purs et exprimé par:

$$G^{\varphi,ref} = x_A {}^0G_A + x_B {}^0G_B \quad (I-37)$$

➤ Le deuxième terme  $G^{\varphi,id}$ , représente la contribution de mélange idéal qui correspond à l'entropie de configuration:

$$G^{\varphi,id} = R.T (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (I-38)$$

Le dernier terme  $G^{\varphi,ex}$ , représente l'enthalpie libre d'excès

$$G^{\varphi,ex} = x_A x_B L_{AB} \quad (I-39)$$

Avec  $L_{AB}$  la décomposition selon les polynômes de Redlich-Kister [18] avec des coefficients ajustables à déterminer, tel que :  ${}^{\vartheta}L_{AB}$

$$L_{AB} = \sum (x_A - x_B)^{\vartheta} {}^{\vartheta}L_{AB} = {}^0L_{AB} + {}^1L_{AB}(x_A - x_B)^1 + {}^2L_{AB}(x_A - x_B)^2 + \dots \quad (I-40)$$

Dans le cas de l'approximation du liquide associé l'enthalpie libre d'excès s'écrit:

$$G^{\varphi,ex} = n_{AiBj} G_{AiBj}^0 + G_{A,B}^{reg} \frac{n_{A1}n_{B1}}{n} + G_{A,B}^{reg} \frac{n_{A1}n_{AiBj}}{n} + G_{B,AiBj}^{reg} \frac{n_{B1}n_{AiBj}}{n} \quad (I-41)$$

### I.3.4. Méthode d'optimisation

La modélisation thermodynamique d'un système binaire nécessite la connaissance de toutes ses phases et grandeurs thermodynamiques de ces phases. La grandeur la plus importante est l'enthalpie libre de Gibbs  $G$ . Sa détermination passe par la décomposition de sa partie excès selon les polynômes de Redlich-Kister et la détermination des coefficients ajustables en utilisant des données thermodynamiques et un diagramme de phases expérimental limité pour construire un système d'équations surdéterminé d'équations. La résolution de ce système nous donne les valeurs des ajustables ( ${}^0L_{AB}$ ,  ${}^1L_{AB}$ ,  ${}^2L_{AB}$ .....  ${}^nL_{AB}$ ). La modélisation est souvent menée sur des logiciels qui minimisent l'enthalpie libre de Gibbs et aboutissent au traçage du diagramme de phase.

Nous utilisons plusieurs logiciels tels que Batnabin, élaboré au laboratoire [16], Pandat, Thermocalc...etc

#### I.3.4.1. Le logiciel BATNABIN

Nous avons utilisé le logiciel BATNABIN, qu'est un logiciel de simulation thermodynamique polyvalent qui peut manipuler de nombreux modèles et formalismes thermodynamiques dont celui de Redlich-kister [18].

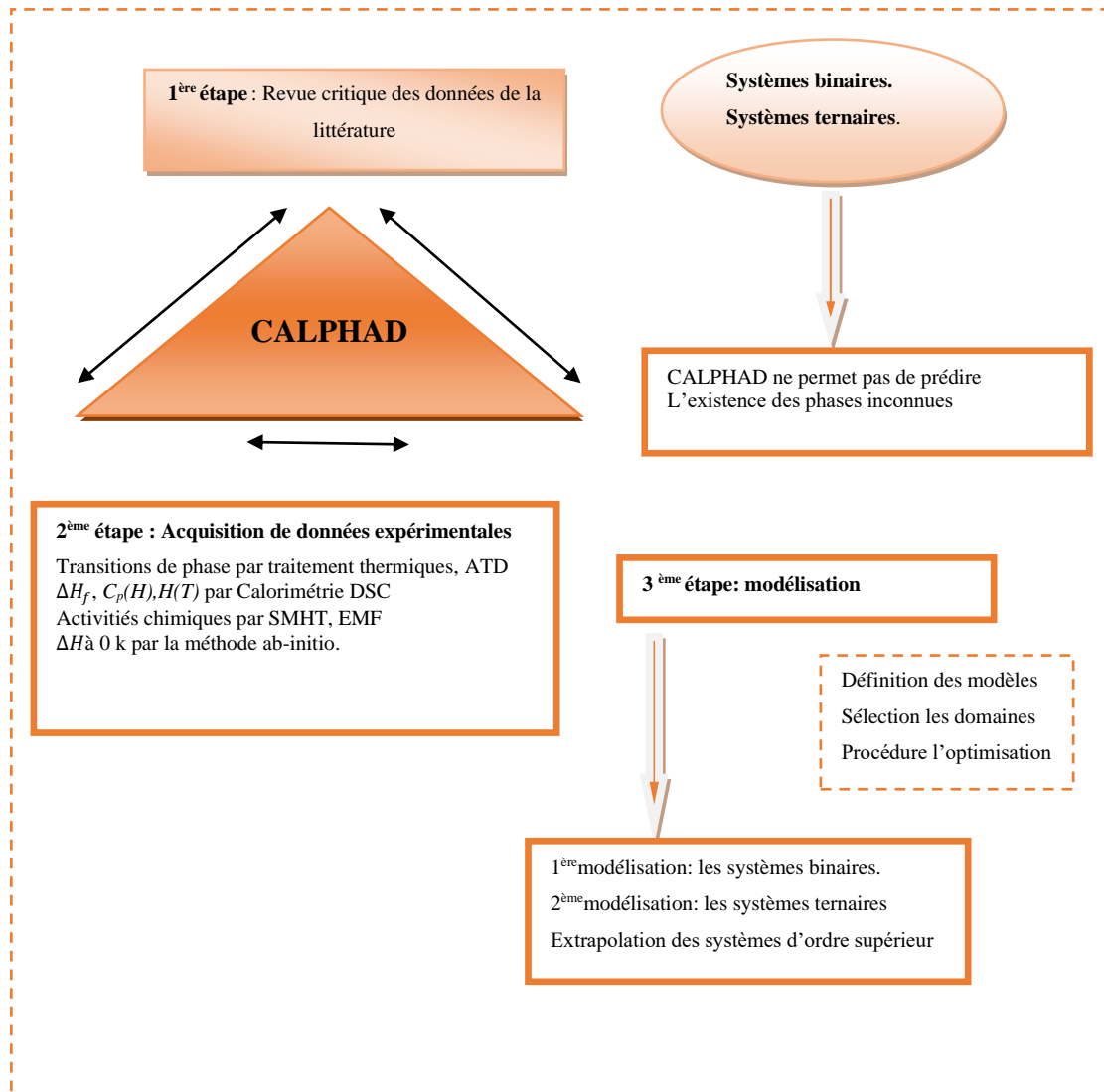
Il est utilisé dans la modélisation de l'enthalpie libre d'excès. Il permet d'optimisation des grandeurs thermodynamiques des différentes phases existantes dans un système binaire ainsi que la restitution du diagramme d'équilibre, après l'introduction des informations expérimentales relatives au système (grandeurs thermodynamique et diagramme expérimentale).

Le logiciel BATNABIN a permis une modélisation de la phase liquide et la détermination des coefficients ajustables des enthalpies libre d'excès. Les coefficients obtenus permettent de calculer les différentes fonctions thermodynamiques (enthalpie, entropie et enthalpie libre) des phases existantes dans le système. Le calcul est refait en modifiant les ordres de développement, ce qui permet d'aboutir à une meilleure

harmonisation entre les grandeurs mesurées et celles calculées. [21].

### I.3.4.2.PANDAT

Le logiciel PANDAT [22] est devenu un environnement informatique intégré pour le calcul de diagramme de phases et la simulation des propriétés du matériau des systèmes à plusieurs éléments basés sur l'approche CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) avec une bonne fiabilité et intelligence.



**Figure I.10: Représentation schématique du diagramme de phases et calculs thermodynamique [23].**

### I.3.5. Equations fondamentales de la thermodynamique

L'équilibre thermodynamique d'un système à plusieurs phases est caractérisé par la minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs  $G$  et l'égalité des potentiels chimiques des différents constituants dans toutes les phases en équilibre à une température donnée.

#### I.3.5.1. Fonction de Gibbs ou l'enthalpie libre $G$

Du point de vue thermodynamique, la fonction à modéliser pour décrire les propriétés thermodynamiques des matériaux est l'enthalpie libre molaire du système  $G$ , qui est une fonction de l'enthalpie libre des phases  $\alpha$ ,  $G_m^\alpha$  pouvant se former dans ce système:

$$G(T, p, x_i) = \sum_{\alpha} N^{\alpha} G_m^{\alpha}(T, p, x_i^{\alpha}) \quad (\text{I-42})$$

où:

$N^{\alpha}$  est le nombre de moles de phase  $\alpha$ .

$G_m^{\alpha}$  est l'enthalpie libre molaire de la phase  $\alpha$

$x_i^{\alpha}$  est la fraction molaire du constituant  $i$  dans  $\alpha$

Pour trouver l'équilibre dans des conditions de température  $T$  et avec un nombre de moles du constituant  $N_i = \sum_{\alpha} N^{\alpha} x_i^{\alpha}$ , donné, il est possible d'utiliser un logiciel qui minimise l'enthalpie libre  $G$  du système en faisant varier les quantités  $N^{\alpha}$  des phases et les compositions  $x_i^{\alpha}$  des phases  $\alpha$ .

La fonction de Gibbs est la somme des deux contributions enthalpie  $H$  et entropie  $S$

$$G = H - TS \quad (\text{I-43})$$

Sa différentielle s'écrit pour un système condensé:

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I-44})$$

A partir de l'expression de l'enthalpie libre,

$$G = \sum_i n_i d\mu_i \quad (\text{I-45})$$

On obtient:

$$\sum_i n_i d\mu_i = V dp - S dT \quad (\text{I-46})$$

C'est la relation de Gibbs-Duhem. En particulier pour une transformation à température et pression constantes

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

$$-S dT + V dp = \sum_i dn_i d\mu_i$$

à l'équilibre thermodynamique  $G$  est minimale ou  $dG = 0$

où:

$$dG = \sum_i dn_i d\mu_i = 0 \quad (\text{I-47})$$

$$\sum_i dN_i d\mu_i = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = 0 \quad (\text{I-48})$$

$$\mu_A^\alpha dn_A + \mu_B^\alpha dn_B = 0 \quad (\text{I-49})$$

$$\mu_A^\beta dn_A + \mu_B^\beta dn_B = 0 \quad (\text{I-50})$$

$$(\mu_A^\alpha - \mu_A^\beta) dn_A + (\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta) dn_B = 0 \quad (\text{I-51})$$

où:

$$\mu_A^\alpha = G^\alpha - x^\alpha \frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \quad (\text{I-52})$$

$$\mu_A^\beta = G^\beta - x^\beta \frac{\partial G^\beta}{\partial x} \quad (\text{I-53})$$

A l'équilibre les potentiel chimique des deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  et les dérivés de G sans égaux.

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad \text{et} \quad \frac{\partial G^\alpha}{\partial x} = \frac{\partial G^\beta}{\partial x} \quad (\text{I-54})$$

$$G^\alpha - x^\alpha \frac{\partial G^\alpha}{\partial x} = G^\beta - x^\beta \frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \quad (\text{I-55})$$

où:

$$G^\alpha = G^\beta + (x^\alpha - x^\beta) \frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \quad (\text{I-56})$$

$$G^\beta = G^\alpha + (x^\beta - x^\alpha) \frac{\partial G^\beta}{\partial x} \quad (\text{I-57})$$

# Références

## Références

1. UR. Kattner. The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria. *Journal of Materials.(JOM)*. 1997. 49:p 14-19.
2. N. Saunders and AP. Miodownik. CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide. 1998 **1**: p. 1- 480.
3. J. Hertz. « Diagramme d'Équilibre, Alliages Binaires » *Technique de l'Ingénieur*, M 70,(1999).
4. E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, *Ann. Phys*, 1926 (79): p. 489-527.
5. F. Dziri, Y. Djaballah, E. Belbacha and A. Belgacem Bouzida. Thermodynamic reassessment of the Bi-Rb system supported by ab-initio calculations. 2022. **43** (3): p. 382-392.
6. DR. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I. theory and methods. 1928.
7. H. Fock. Selfconsistent field mit austausch für natrium. *Journal of. Zeitschrift für Physik*, 1930. **62** (11): p. 795-805.
8. M. Born and JR. Oppenheimer. On the quantum theory of molecules. *Journal of Ann. Physik*, 1927. **84**: p. 457.
9. LH. Thomas. The calculation of atomic fields. in *mathematical proceedings of the cambridge philosophical society*. 1927. Cambridge University Press.
10. 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*. 1928. **48** (1): p.73-79.
11. P. Hohenberg and W. Kohn. Density Functional Theory (DFT). *Phys. Rev.* 1964. **136**: p. B864.
12. W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 1965. **A140**: p. 1133-1138.
13. L. Sham. Some efforts beyond the local density approximation. *International Journal of Quantum Chemistry*. 1995. **56** (4): p. 345-350.
14. S. Cottenier. Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction. *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, 2002. **4** (0): p. 41.
15. J. White and D. Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations. *Physical Review B*, 1994. **50**(7): p. 4954.
16. Y. Djaballah. Modélisation des solutions liquides et solides non stochiométriques des alliages binaires et ternaires, Thèse de doctorat en sciences, Université El Hadj Lakhder Batna 2005.
17. TB. Massalski and H. Okamoto Binary alloys phase diagrams. 1990. **1**.
18. O. Redlich and A. Kister. Thermodynamics of nonelectrolyte solutions-xyt relations in a binary system. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1948. **40** (2): p. 341-345.
19. F. Sommer. Association Model for the Description of Thermodynamic Functions of Liquid Alloys. *International Journal of Materials Research*. 1982. **73**(2): p. 77-86.
20. A.T. Dinsdale. SGTE data for pure elements. *Calphad*, 1991. **15**(4): p.317-425.
21. J. Hertz. thermodynamique de l'équilibre chimique dans la matière édition du laboratoire de thermodynamique métallurgique. Nancy. France. 1995.
22. S.L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, YA. Chang and XY. Yan. The PANDAT software

- package and its applications. Calphad, 2002. **26**(2):p.175-188.
- 23.** C.G. Gossé et B. Lindahl. Journée Atelier Thermodynamique Des Verres, 11/06/2016.



## **Chapitre II**

# **Revue de la littérature des systèmes binaires à étudier**

## Introduction

Dans cette partie nous présentons une recherche documentaire sur l'aspect expérimental et théorique pour les six systèmes binaires qui sont Bi-Rb, Bi-K, Bi-Na, Cs-Te, Zn-Th et B-Th.

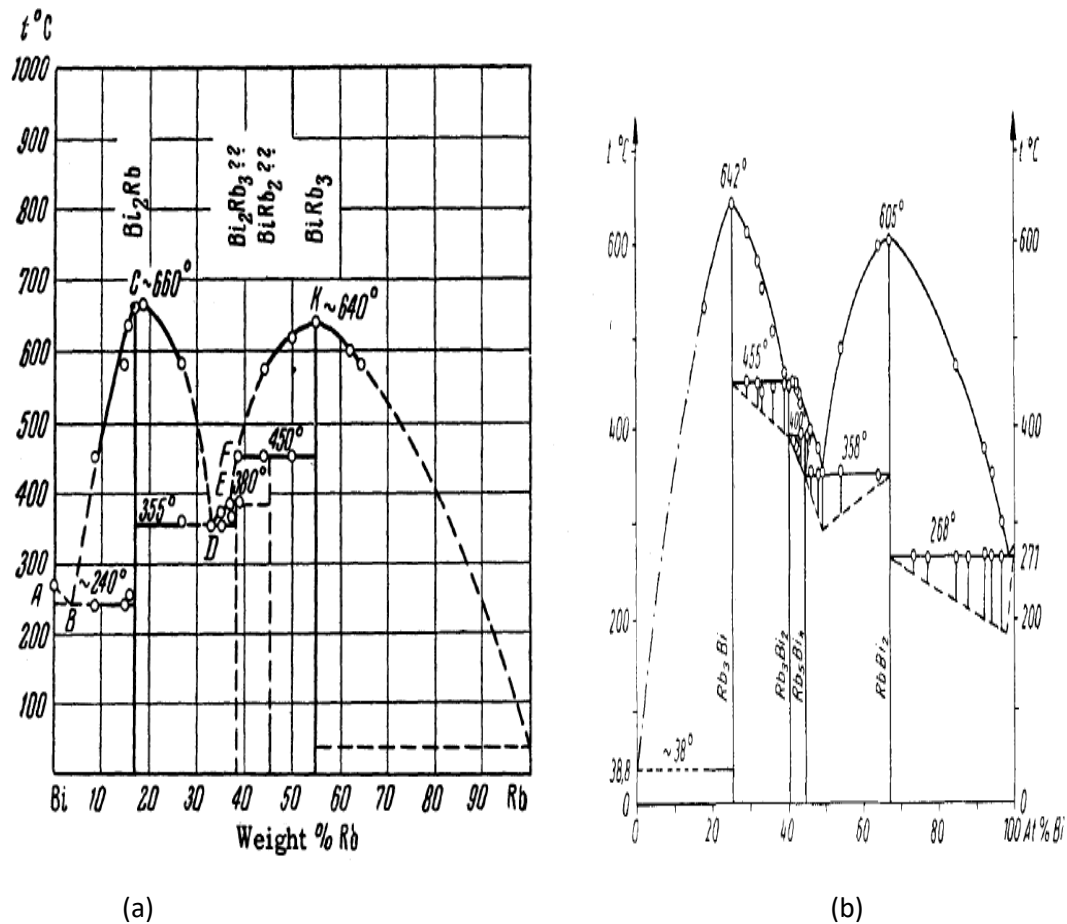
### II.1. Le système Bi-Rb

#### II.1.1. Diagramme de phases

Le diagramme de phases Bi-Rb a été établi pour la première fois (figure II.1 (a)) par analyse thermique et diffraction des rayons X par Zhuravlev et al. [1]. Le diagramme de phases comporte quatre composés définis:  $\text{Bi}_2\text{Rb}$  et  $\text{BiRb}_3$  à fusion congruente successivement à  $660^\circ\text{C}$  et  $640^\circ\text{C}$  et  $\text{Bi}_2\text{Rb}_3$  et  $\text{BiRb}_2$  à décompositions péritectiques respectivement à  $380^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$ . La partie riche en Rb n'a pas été déterminée.

Gnutzmann et Klemm [2] ont établi le même diagramme en utilisant également l'analyse thermique et la diffraction des rayons X (figure II.1 (b)). Le diagramme comporte quatre composés définis ayant les formules chimiques suivantes  $\text{RbBi}_2$ ,  $\text{Rb}_5\text{Bi}_4$ ,  $\text{Rb}_3\text{Bi}_2$ , et  $\text{Rb}_3\text{Bi}$ . Le composé  $\text{Bi}_2\text{Rb}$  présente cette fois-ci une fusion congruente à  $605^\circ\text{C}$  au lieu de  $660^\circ\text{C}$  donné par Zhuravlev et al. [1]. Le palier eutectique entre ce composé et le Bismuth pur se situe à  $268^\circ\text{C}$  au lieu de  $240^\circ\text{C}$  signalé par Zhuravlev et al. [1]. Le reste des paliers à trois phases des systèmes sont en bon accord dans les deux diagrammes cités ci-dessus.

Les deux composés à décompositions péritectique mal connus sur le diagramme de Zhuravlev et al. [1] ont été bien établis sur le diagramme de Gnutzmann et Klemm [2].



**Figure II.1: Diagramme de phases du système Bi-Rb établie par Zhuravlev et al. [1] (a) et Gnutzmann et Klemm [2] (b).**

Par la méthode de mesure du force électromotrice (EMF) Petric et al. [3] ont proposé un liquidus situé au dessus de celui Gnutzmen et Klemm [2] dans la partie riche en Bismuth du diagramme de phases Bi-Rb et signalent l'existence du composé équiatomique BiRb. Le diagramme présenté dans le travail de petric et al. [3] révèle l'existence du composé  $\text{Bi}_2\text{Rb}$  qui fond d'une façon congruente à  $T=613\text{ °C}$  est qui forme un palier eutectique avec le Bismuth à  $268\text{ °C}$ . Il révèle que le composé  $\alpha\text{BiRb}_3$  forme avec le liquide et l'élément pur Rubidium un palier eutectique à  $T=39.5\text{ °C}$ , la deuxième partie de ce composé  $\beta\text{BiRb}_3$  présente une fusion congruente à  $642\text{ °C}$ . La transformation allotropique  $\beta\text{BiRb}_3 \leftrightarrow \alpha\text{BiRb}_3$  a été détectée par Chuntonov [4] à  $230 \pm 4\text{ °C}$ . Le composé  $\text{Bi}_2\text{Rb}_3$  a un point de fusion congruente à  $470\text{ °C}$ . Ce composé forme un palier péritectique avec  $\text{Bi}_4\text{Rb}_5$  et le liquide à  $403\text{ °C}$  d'une part et un palier eutectique avec le composé défini  $\beta\text{BiRb}_3$  et le liquide à  $455\text{ °C}$  d'autre part [3].

Nous avons reporté sur la figure II.2.la version du système Bi-Rb de Petric et al. [3].

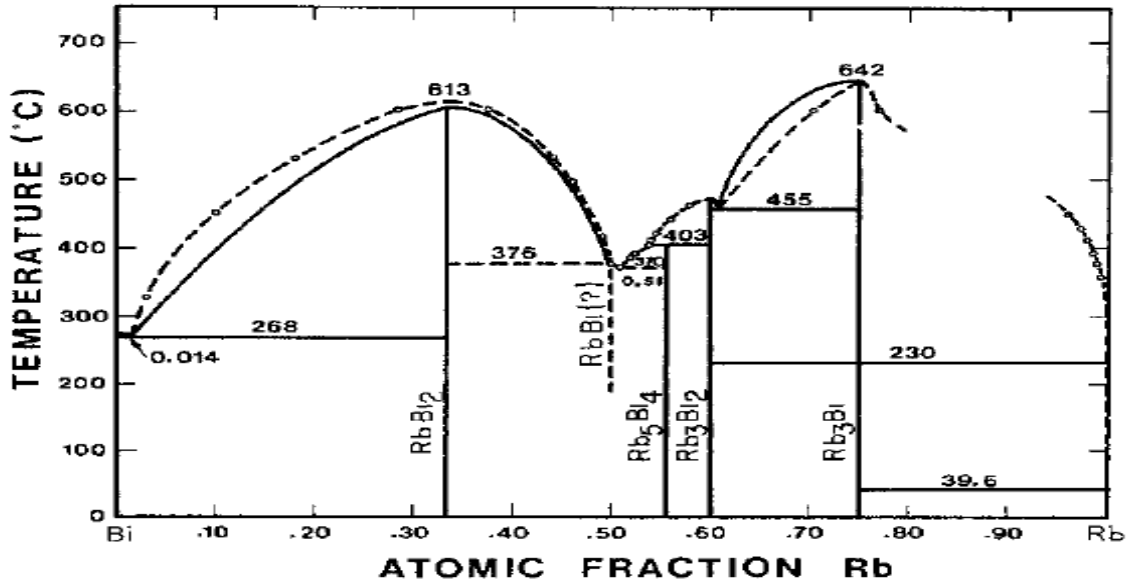


Figure II.2: Diagramme de phases expérimental du système Bi-Rb les lignes pointillées donnent celui de Petric et al. [3] et les lignes pleines celui trié de l'ouvrage d'Elliott [5].

Le diagramme de phases évalué par Pelton et petric [6] rassemble les différents résultats existants dans la littérature (la figure II.3).

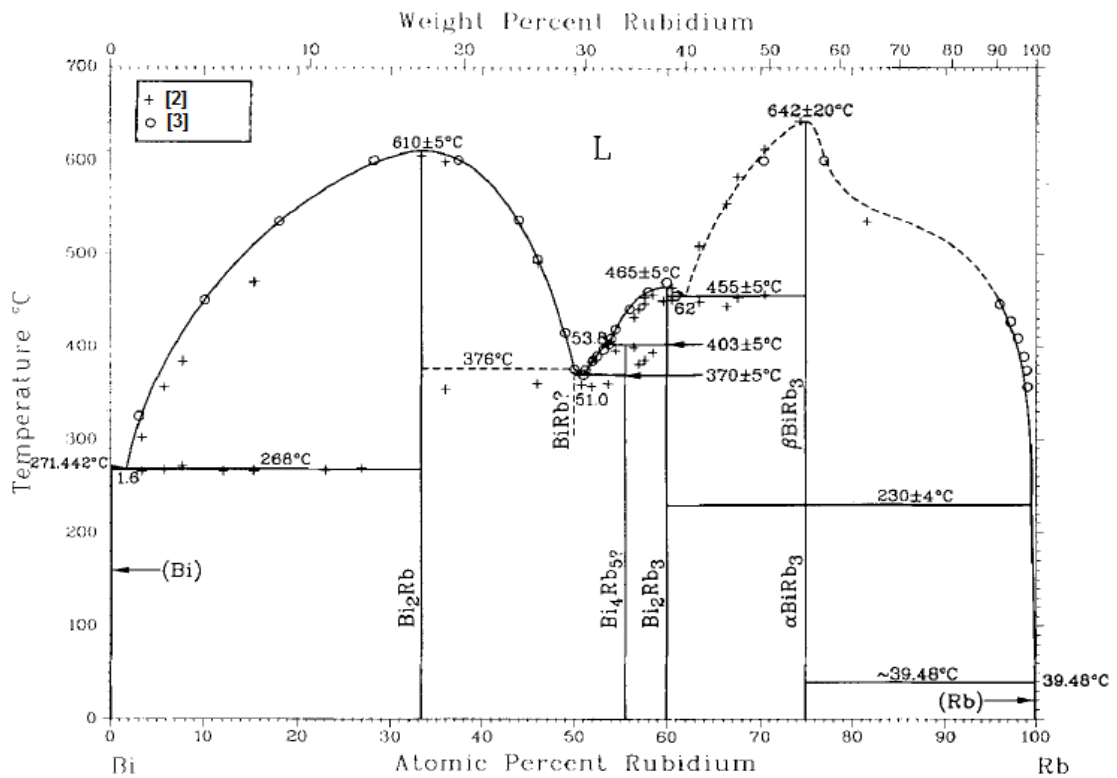
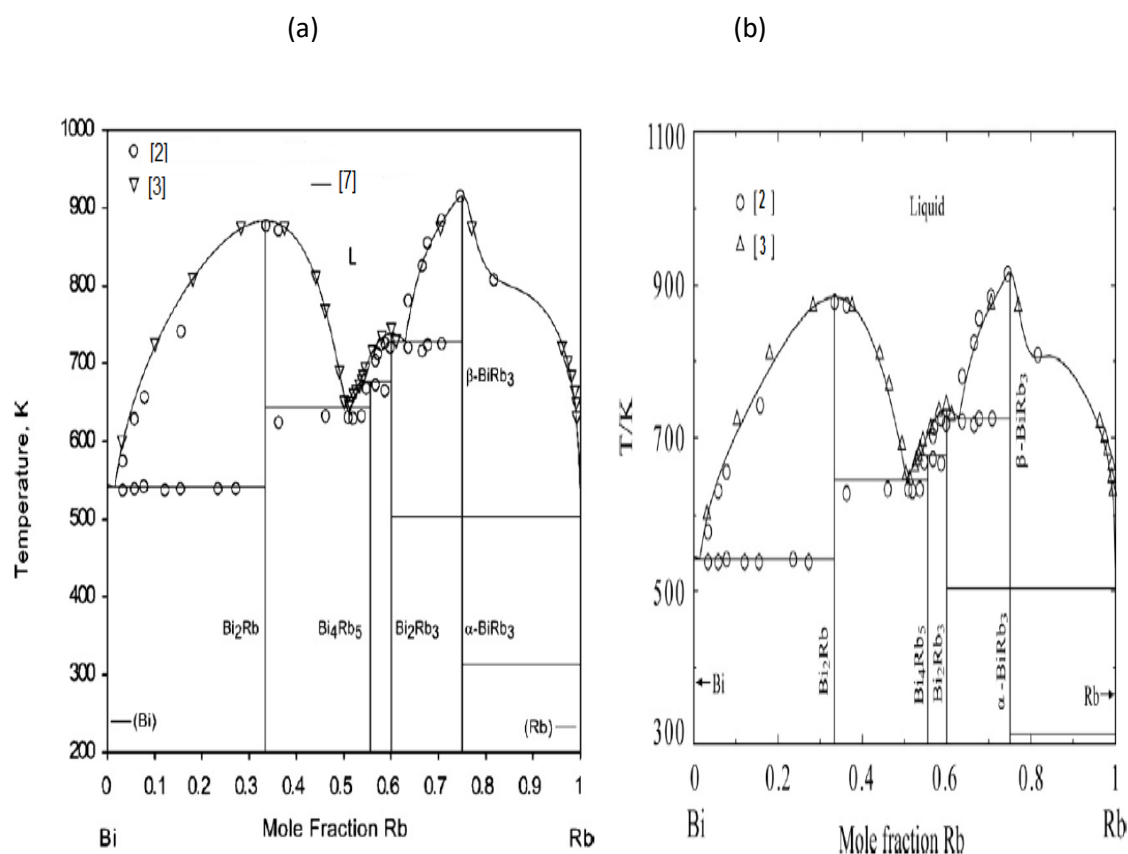


Figure II.3: Diagramme de phase du système Bi-Rb présenté par Pelton et Petric.[6]

En 2013 le système Bi-Rb a été évalué par Liu et al. [7] en utilisant le modèle de liquide associé. Une année après Cao et al. [8] ont évalué le système de nouveau en utilisant le modèle quasi chimique modifié pour étudier la phase liquide.

Les deux évaluations du système Bi-Rb ne considèrent pas le composé équiatomique BiRb qui n'apparaît pas sur les figures II.4 (a) et (b) représentant les différents diagrammes calculés par les auteurs cités ci-dessus:



**Figure II.4: Diagramme de phases du système Bi-Rb calculé par Liu et al. (a) et Cao et al. (b).**

Le composé BiRb a signalé dans le diagramme de phases par Pertic et al. [3], mais n'a pas confirmé. Son existence a été indirectement confirmée par Stankus et al. [9] en utilisant la technique calorimétrique.

### II.1.2. Etudes cristallographiques menées sur les composés définis du système Bi-Rb

Gascoin et Sevov [10 et 11] ont déterminé les structures cristallines des deux composés Bi<sub>2</sub>Rb<sub>3</sub> et Bi<sub>4</sub>Rb<sub>5</sub> dont le réseau est monoclinique et dont les symboles de Pearson sont *mS20* et *mS18* respectivement. Emmerling et al. [12] indiquent que la structure cristalline du composé Bi<sub>2</sub>Rb est cubique ce qui correspond au symbole de Pearson (*cF24*).

La structure cristalline du composé BiRb<sub>3</sub> dont le réseau hexagonal à basse température,

prend la forme  $\alpha\text{BiRb}_3$  et un réseau cubique, pour  $\beta\text{BiRb}_3$ . Ces structures ont été déterminé par Chuntonov. Puis par Gnutzmann et al [4 et 13] respectivement.

La structure cristalline du composé équiatomique BiRb a été identifiée par Emmerling et al. [12] dans le réseau monoclinique avec le symbole de Pearson ( $mP32$ ).

### II.1.3. Les grandeurs thermodynamiques

Voronia et Gerasimov [14] ont mesuré les enthalpies et les entropies de formation des quatre composés définis à 25°C, par la méthode de pression de vapeur. Petric et al. [3], par la méthode de mesure de la force électromotrice (EMF) ont mesuré les grandeurs thermodynamiques de la phase liquide telle que: L'énergie de Gibbs, l'enthalpie, l'entropie, l'activité et le potentiel chimique.

Liu et al. [7], ont optimisé le diagramme de phases par le modèle du liquide associé et ont déterminé les enthalpies et les entropies des quatre composés définis. Une année plus tard Cao et al. [8] ont utilisé le modèle quasi-chimique modifié (MQM) pour modéliser la phase liquide et ont calculé les enthalpies et les entropies des quatre composés définis du système Bi-Rb.

## II.2. Le système Bi-K

### II.2.1. Diagramme de phases

En 1908 Smith [15] en utilisant la méthode d'analyse thermique a signalé l'existence, dans le système Bi-K, de quatre composés définis  $\text{Bi}_2\text{K}$ ,  $\text{Bi}_7\text{K}_9$ ,  $\text{Bi}_2\text{K}_3$  et  $\text{BiK}_3$ .

Gnutzmann et Klemm [2] ont étudié le diagramme de phases Bi-K et détecté que le composé  $\text{BiK}_3$  subit une transformation allotropique à  $T = (280 \pm 5)$  et propose les formules chimiques suivantes pour les trois composés définis restant :  $\text{Bi}_2\text{K}$ ,  $\text{Bi}_4\text{K}_5$  et  $\text{Bi}_2\text{K}_3$ . Son diagramme est illustré sur la figure II.5. Il présente trois transformations à fusions congruentes aux températures à 565 °C, 442 °C, et 671°C relatives aux composés  $\text{Bi}_2\text{K}$ ,  $\text{Bi}_2\text{K}_3$  et  $\text{BiK}_3$  respectivement. Le composé  $\text{Bi}_4\text{K}_5$  forme une réaction péritectique à 381°C [2].

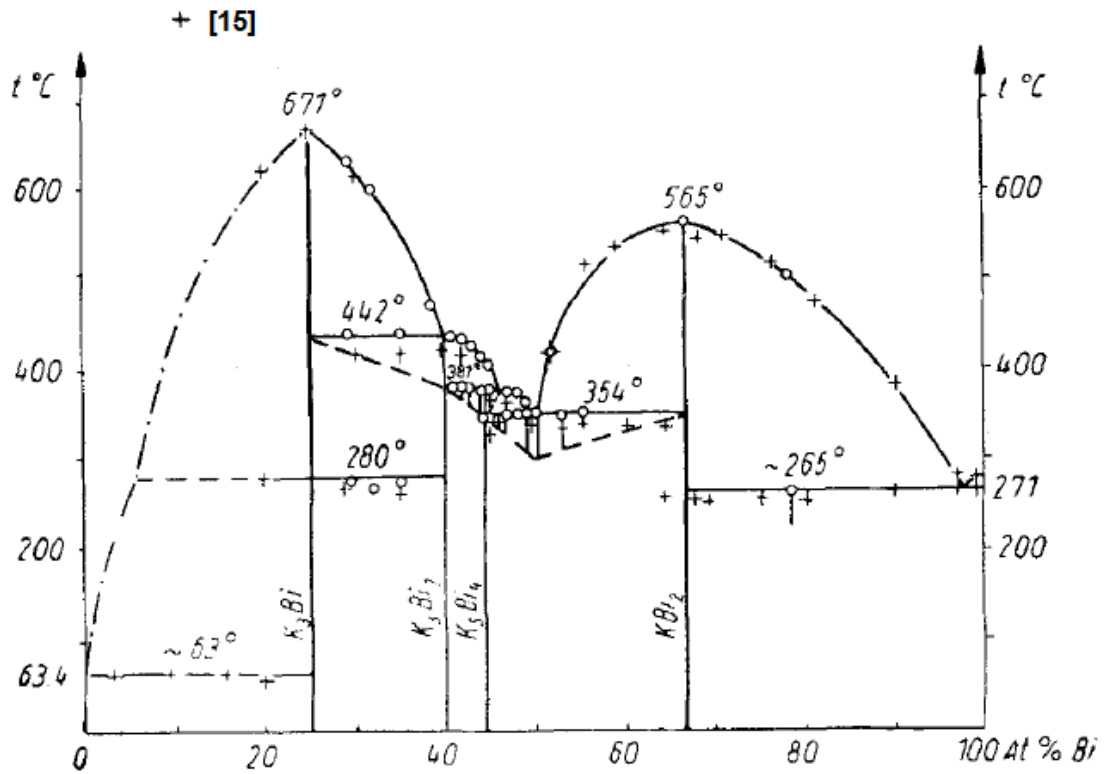


Figure II.5: Diagramme de phases Bi-K établi par Gnutzmann et Klemm [2].

En utilisant la méthode de mesure de force électromotrice (EMF) Petric et al. [16] ont présentés plusieurs parties du liquidus du diagramme Bi-K avec des températures légèrement supérieures et en gardant les mêmes températures pour les paliers isothermes des auteurs précédents (figure II.6).

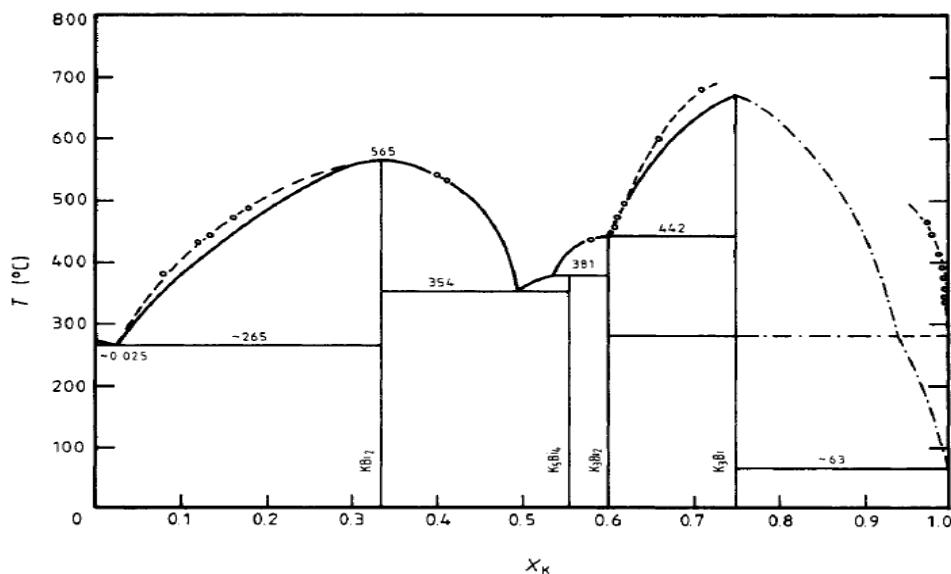
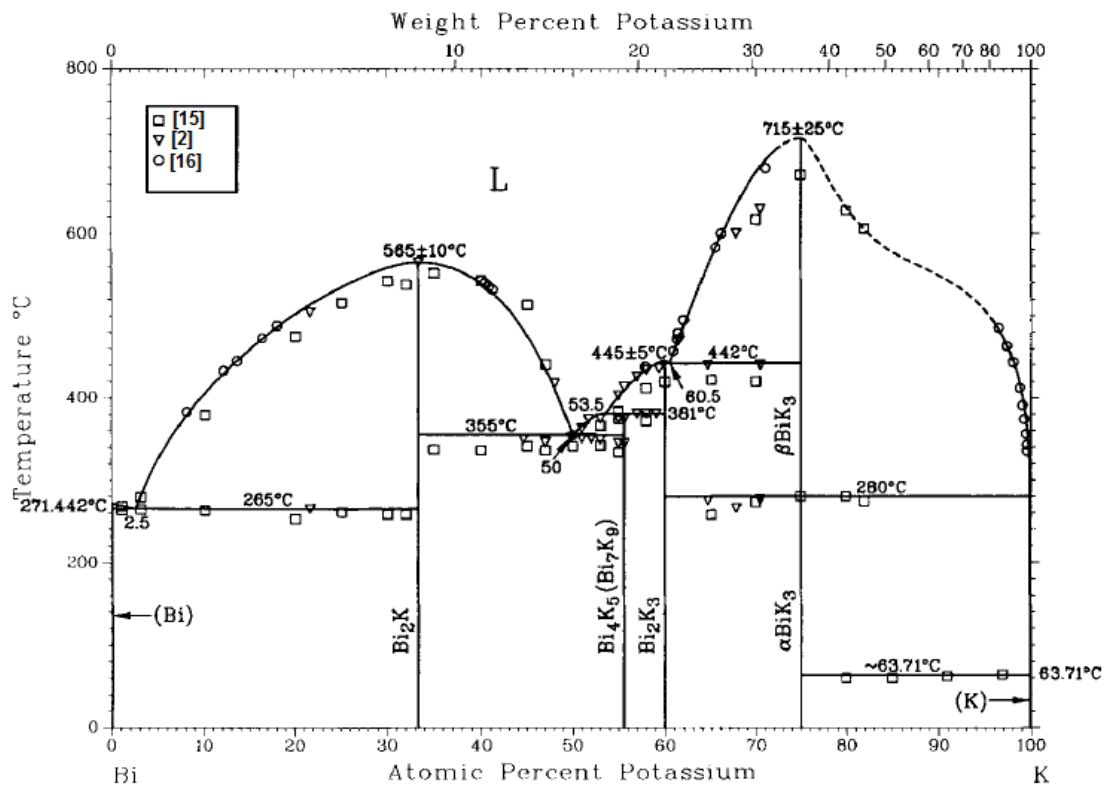


Figure II.6: Diagramme de phases du système Bi-K d'après Petric et al. (les lignes pointillées) [16] et d'après Elliott (les lignes pleines) [5].

Le diagramme de phases du système Bi-K a été également évalué par Petric et Pelton [17]. Ils ont reporté tous les travaux expérimentaux antérieurs sur le diagramme de la figure II.7.

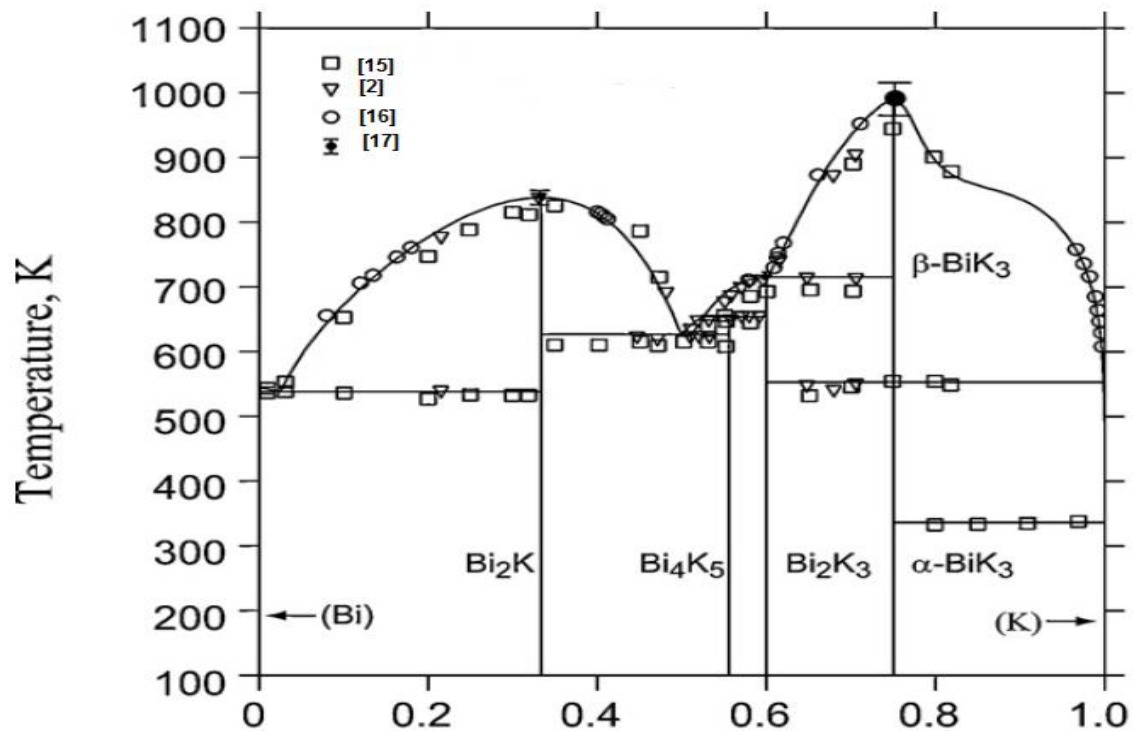


**Figure II.7 : Diagramme de phase du système Bi-K proposé par Petric et Pelton [17].**

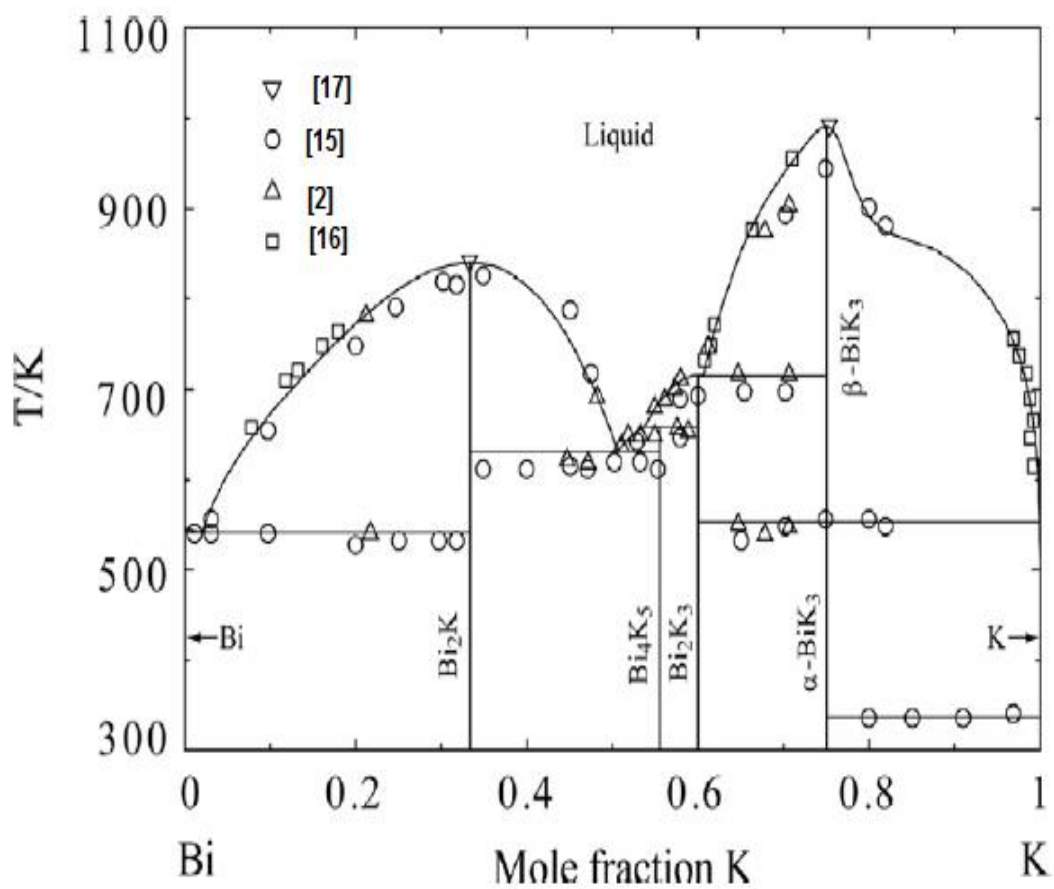
Niu et al. [18] ont optimisé, en utilisant le modèle du liquide associé, le système Bi-K en choisissant les constituants (Bi, BiK, BiK<sub>3</sub>, K). Le diagramme a été également ré-optimisé par Cao et al. [8] en utilisant le modèle quasi chimique modifié pour la phase liquide. En 2015 Gierlotka [19] a ré-optimisé le système Bi-K par le modèle du liquide associé en choisissant les constituants (Bi, BiK<sub>3</sub>, K).

Les figures II.8 (a), (b), (c) représentent les différents diagrammes calculés par : [18] [8] et [19].

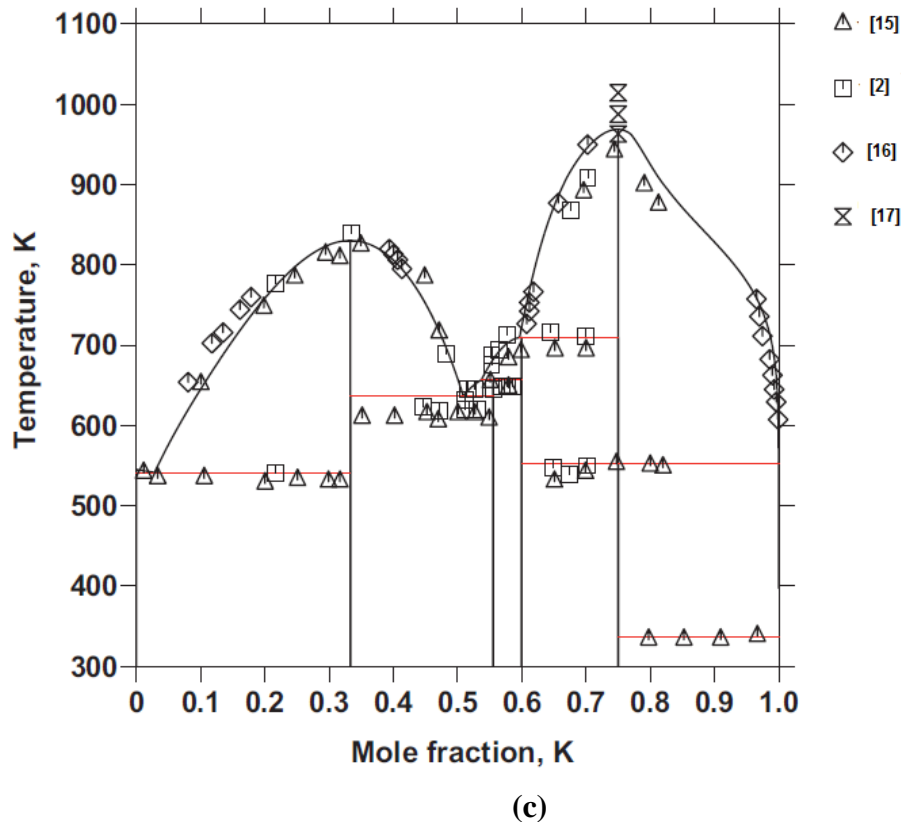




(a)



(b)



**Figure II.8 (a), (b), (c): Diagramme de phases du système Bi-K calculé par Niu et al. [18], Cao et al. [8] et Gierlotka [19] et compris aux diagrammes expérimentales.**

### II.2.2. Etudes cristallographiques menées sur les composés du système Bi-K

Par la diffraction des rayons-X, Gascoin et Sevov [10,11] ont déterminé la structure cristalline des composés  $\text{Bi}_4\text{K}_5$  et  $\text{Bi}_2\text{K}_3$  dont le réseau monoclinique de symboles de Pearson  $mS18$  et  $mS20$  respectivement. Les composés  $\text{Bi}_2\text{K}$  et  $\beta\text{BiK}_3$  ont été examinés par Emmerling et al. [12] et Sands et al. [20] respectivement. Ces derniers signalent une structure cubique. La structure cristalline de la phase  $\alpha$  du composé  $\text{BiK}_3$  est hexagonale d'après Kerber et Walther [21] en utilisant la diffraction des rayons X.

### II.2.3. Les grandeurs thermodynamiques

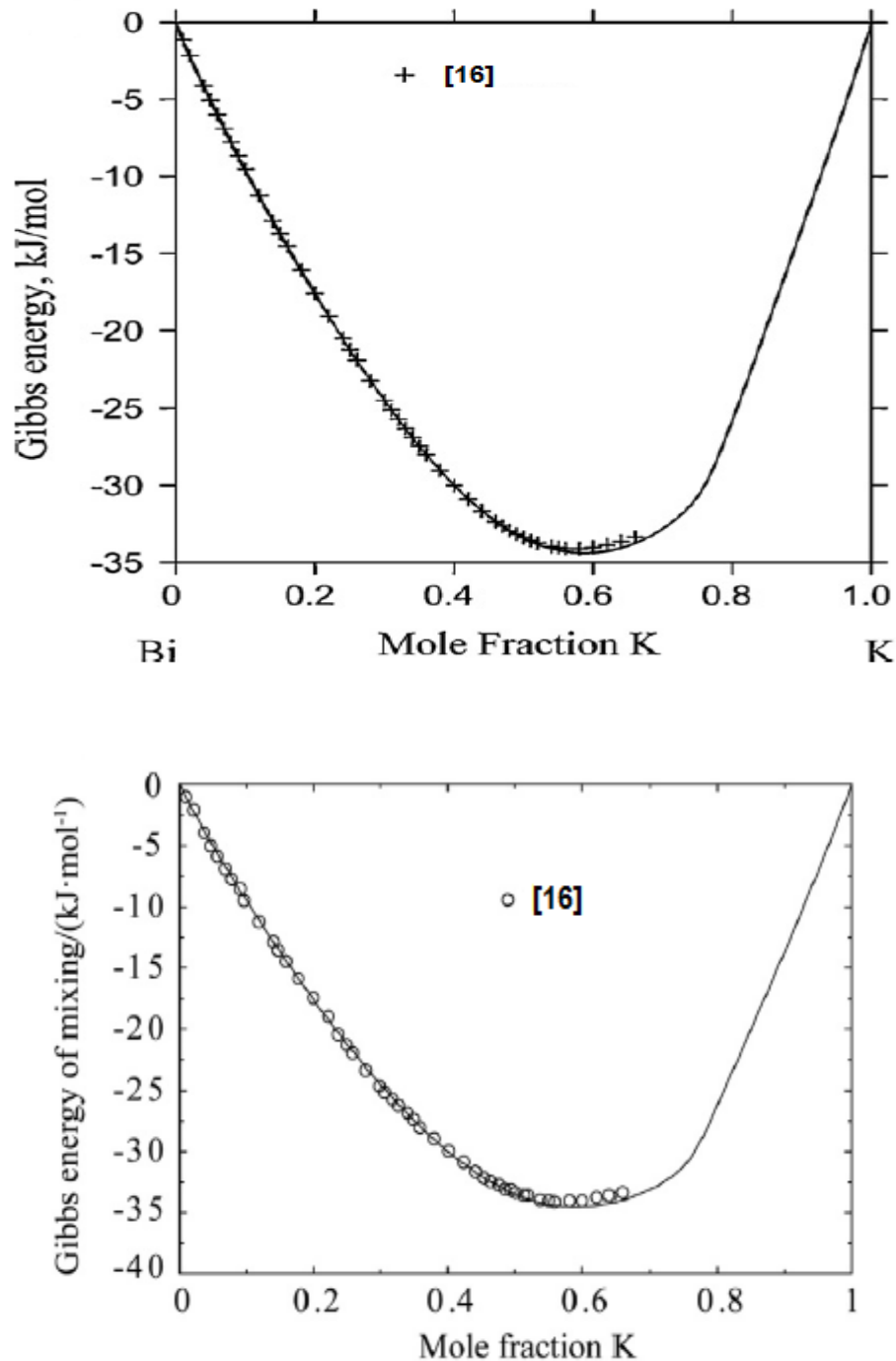
Petric et al. [16], ont mesuré l'énergie de Gibbs, l'enthalpie, l'entropie et l'activité de la phase liquide par la méthode de mesure de la force électromotrice (EMF).

Les enthalpies et les entropies des composés définis ont été également mesurées par Voronin [22] en utilisant la méthode de pression de vapeur. Les quatre composés définis existants dans le système Bi-K ont été considérés comme des phases stœchiométriques.

Niu et al. [18], Cao et al. [8] et d'après les optimisations ont tracé les courbes de l'énergie de Gibbs et l'enthalpie de la phase liquide et ont déterminé les enthalpies de

formations des différents composés existants dans le système.

Les figures II.9 (a) et (b), représentent les différentes courbes d'enthalpies libres de Gibbs expérimentales et calculées par [18] et [8], l'enthalpie de mélange de la phase liquide du système Bi-K expérimentale et calculée par [18] [8] et [19] est illustrée dans les figures II.10 (a),(b) et (c) respectivement.



**Figure II.9 (a), (b): Courbes d'enthalpies libres de Gibbs de la phase du système Bi-K calculées par Niu et al. [18], et Cao et al. [8], comparées aux données expérimentales [16].**

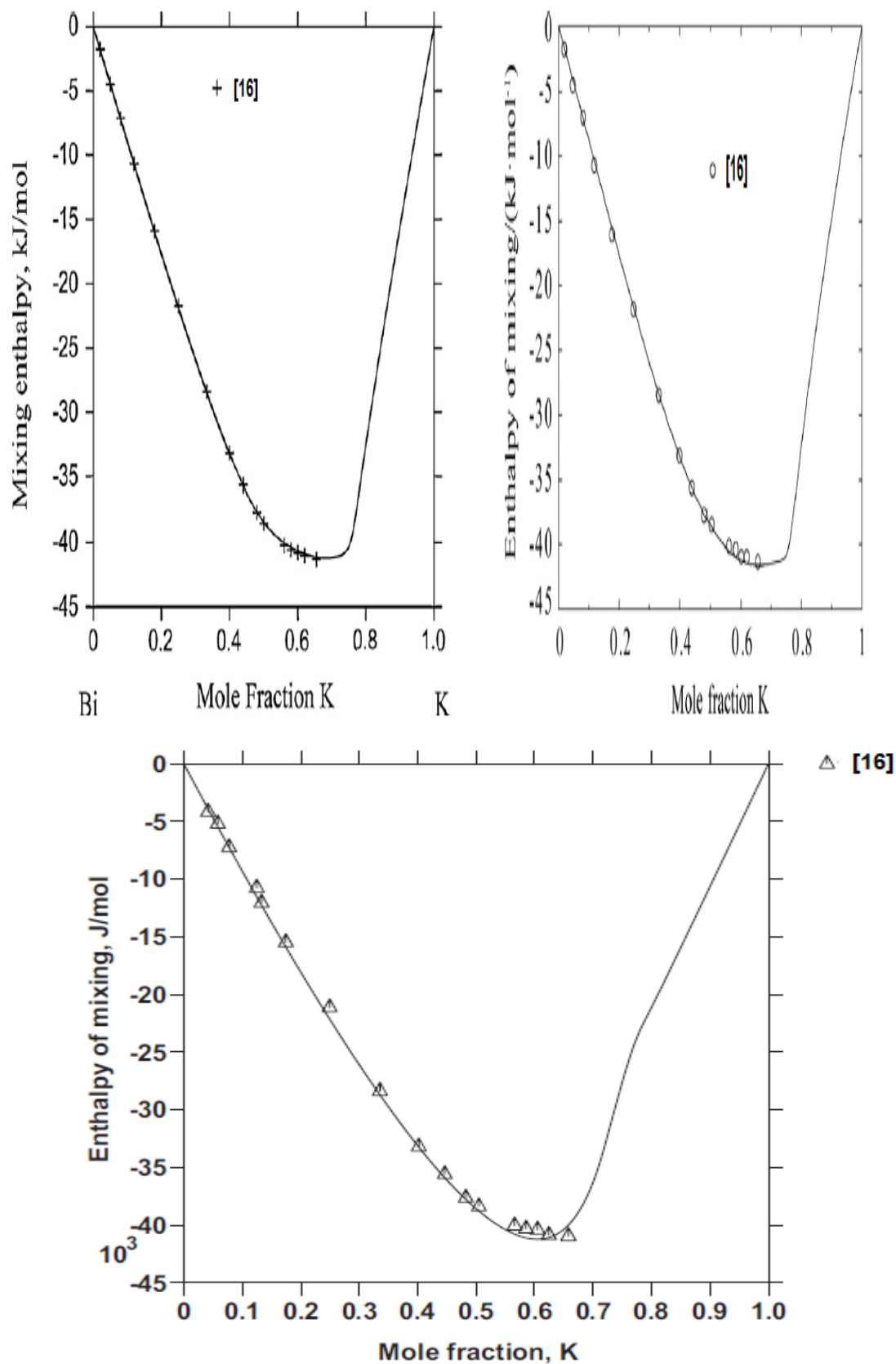


Figure II.10 (a), (b), (c): Courbes d'enthalpies mélange de la phase du système Bi-K calculé par Niu et al. [18], et Cao et al. [8] et Gierlotka [19] et comparais aux valeurs expérimentaux [16].

## II.3. Le système Bi-Na

### II.3.1. Diagramme de phases

Le système Bi-Na a été étudié expérimentalement pour la première fois par Heycock et neville en 1892 [23], puis par Kurnakov et Kusnetzow [24] en 1900. En 1906 Mathewson [25] ont mené une étude du diagramme de phases en utilisant la technique d'analyse thermique et proposent plusieurs points du liquidus. Fischer et al. [26], Gehri et Sullivan [27] et Johnson et Fischer [28], ont porté des corrections aux résultats des auteurs précédents et propose un nouveau diagramme comportant deux composés définis: BiNa à décomposition péritectique et BiNa<sub>3</sub> à fusion congruente [28] (figure II.11).

En 1985 Egan [29], en utilisant la technique de force électromotrice, révèle que le composé BiNa<sub>3</sub> devient non stœchiométrique de la température d'environ 400°C jusqu'à sa température de fusion congruente et que la plage de non stœchiométrie du même composé. à T=800 °C s'étale entre 73,5 et 77,5 at.% Na.

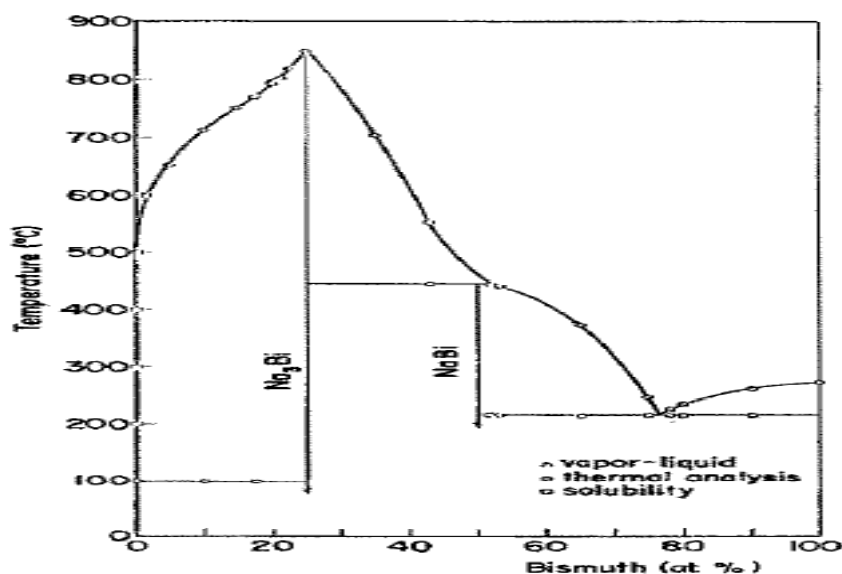


Figure II.11: Diagramme de phases du système Bi-Na d'après Johnson et Fischer [28].

En 1991 Sangster et Pelton [30] ont présenté une évaluation du système en se basant sur toutes les résultats antérieurs et présentent un diagramme de phases complet de ce système. Trois paliers isothermes caractérisent ce diagramme.

- une équilibre eutectique entre le Bismuth pur et composé BiNa et le liquide à 22% at. Na à 216 °C

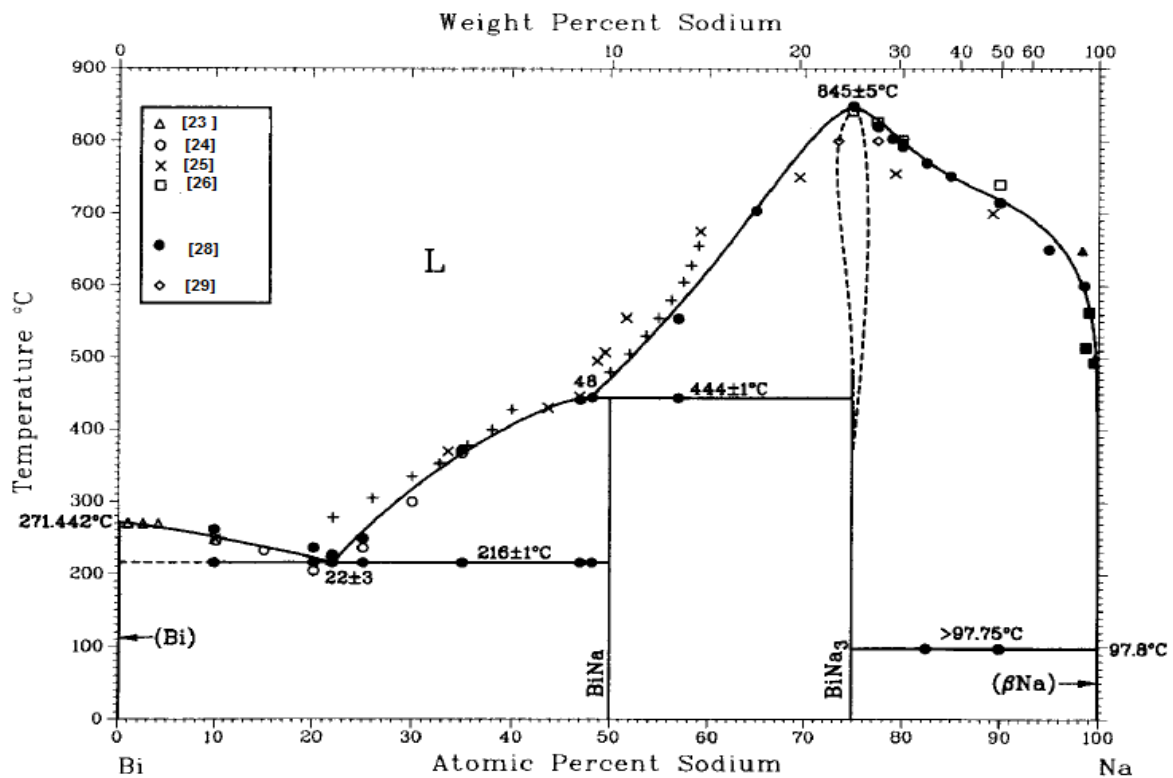
- une équilibre eutectique entre le Sodium pur et composé BiNa<sub>3</sub> et le liquide à d'environ de 99% at. Na à 97.75 °C.

- un palier préectique à la température de 444°C entre le composé BiNa<sub>3</sub> et le liquide de

composition 48% at. Na d'une part et le composé équiatomique BiNa d'autre part.

La température du fusion congruente du composé BiNa<sub>3</sub> est prise égale à 845 °C ont rassemblé les données expérimentale et les différents résultats de la littérature du système Bi-Na.

Sur la figure II.12 nous avons illustré le diagramme de phases d'après Sangster et Pelton [30].



**Figure II.12: Diagramme de phases du système Bi-Na évalué par Sangster et Pelton [30].**

En 2013 le système Bi-Na a été optimisé thermodynamiquement par Liu et al. [31] en utilisant le modèle du liquide associé [32] et en prenant les deux composés définis comme phases stœchiométriques et les deux phases primaires inexistantes. Le diagramme de phases obtenu est illustré sur la figure II.13.

En 2014 le diagramme Bi-Na a été ré-optimisé par Cao et al. [8], cette fois ci, en utilisant le modèle quasi chimique modifié (MQM) de Pelton et al. [33-34]. Les enthalpies et les entropies des différentes phases ont été déterminé ainsi que les potentiels chimiques des deux éléments purs Bi et Na. Leurs résultats sont pratiquement les même que ceux de Lui et al. [31]. Le diagramme de phases obtenues est présenté sur la figure II.14

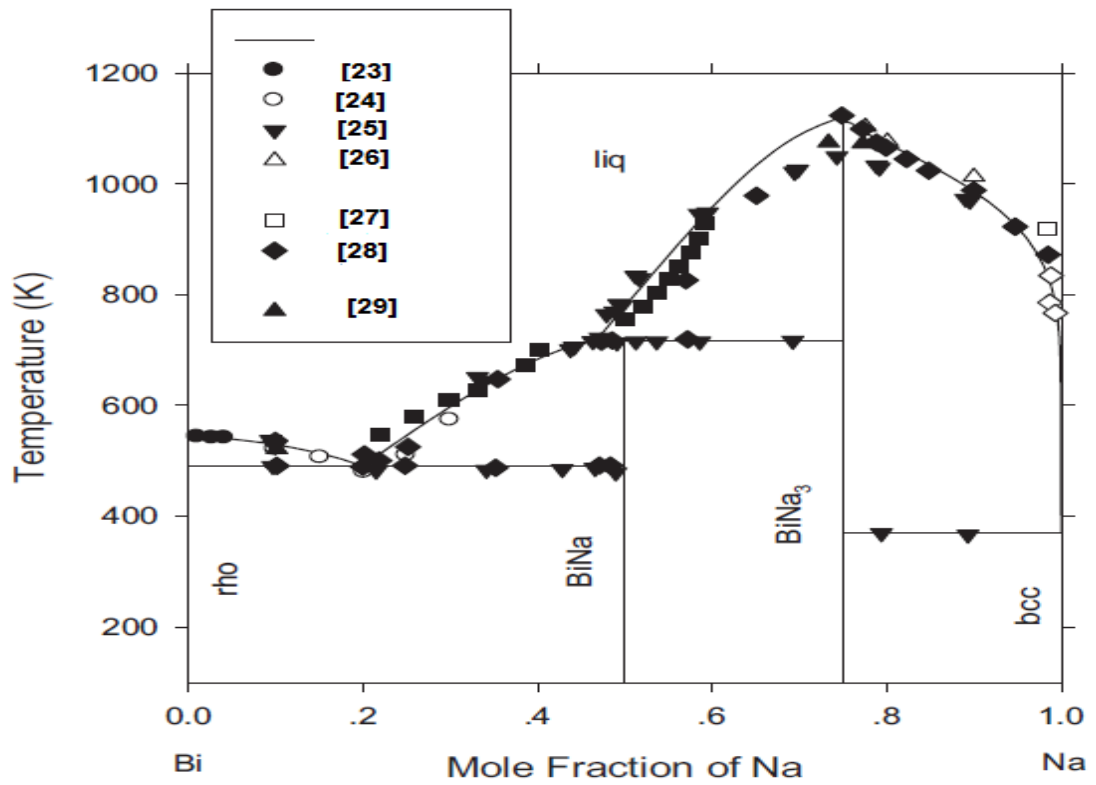


Figure II.13: Diagramme de phases du système Bi-K calculé par Liu et al. [31].

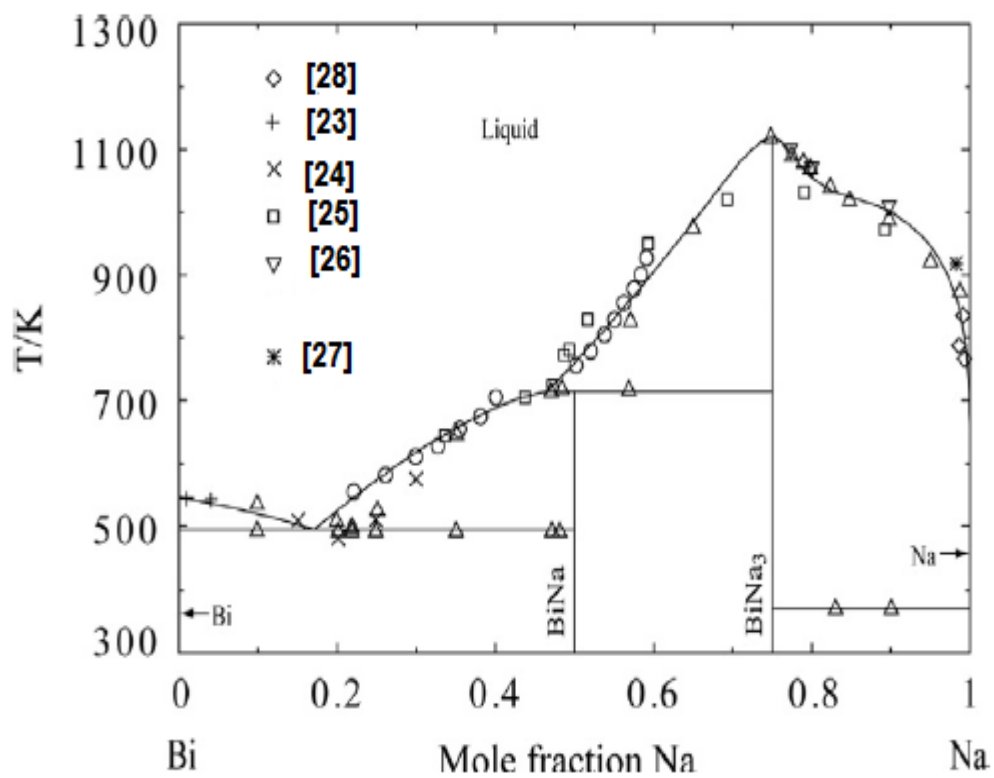


Figure II.14: Diagramme de phases du système Bi-K calculé par Cao et al. [8].

### II.3.2. Etudes cristallographiques menées sur les composés définis du système Bi-Na

Toutes les études sur les composés ont été menées en utilisant la méthode des poudres (Debye-Scherrer) de diffractions des rayons X avec une anticathode de Cuivre

$$(\lambda_{K\alpha_1 K\alpha_2} \text{ Cu} = 1.542 \text{ \AA}).$$

Le système Bi-Na comporte seulement deux composés définis, BiNa et BiNa<sub>3</sub>. Le composé équiatomique se cristallise dans la structure tétragonale avec le groupe d'espace  $P4/mmm$ , cette structure a été examinée par Zintl et Dullenkopf [35].

La confirmation de la structure du composé BiNa<sub>3</sub> a été réalisée par Brauer et Zintl [36]. Elle est hexagonale et le groupe d'espace  $P6_3/mmc$ .

### II.3.3. Les grandeurs thermodynamiques

Les enthalpies de formation des deux composés définis existants dans le système Bi-Na ont été examinées par de nombreux chercheurs:

-Seith et Kubaschewski [37] ont déterminé expérimentalement l'enthalpie de formation du composé BiNa<sub>3</sub>. Kubaschewski [38] a déterminé les enthalpies de formation des deux composés BiNa et BiNa<sub>3</sub>.

-Liu et al. [31], et Cao et al. [8] après avoir optimisé du diagramme de phases ont déterminé les enthalpies des composés définis et l'enthalpie de Gibbs et l'enthalpie de mélange de la phase liquide.

-Morachevskii [39] ont déterminé par une méthode électrochimique l'enthalpie de libre de Gibbs et l'enthalpie de mélange de la phase liquide dans la région de 0% jusqu' à 10% de Na.

Les résultats des différents auteurs seront illustrés et comparés à nos résultats dans le dernier chapitre.

## II.4. Le système Zn-Th

### II.4.1. Diagramme de phases

Ce système se caractérise par la présence des quatre composés intermétalliques qui sont (Th<sub>2</sub>Zn, ThZn<sub>2</sub>, ThZn<sub>4</sub>, Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>). Chiotti et Gill [40], ont élaboré le diagramme de phases du système Th-Zn par l'analyse thermique et métallographie.

Les quatre composées (Th<sub>2</sub>Zn, ThZn<sub>2</sub>, ThZn<sub>4</sub>, Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>), présentent des fusions congruentes à des températures 1055 °C, 1105 °C, 1095 °C et 1015°C respectivement.

Le diagramme comporte aussi cinq réactions eutectiques, suivants les concentrations 30.5%, 48.6%, 74.4% 86.6% et 99% at. Zn. aux des températures, 1040°C, 945°C, 1045°C, 1015°C et 419.58°C.

Sur la figure II.15 nous avons présenté le diagramme de phases Zn-Th établi par



Okamoto [41] selon les résultats du Chiotti et Gill [40] après une évaluation du système Zn-Th.

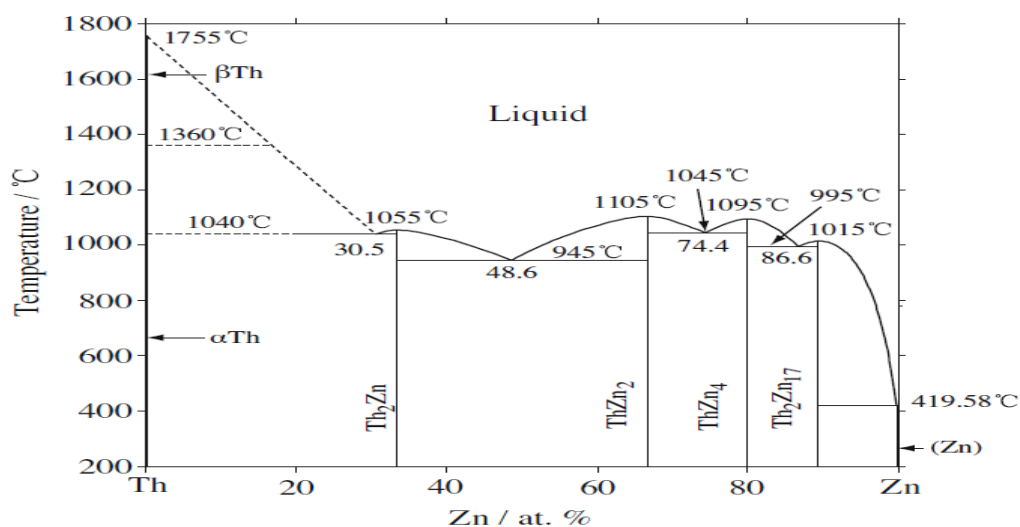


Figure II.15: Diagramme de phases présenté par Okamoto [41] du système Zn-Th.

En 2010 Li et al. [42] ont optimisés thermodynamiquement le système Zn-Th par la méthode Calphad et le modèle de Redlich-Kister pour étudier la phase liquide.

Sur la figure II.16 nous avons présenté le diagramme de phases établies par Li et al. [42] avec tous les points des auteurs antérieurs.

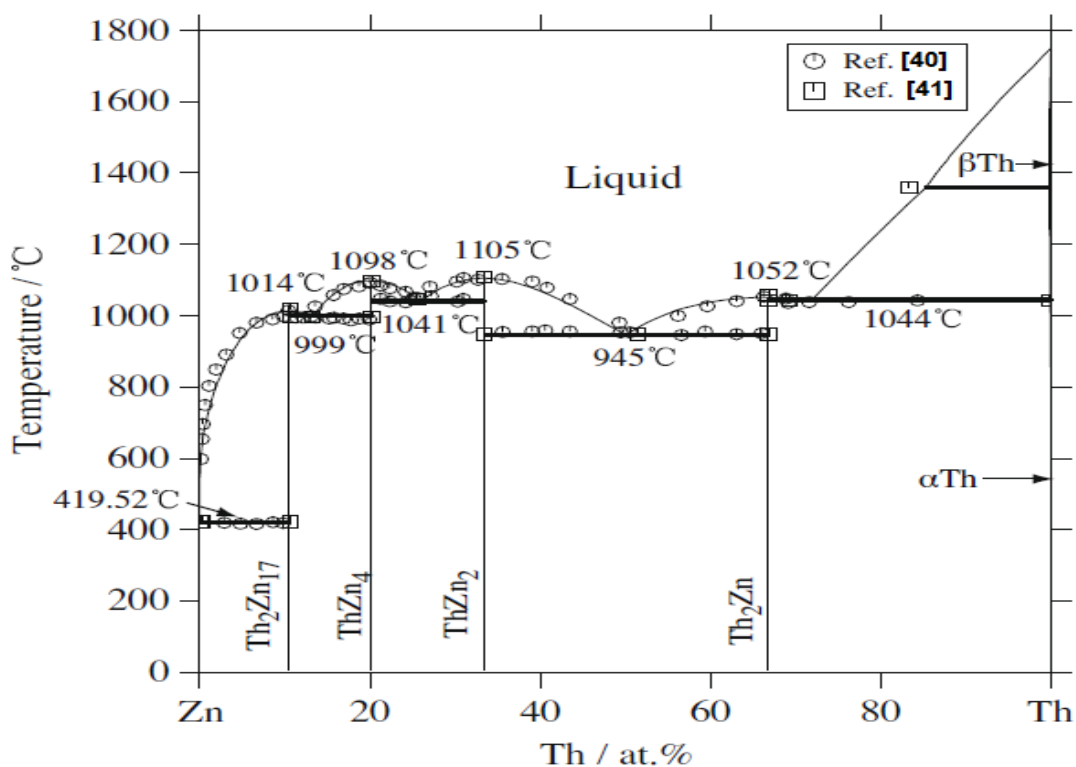


Figure II.16: Diagramme de phases calculé par Li et al. [42] comparé aux données antérieures [40,41] du système Th-Zn.

## II.4.2. Etudes cristallographiques menées sur les composés définis du système Zn-Th

Havinga et al. [43] et Chiotti et Gill [40] ont déterminé les structures cristallographiques des deux composés  $Zn_2Th$  et  $ZnTh_4$  par diffraction des rayons X et donnent les structures tetragonale et ayant les deux prototypes suivants:  $I\bar{4}mcm$  et  $I\bar{4}mmm$  respectivement.

Brown [44] et Landelli et Palenzona [45] ont donné les structures hexagonale aux deux composés  $ThZn_2$  et  $Th_2Zn_{17}$  et les deux prototypes suivants:  $P6/mmm$  et  $R\bar{3}m$  respectivement.

## II.4.3. Les grandeurs thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamiques de formation (enthalpies et entropies) des composés définis ont été déterminées par plusieurs chercheurs [40,46-48] en utilisant la méthode de pression de vapeur et les méthodes électrochimiques (EMF).

Leurs résultats vont être présentés et exploités lors de la modélisation (chapitre IV)

## II.5. Le système Cs-Te

### II.5.1. Diagramme de phases

Les alliages Cs-Te sont utilisés dans l'industrie et la technologie nucléaire et font apparaître plusieurs phases stœchiométriques, par conséquent la connaissance du diagramme de phases Cs-Te est impérative. Cela a poussé plusieurs auteurs à étudier ce système.

La première étude de ces alliages a été menée par Bergmann en 1937 [49] qui a détecté le point de fusion congruente de composé  $Cs_2Te$  à la température 953K

En 1980, Böttcher [50] a élaboré le composé  $Cs_2Te_3$  et déterminé sa structure cristallographique.

Adamson et Leighty [51] et Chuntunov et Kuznetsov. [52] sont les premiers auteurs à étudier en 1983 et 1982 successivement, le diagramme de phases Cs-Te dans une large gamme de composition par analyse thermique et à déterminer expérimentalement plusieurs points X (T) du liquidus et la température de fusion du composé  $Cs_2Te$  qui est à environ 973K légèrement supérieur à celle Bergmann [49]. Ils ont déterminé tous les paliers isothermes du système.

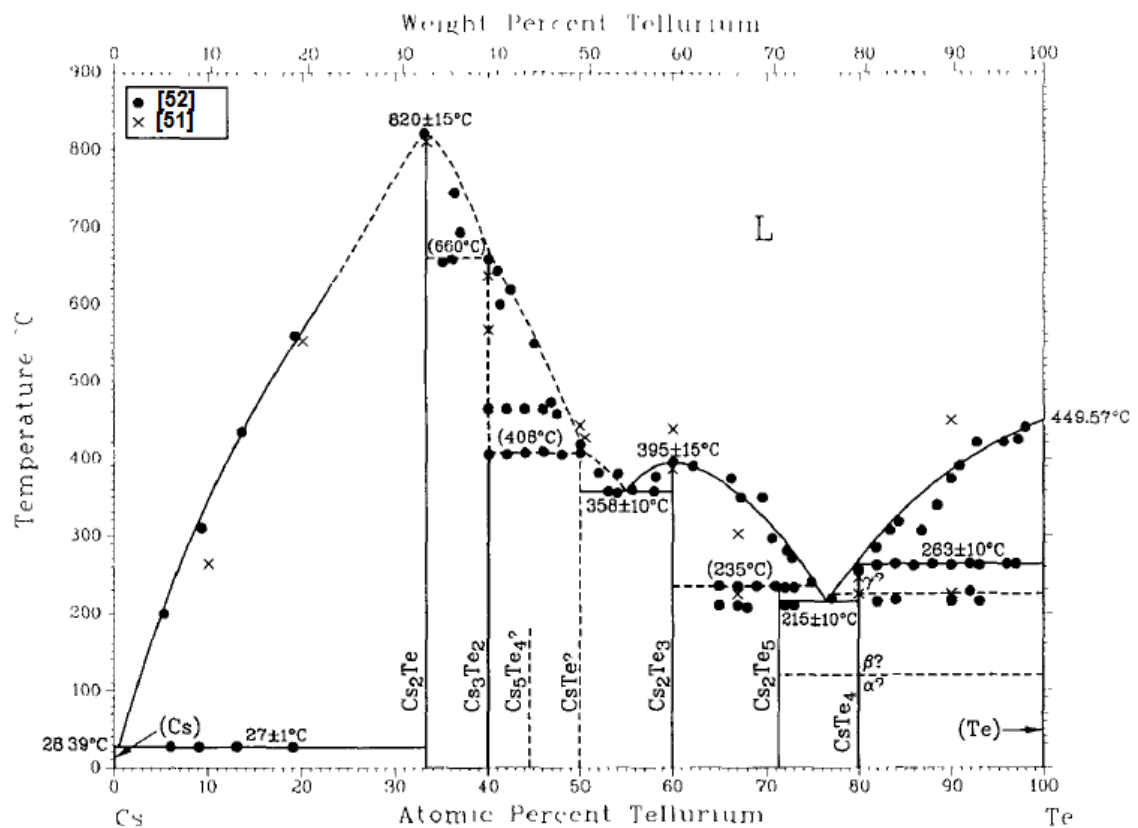
Chuntunov et Kuznetsov. [52] ont également prouvé l'existence des sept:  $Cs_2Te$ ,  $Cs_3Te_2$ ,  $Cs_5Te_4$ ,  $CsTe$ ,  $Cs_2Te_3$ ,  $Cs_2Te_5$  et  $CsTe_5$  et la fusion congruente du composé  $Cs_2Te_3$  à 668K au lieu de 707K détectée par Adamson et Leighty [51].

En 1984, Prins et Cordfunke [53] ont étudié le système Cs-Te par diffraction des rayons X sur poudre en déterminant la structure orthorhombique du composé  $Cs_2Te$  qui a été confirmé par Schewe-Miller et P. Böttcher en 1991 [54]. Prins et Cordfunke [53] ont

également affirmé la stabilité des composés  $\text{Cs}_2\text{Te}$ ,  $\text{Cs}_3\text{Te}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Cs}_2\text{Te}_5$  à la température ambiante. Ils ont également confirmé l'existence du composé  $\text{CsTe}_4$  présentant deux transformations allotropiques à 393K et 498K successivement au lieu du composé  $\text{CsTe}_5$ .

En 1985 la structure monoclinique du composé  $\text{CsTe}_4$  a été déterminée par Böttcher [50].

En 1993 Sangster et Pelton [55] ont procédé à une évaluation du système Cs-Te et établissent le diagramme de phases de la figure II.17 qui a été présenté dans la compilation de Massalski et Okamoto [56].



**Figure II.17: Diagramme de phases du système Cs-Te évalué par Sangster et Pelton [55], et comparé aux points du Chuntunov et Kuznetsov [52] et Adamson et Leighty. [51].**

En 1995 de Boer et Cordfunke [57] a étudié par diffraction de rayons-X et analyse thermique le système Cs-Te dans l'intervalle de composition 33-55 at. % Te (figure II.18) Ils ont confirmé l'existence des deux composés  $\text{Cs}_5\text{Te}_3$  et  $\text{CsTe}$  et l'existence d'une transformation allotropique à haut température de ce dernier. Ils affirment l'inexistence du composé  $\text{Cs}_5\text{Te}_4$ .

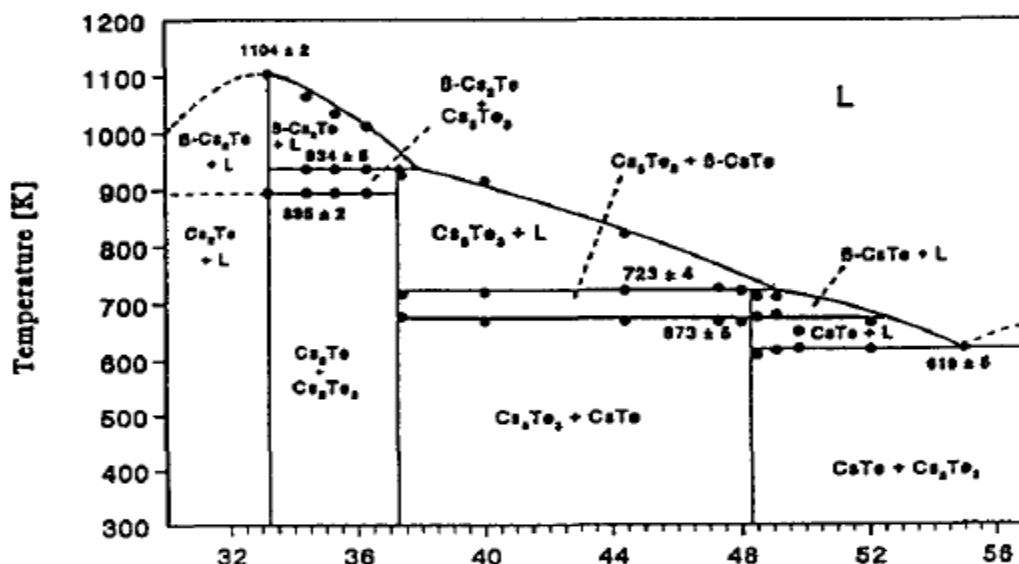


Figure II.18: Diagramme de phases Cs-Te dans la gamme de (33 à 55 at.% Te) examiné par de Boer et Cordfunke [57].

En 2015 Thi et al. [58] ont exploité toutes les études menées jusqu'ici pour mener une modélisation du système Cs-Te en utilisant le logiciel thermo-Calc et le modèle du liquide associé pour la phase liquide. Le diagramme de phases établi (figure II.19) comporte les six composés définis:  $\text{Cs}_2\text{Te}$ ,  $\text{Cs}_5\text{Te}_3$ ,  $\text{CsTe}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{Te}_5$  et  $\text{CsTe}_4$ .

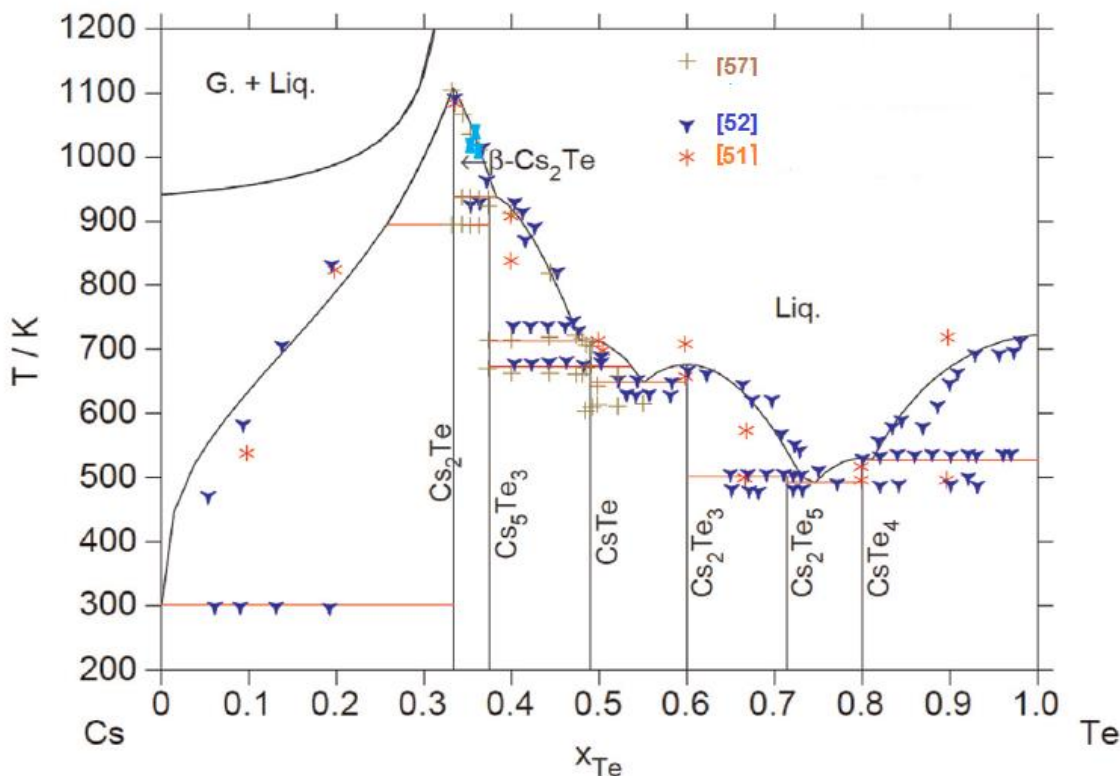


Figure II.19: Diagramme de phases du système Cs-Te calculé par Thi et al. [58] et comparé par les données expérimentales.

## II.5.2. Les grandeurs thermodynamiques

Par la méthode de calorimétrie indirect de dissolution, Cordfunke et Ouweltjes [59] ont mesurée en 1987 l'enthalpie de formation du composé  $\text{Cs}_2\text{Te}$  qui est  $\Delta_f H_{\text{Cs}_2\text{Te}} = -120.46$  kJ/mole d'atome.

De Boer et Cordfunke [60] ont déterminé expérimentalement l'enthalpie de formation du composé  $\text{Cs}_5\text{Te}_3$  qui est  $\Delta H = -117.77$  kJ/mole.

Thi et al. [58] ont optimisé le système et ont déterminé par la méthode CALPHAD les enthalpies de formation des différents composés du système Cs-Te qui se situent entre -120kJ/mole pour le premier composé  $\text{Cs}_2\text{Te}$  et -40kJ/mole pour le dernier composé  $\text{CsTe}_4$  sans être en état de base.

## II.6. Le système B-Th

### II.6.1. Diagramme de phases

Les informations expérimentales sur le système B-Th sont très limitées, principalement à cause du caractère nucléaire du thorium.

Le diagramme de phase B-Th comporte quatre composés définis  $\text{B}_{66}\text{Th}$ ,  $\text{B}_{12}\text{Th}$ ,  $\text{B}_6\text{Th}$  et  $\text{B}_4\text{Th}$  d'après Moffatt [61]. Les lignes de liquidus ne sont pas déterminées, jusqu'ici, expérimentalement sur ce système.

Moffatt [61] ajoute un composé défini  $\text{B}_{12}\text{Th}$ , étudié expérimentalement et proposé par Cannon et Farnsworth [62] et ayant une température de décomposition péritectique à 1933K. Le diagramme de phases proposé par Moffatt est illustré dans la figure II.20.

Les trois composés  $\text{B}_{66}\text{Th}$ ,  $\text{B}_6\text{Th}$  et  $\text{B}_4\text{Th}$  présentent des fusions congruentes à des températures d'environ 2430 K, 2720 K et 2750 K respectivement.

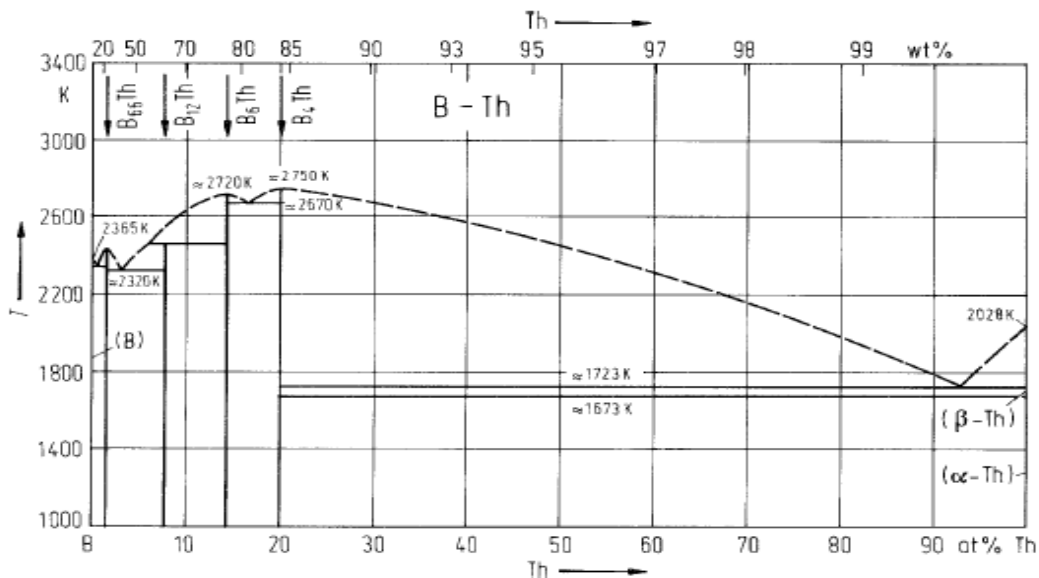
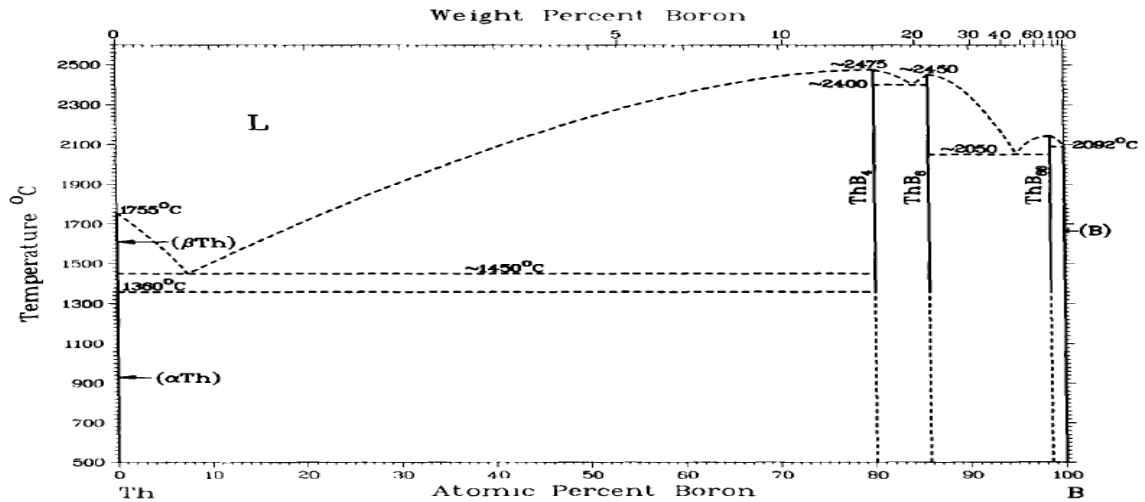


Figure II.20 Diagramme de phases du système B-Th proposé par Moffatt [61].

Massalski [63] (figure II.21) présente un diagramme similaire à celui de Moffatt mais sans tenir compte du composé  $B_{12}Th$  et sans évoquer aucune cause. Ainsi le diagramme de phases contient seulement les trois composés définis  $B_{66}Th$ ,  $B_6Th$  et  $B_4Th$ .



**Figure II.21: Diagramme de phases du système B-Th proposé par Massalski et Okamoto [63].**

### II.6.2. Etudes cristallographiques menées sur les composés définis du système B-Th

Les trois composés du système B-Th ont été étudiés cristallographiquement par:

-Schwetz et al. [64] ont étudié le composé  $B_{66}Th$  et donnent les caractéristiques suivantes à ce composé à une structure cubique et un groupe d'espace  $Fm\bar{3}c$

-Konrad et al. [65] ont étudié les deux composés  $B_6Th$  et  $B_4Th$  donnent les caractéristiques suivantes: le composé  $B_6Th$ : à une structure cubique et un groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  et le composé  $B_4Th$ : à une structure tétragonale et un groupe d'espace  $P4/m\bar{2}m$ .

# Références

**Références**

1. N. Zhuravlev, T. Mingazin, and G. Zhdanov. Structure of superconductors: xii investigation of Bismuth-Rubidium alloys. *Soviet Phys.* 1958. **34** (7): p. 566-571.
2. G. Gnutzmann and W.Klemm. Das Verhalten der Alkalimetalle zu Halbmetallen. IV. Die Systeme des Kaliums, Rubidiums und Caesiums mit Wismut. und allgemeine Chemie. 1961. **309**: p. 181-188.
3. A. Petric and A. Pelton. Electromotive Force Measurements in Molten Rb-Bi Alloys with a Rubidium  $\beta$  "-Alumina Electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, 1988. **135** (11): p. 2754-2760.
4. K. Chuntunov. Polymorphic Transformation of Rb<sub>3</sub>Bi. *Kristallografiya*, 1977. **22** (3): p. 641-642.
5. R.P. Elliott. Constitution of binary alloys, 1965.
6. A. Pelton and A. Petric. The Bi-Rb (bismuth-rubidium) system. *Journal of phase equilibria*. 1993. **14** (3): p. 368-372.
7. M. Liu, C. Li, Z. Du, C. Guo and C. Niu. Thermodynamic assessment of the Bi-Rb binary system. *Thermochimica acta*, 2013. **551**: p. 27-32.
8. ZM. Cao, W. Xie, P. Chartrand, SH. Wei, GW Du and ZY.Qiao. Thermodynamic assessment of the Bi-alkali metal (Li, Na, K, Rb) systems using the modified quasichemical model for the liquid phase. *Calphad*, 2014. **46**: p. 159-167.
9. S. Stankus, I. Savchenko and O.Yatsuk. Calorical properties of equiatomic alloy of rubidium-bismuth system in the temperature range 293–1175 K. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. IOP Publishing.
10. F. Gascoin and S.C. Sevov. Synthesis and characterization of A<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> (A= K, Rb, Cs) with isolated diatomic dianion of bismuth, [Bi<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, and an extra delocalized electron. *Journal of the American Chemical Society*, 2000. **122** (41): p. 10251-10252.
11. F. Gascoin and S.C. Sevov. Synthesis and Characterization of the “Metallic Salts” A<sub>5</sub>Pn<sub>4</sub> (A= K, Rb, Cs and Pn= As, Sb, Bi) with Isolated Zigzag Tetramers of Pn<sub>4</sub><sup>4-</sup> and an Extra Delocalized Electron. *Inorganic chemistry*, 2001. **40** (20): p. 5177-5181.
12. F. Emmerling, N. Längin and D. Petri. Alkalimetallbismutide ABi und ABi<sub>2</sub> (A= K, Rb, Cs) Synthesen, Kristallstrukturen, Eigenschaften. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2004. **630** (1): p. 171-178.
13. G. Gnutzmann, F. Dorn and W. Klemm. A<sub>3</sub>B and AB<sub>2</sub> Compounds of the Heavy Alkali Metals with Elements of Group V. *Journal Anorg. Allg Chem.* 1961. **309**: p. 210-225.
14. G. Voronin, and Y. Gerasimov. Heats and Entropies of Formation of Rb-Bi Compounds. *Zhur. Fiz. Khim*, 1974. **48** (12): p. 2941-2943.
15. D.P. Smith, Alloys of K with Al, Mg, Zn, Cd, Bi, Sn and Pb, *Z. Anorg. Chem.* **56** (1) (1908) 109–142.
16. A. Petric, A. Pelton and M.L.Saboungi. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1988. **18** (7): p. 1473.
17. A. Pelton and A. Petric. Thermodynamic properties of liquid K-Bi alloys by electromotive force measurements. *Journal of phase equilibria*, 1991. **12** (1): p. 29-32.
18. C. Niu, C. Li, Z. Du, C. Guo and M. Liu. Thermodynamic assessment of the Bi-K binary system. *Thermochimica acta*, 2012. **528**: p. 9-14.
19. W. Gierlotka. Comment on “Thermodynamic assessment of the Bi–K binary



- system” by C. Niu, C. Li, Z. Du, C. Guo, M. Liu [Thermochimica Acta 528 (2012) 9–14]. *Thermochimica acta*, 2015. **604**: p. 137-139.
20. D. Sands, D. Woods and W. Ramsey. The crystal structure of  $\beta$ -K3Bi. *Acta Crystallographica*, 1963. **16** (4): p. 316-316.
  21. H. Kerber and R. Walther. *Z. Kristallogr.* 1998; p. 213-473.
  22. G. Voronin. Thermodynamic Properties of the Compounds of Na with Sb, Bi and Te, and of the Compounds of K with Bi Calculated From Data for the Liquid Alloys. *J.Phys. Chem.* 1971. **45** (8): p. 1191-1191.
  23. C. Heycock and F. Neville. LXXVI. On the lowering of the freezing points of cadmium, bismuth, and lead when alloyed with other metals. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1892. **61**: p. 888-914.
  24. NS. Kurnakov and A.N Kusnetzow. *Z. Anorg. Chem.* 23 (1900) 455.
  25. C.H. Mathewson. *Z. Anorg. Chem.* **50** (1906) 187.
  26. AK. Fischer and SA Johnson. SE. Wood. Liquid-vapor phase diagram and thermodynamics of the sodium-bismuth system. *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 1465.
  27. D.C. Gehri and R.J. Sullivan. solubility of bismuth in liquid sodium. Atomic International. Canoga Park, Cal. AI-AEC-12770, 1969
  28. C. Johnson and A. Fischer. New measurements for the sodium-bismuth phase diagram. *Journal of the Less Common Metals*, 1970. **20** (4): p. 339-344.
  29. J. Egan. Coulometric titrations using calcium fluoride solid electrolytes to study some ionic alloys. *High temperature science*, 1985. **19** (2): p. 111-125.
  30. J. Sangster and A. Pelton. The Bi-Na (bismuth-sodium) system. *Journal of phase equilibria*, 1991. **12** (4): p. 451-456.
  31. Y. Liu, Z. Kang and J.Wang. Thermodynamic basis and related phase equilibria for Bi–Li and Bi–Na binary systems. *Thermochimica acta*, 2013. **558**: p. 53-60.
  32. F. Sommer. Association Model for the Description of Thermodynamic Functions of Liquid Alloys. *International Journal of Materials Research*, 1982. **73** (2): p. 77-86.
  33. A.D. Pelton, S.A. Degterov, G. Eriksson, C. Robelin and Y. Dessureault. The modified quasichemical model I-binary solutions, *Metall. Mater. Trans.B31*(2000).
  34. A.D. Pelton and P. Chartrand, Themodified quasi-chemical model: Part II. multi-component solutions, *Metall. Mater.Trans.A32*(2001)1355–1360.
  35. E. Zintl and W. Dullenkopf. Metals and alloys. III. Polyantimonides, polybismuthides and their transformation into alloys. *Phys. Chem. Abt. B*, 1932. **16**: p. 183-194.
  36. G. Brauer and E. Zintl. *Phys. Chem. (Leipzig) Abt. B*, 1937. **37**(5/6): p. 307-1314.
  37. W. Seith and O. Kubaschewski. The heats of formation of several alloys. *Z. Elektrochem*, 1937. **43**: p.743-749.
  38. O. Kubaschewski, J.A.C, *Thermodynamic Data of Alloys*, Pergamon Press, London, 1956: p. 26–27.
  39. A. Morachevskii. Thermodynamic properties of dilute Na solutions in molten Bi. *J. Electrokhimiya*, 1973. **9**: p. 1647–1649.
  40. P. Chiotti and K. Gill. Phase diagram and thermodynamic properties of the thorium-zinc system *Trans. Met. Soc. aime*, 1961. **221** (IS-174).
  41. H. Okamoto. Desk handbook: phase diagrams for binary alloys 2000: ASM international.
  42. Z. Li, XJ. Liu, MZ. Wen, CP. Wang and AT.Tang. Thermodynamic assessments of the Al-Th and Th-Zn systems. *Journal of nuclear materials*, 2010. **396** (2-3): p. 170-175.
  43. E. Havinga, H. Damsma, and P.Hokkelling. Compounds and pseudo-binary alloys with the CuAl<sub>2</sub> (C16)-type structure I. Preparation and X-ray results. *Journal of the*

- Less Common Metals, 1972. **27** (2): p. 169-186.
44. A. Brown. MX<sub>2</sub> compounds of thorium and the polymorphism of thorium disilicide. *Acta Crystallographica*, 1961. **14** (8): p. 860-865.
  45. A. Iandelli and A. Palenzona. Zinc-rich phases of the rare-earth-zinc alloys. *Journal of the Less Common Metals*, 1967. **12** (5): p. 333-343.
  46. Yu.P. Kanashin, V.A. Lebedev, I.F. Nichkov, S.P. Raspopin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Met.* 3 (1972) 46.
  47. P. Chiotti, M. Koizumi, Report IS-193 (Ames Laboratory, Ames, IA), 1960, p. 32.
  48. P. Chiotti, C.H. Dock. *J. Less-Common Met.* 41 (1975) 225.
  49. A. Bergmann, On the preparation and properties of Cs and Rb sulfides, selenides and tellurides, *Z.Anorg.Allg.Chem.* 231(1937)269–280.
  50. A. P. Böttcher, Synthesis and crystal structure of Rb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Cs<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, *J. Less Common Met.* 70(1980)263–271.
  51. M. Adamson and J. Leighty. Solidus and liquidus temperatures in the Cs-Te system. *Nucl.Mater.(Netherlands)*, 1983. **114** (2/3).
  52. K. Chuntonov and AN Kuznetsov. Synthesis of alloys and phase-diagram of the Cs-Te system. *Inorganic Materials*, 1982. **18** (7): p. 937-946.
  53. G. Prins and E.H.P. Cordfunke, Compounds in the system Cs–Te at room temperature, *J. Less Common Met* 104 (1984) L1–L3.
  54. I. Schewe-Miller and P. Böttcher. Synthesis and crystal structures of K<sub>5</sub>Se<sub>3</sub>, Cs<sub>5</sub>Te<sub>3</sub> and Cs<sub>2</sub>Te. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1991. **196**(1-4): p. 137-151
  55. J. Sangster and A. Pelton. The Cs-Te (cesium-tellurium) system. *Journal of phase equilibria*, 1993. **14** (2): p. 246-249.
  56. T.B. Massalski and H. Okamoto, *Binary alloys phase diagrams*. 1990. **1**.
  57. R.De. Boer and E. Cordfunke. On the caesium-rich part of the Cs–Te phase diagram. *Journal of alloys and compounds*. 1995. **228** (1): p. 75-78.
  58. T. Thi, J.C. Dumas, V. Bouineau, N. Dupin and C. Guéneau. Thermodynamic assessment of the Cs–Te binary system. *Calphad*, 2015. **48**: p. 1-12.
  59. E. Cordfunke and W. Ouweltjes. Standard enthalpies of formation of tellurium compounds II. Cs<sub>2</sub>Te. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1987. **19**(4): p. 377-379.
  60. R. de Boer and E.H.P. Cordfunke, Thermodynamic properties of Cs<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>, *J. Chem Thermodyn.* 29 (1997) 603–608.
  61. W.G. Moffatt. *Binary Phase Diagram Handbook*. General Electric Comp Schenectady 1983.
  62. J.F. Cannon and P.B. Farnsworth. High pressure syntheses of ThB<sub>12</sub> and HfB<sub>12</sub>. *Journal of the Less Common Metals*. 1983. **92** (2): p. 359-368.
  63. T.B. Massalski and H.Okamoto. *binary alloys phase diagrams*. 1990. **1**.
  64. K. Schwetz, P. Ettmayer, R. Kieffer and A. Lipp. Hectoboride phases of lanthanides and actinides. *hectoboride phases of lanthanides and actinides*, 1972, technische hochschule, vienna. elektroschmelzwerk gmbh, kempten, ger.
  65. T. Konrad, W. Jeitschko and ME. Danebrock. Preparation, properties and crystal structures of the thorium chromium borides ThCrB<sub>4</sub> and ThCr<sub>2</sub>B<sub>6</sub>; structure refinements of CeCr<sub>2</sub>B<sub>6</sub>, ThB<sub>4</sub> and ThB<sub>6</sub>. *Journal of alloys and compounds*, 1996. **234** (1): p. 56-61.

**Chapitre III**  
**Résultats de la DFT relatifs aux**  
**systemes étudiés.**

## Introduction

Le but de ce chapitre est de déterminer les paramètres cristallographiques et les énergies de formations des éléments purs et des composés définis qui existent dans les six systèmes à étudier, en utilisant le code VASP.

### III.1.Méthode de calcul

La méthode de calcul est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en résolvant l'équation de Schrödinger moyennant les équation de Kohn-Sham [1] et en utilisant les deux approximations GGA et LDA. Les interactions entre les électrons et les ions sont décrites en utilisant les pseudo-potentiels.

Nous utilisons deux types de fichiers sur le logiciel VASP, qui utilise la méthode des pseudos potentiels: les fichiers d'entrée et les fichiers de sortie.

#### Les fichiers d'entrée:

**INCAR:** contient les paramètres de calcul (les données de fonctionnement du programme tel que l'énergie de coupure)

**POSCAR:** contient la structure initiale, le réseau de bravais et les positions atomiques.

**KPOINTS:** contient la grille de point K utilisée pour intégrer la première zone de Brillouin de l'espace réciproque.

**POTCAR:** contient les pseudos potentiels utilisés pour chaque atome concerné par calcul.

#### Les fichiers de sortie:

**OSZICAR:** Itérations électroniques et ioniques, utile pour suivre la convergence du calcul de l'énergie.

**CONTCAR:** structure finale

**OUTCAR:** tous les résultats de calcul et informations générales.

**WAVECAR:** fichiers binaire contenant la fonction d'onde finale.

**CHGCAR:** densité électronique finale discrétisée sur une grille

**DOSCAR:** densité d'états.

**EIGENVAL:** valeurs propres de l'hamiltonien pour chaque point K.

### III.1.1. Test de convergence

L'objectif de cette partie est de choisir la grille des points vecteurs d'onde K (K-point) et l'énergie de coupure pour tous les composés existants, qui donnent la bonne précision de l'énergie minimale à l'équilibre de système.

Le nombre des points K (K-points), c'est le maillage de la première zone de Brillion, qui influx sur la précision du calcul ainsi que sur le temps nécessaire pour le réaliser, donc un choix du nombre des points K qui donnent une bonne précision et un temps de calcul raisonnable.

L'énergie de coupure «Cut-off » désigne le nombre des fonctions d'ondes planes constituant la base de projection, l'augmentation de leur nombre d'ondes planes constituant la base de projection, l'augmentation de leur nombre c'est l'augmentation de la précision en même temps que le temps de calcul. Donc le choix de cette énergie nécessite une étude de convergence.

Cette étude contient deux étapes: dans la première étape on fixe les énergies cut-off et on change la grille de point K (K=10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100), ensuite on trace la courbe des énergies en fonction du grille point K pour choisir la valeur K qui fixe l'énergie.

Dans la deuxième étape nous utilisons la valeur K optimale choisi a partir du calcul précédent et on change des énergies cut-off ( $E_{cut}$ =100, 150, 200,250 ...500), ensuite on trace la courbe des énergies en fonction des énergies cutoff.

Nous avons utilisé le calcul ab-initio pour déterminer l'énergie de formation des composés définis réalisé grâce au code de calcul VASP. La fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation est obtenue dans le cadre de l'approximation des gradients généralisés (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA).

Les calculs sont basés sur le choix d'un pseudo potentiel caractérisé par l'énergie  $E_{cut}$ . Les structures sont optimisées en variant les positions des atomes à l'intérieur de la maille et les paramètres de la maille de manière à minimiser l'énergie totale.

Pour calculer l'erreur relative des paramètres de maille a nous avons utilisé l'équation:

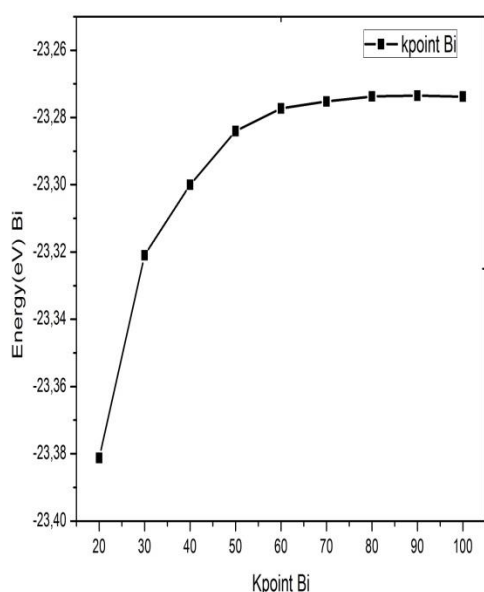
$$a \% = \frac{a_{calculé} - a_{expérimentale}}{a_{expérimentale}} * 100 \quad (III-1)$$

### III.2.Système Bi-Rb

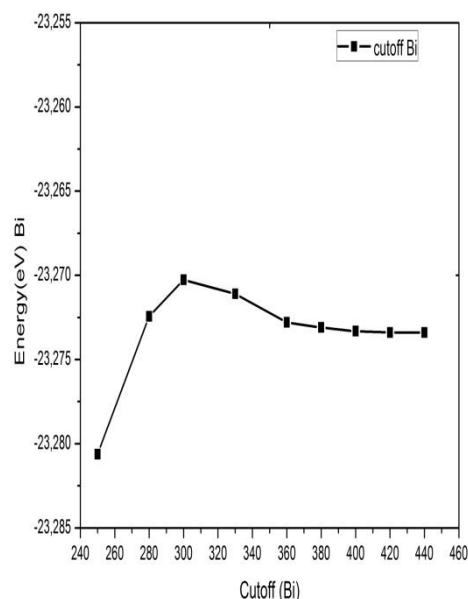
#### III.2.1.Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur Bi dans l'approximation GGA.

La convergence du k-point et l'énergie cut-off en fonction de l'énergie de l'élément Bi sont présentées sur les deux figures III.1 et III.2 respectivement.

Sur la figure III.1 nous remarquons bien que l'énergie totale commence à converger pour devenir presque constante à partir de 80 point, sur la figure III.2 nous remarquons aussi qu'à partir de l'énergie  $E_{cut}=420$  eV l'énergie totale commencé à converger.



**Figure III.1: Test de convergence de calcul de l'énergie totale en fonction du nombre de points sélectionnés dans la première zone de Brillouin du Bismuth.**

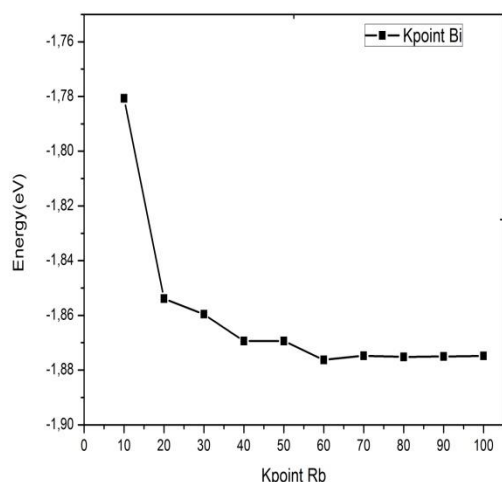


**Figures III.2: Test de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure (cut-off énergie) d'élément pur Bi**

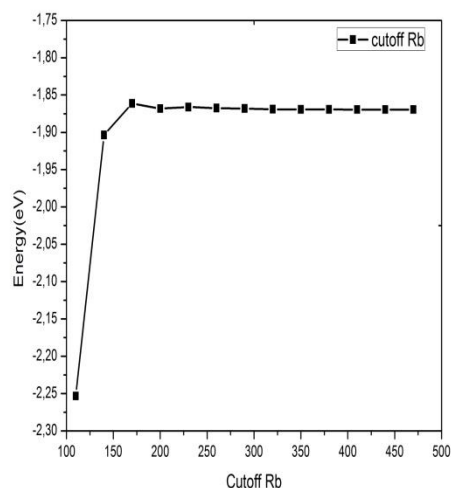
#### III.2.2.Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur Rb dans l'approximation GGA.

La convergence du k-point et l'énergie cut-off en fonction de l'énergie de l'élément Rb sont présentées sur les deux figures III.3 et III.4 respectivement.

Nous avons choisi de continuer les calculs en utilisant 80 points et une énergie de coupure de 410 eV pour l'élément Rb.



**Figure III.3: Etude de convergence pour le métal pur Rb. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points.**

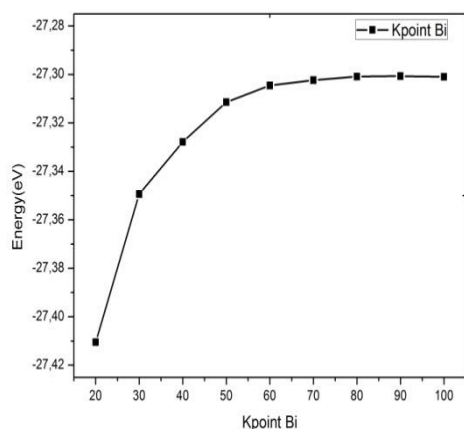


**Figure III.4: étude de convergence pour l'élément Rb. La variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de cut-off**

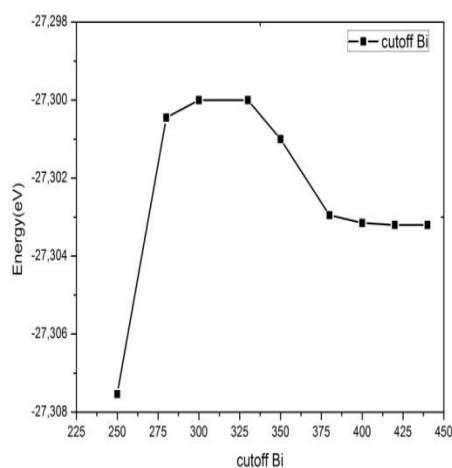
### III.2.3. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur Bi dans l'approximation LDA.

Les figures III.5 et III.6 présentent la convergence du K-point et de l'énergie cut-off respectivement en fonction de l'énergie d'élément Bi.

Nous avons choisi de continuer les calculs en utilisant 80 points et une énergie de coupure de 400 eV.



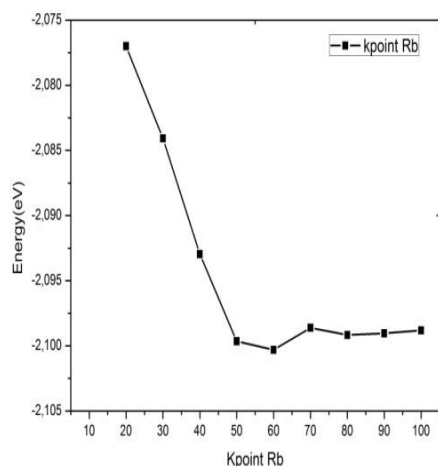
**Figure III.5: Etude de convergence pour le métal pur Bi. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points.**



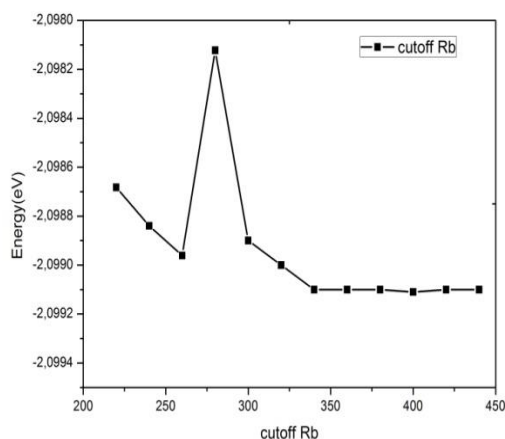
**Figure III.6: étude de convergence pour l'élément Bi. La variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de cut-off.**

### III.2.4. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur Rb dans l'approximation LDA.

Sur la figure III.7 nous remarquons bien que l'énergie totale commence à converger pour devenir presque constante à partir de 80 point, sur la figure III.8 nous remarquons qu'à partir de l'énergie  $E_{cut}=400$  eV l'énergie totale commence converger.



**Figure III.7:** Etude de convergence pour le métal pur Rb. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points.



**Figure III.8:** étude de convergence pour l'élément Rb. La variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de cut-off.

Pour fixé les valeurs du K-point et cut-off des composés définis nous avons choisi la valeur maximale entre les deux éléments purs pour les deux approximations.

**Tableau III-1:** Les valeurs du K-point et cut-off des éléments purs et les composés définis du système Bi-Rb.

	GGA		LDA	
	K-point	Cut-off	K-point	Cut-off
Bi	80	420	80	400
Rb	80	410	80	400
Pour les composés $Bi_xRb_y$	80	420	80	400

Le Tableau III-2 résume les structures cristallines pour les éléments purs et les composées définis expérimentales et leur relaxées par les deux d'approximation GGA et LDA du système Bi-Rb.



**Tableau III-2: les structures cristallines du système Bi-Rb.**

Phase	Compo- sition (at.% Rb)	Symbole e Pearson prototype	Groupe d'espace	Paramètres de maille (nm)			Erreur %			Référé nces
				a( $\alpha$ )	b( $\beta$ )	c( $\gamma$ )	a	b	c	
<b>Bi</b>	~0	<i>hR</i> 6 (As)	$R\bar{3}m$ (166)	0.4565		1.1918	0.46		0.49	<b>a</b>
				0.4488		1.1537	-1.23		-2.7	<b>b</b>
				0.4544		1.1859				[2]
<b>Rb</b>	~100	<i>cI</i> 2 (W)	$Im\bar{3}m$ (229)	0.5649			0.78			<b>a</b>
				0.5377			-4.06			<b>b</b>
				0.5605						[3]
<b>Bi<sub>2</sub>Rb</b>	33	<i>cF</i> 24 (MgCu <sub>2</sub> )	$Fd\bar{3}m$ (227)	0.9672			0.48			<b>a</b>
				0.9422			-2.1			<b>b</b>
				0.9625						[4]
<b>BiRb</b>	50	<i>mP</i> 32 (CsSb)	$P2_1/c$ (14)	1.5119	0.7639	1.4195	2.5	1.8	1.97	<b>a</b>
				<b>90°</b>	<b>113.25°</b>	<b>90°</b>				
				1.4418	0.7305	1.3593	-1.9	-2.6	-2.3	<b>b</b>
	<b>90°</b>	<b>113.29°</b>	<b>90°</b>							
	1.4741	0.7501	1.392						[4]	
	<b>90°</b>	<b>113.03°</b>	<b>90°</b>							
<b>Bi<sub>4</sub>Rb<sub>5</sub></b>	55.6	<i>mS</i> 18 (Bi <sub>4</sub> Rb <sub>5</sub> )	$C2/m$ (12)	1.3275	0.5865	1.2075	2.54	1.38	0.47	<b>a</b>
				<b>90°</b>	<b>111.81°</b>	<b>90°</b>				
				1.2695	0.5647	1.1650	-1.9	-2.3	-3	<b>b</b>
	<b>90°</b>	<b>112.12°</b>	<b>90°</b>							
	1.2945	0.5785	1.2018						[5]	
	<b>90°</b>	<b>112.78°</b>	<b>90°</b>							
<b>Bi<sub>2</sub>Rb<sub>3</sub></b>	60	<i>mS</i> 20 (Eu <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> )	$C2/c$ (15)	0.9942	1.026	0.9928	2.1	1.8	2.19	<b>a</b>
				<b>90°</b>	<b>105.5°</b>	<b>90°</b>				
				0.9537	0.9768	0.9516	-2.03		-2	<b>b</b>
	<b>90°</b>	<b>106.01°</b>	<b>90°</b>							
	0.9735	1.0075	0.9715						[6]	
	<b>90°</b>	<b>105.34°</b>	<b>90°</b>							
<b><math>\alpha</math>BiRb<sub>3</sub></b>	75	<i>hP</i> 8 (Na <sub>3</sub> As)	$P6_3/mmc$ (194)	0.6565		1.1634	1.17		1.26	<b>a</b>
				0.6258		1.1108	-3.55		-3.3	<b>b</b>
				0.6489		1.1489				[7]
<b><math>\beta</math>BiRb<sub>3</sub></b>	75	<i>cF</i> 16 (F <sub>3</sub> Bi)	$Fm-3m$ (225)	0.9144			1.72			<b>a</b>
				0.8673			-3.5			<b>b</b>
				0.8989						[8]

<sup>a</sup> Notre travail (GGA)<sup>b</sup> Notre travail (LDA)

Le diagramme de phases Bi-Rb contient cinq composés définis:  $\text{Bi}_2\text{Rb}$ ,  $\text{BiRb}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Rb}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{Rb}_3$  et  $\text{BiRb}_3$ .

L'énergie de formation à 0 K qui est la même que l'enthalpie de formation des composés est obtenu par la formule :

$$\Delta E(A_x B_y) = E(A_x B_y) - \left( \frac{x}{x+y} E(A) + \frac{y}{x+y} E(B) \right) \quad (\text{III-2})$$

Exemple de calcul de l'énergie du composé  $\text{Bi}_2\text{Rb}$  (approximation GGA).

$$\Delta E(\text{Bi}_2\text{Rb}) = E(\text{Bi}_2\text{Rb}) - \left( \frac{2}{3} E(\text{Bi}) + \frac{1}{3} E(\text{Rb}) \right)$$

$$\Delta E(\text{Bi}_2\text{Rb}) = (-77.163009 + \left( \frac{16}{6}(-23.284895) + \frac{8}{2}(-1.8725701) \right)) / 24 = -0.315819$$

eV/atome

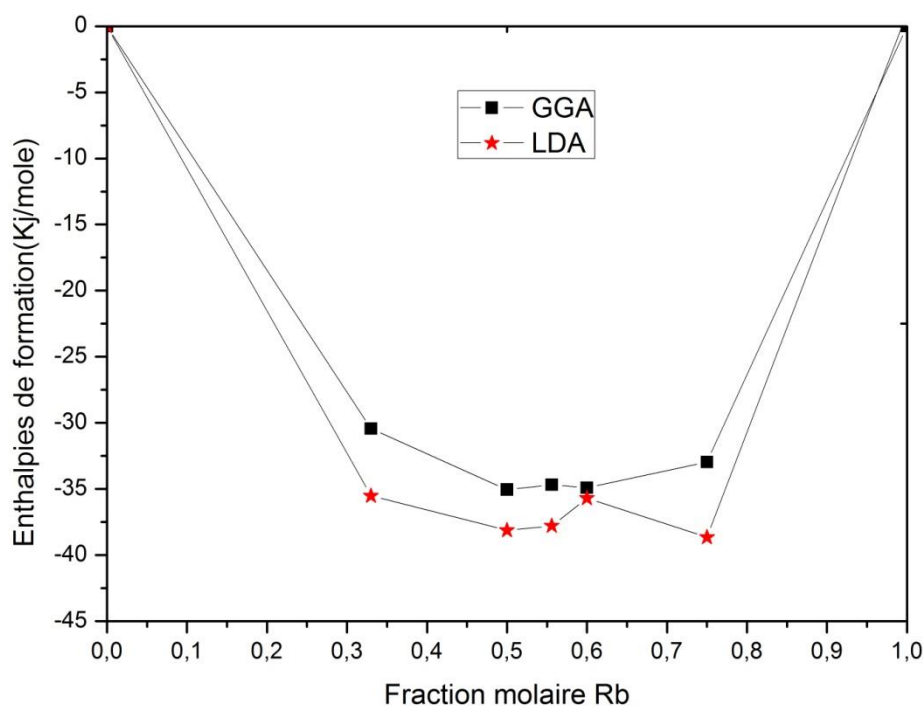
$$\Delta E(\text{Bi}_2\text{Rb}) = -0.315819 * 1.6 * 10^{-19} * 6.023 * 10^{23} = -30434 \text{ J/mole} = -30.434 \text{ kJ/mole}$$

Sur le tableau III-3, nous présentons les valeurs d'enthalpie de formations en eV/atome et en kJ/mole que nous avons calculé [9].

**Tableau III-3: Enthalpies de formation des composés définis calculés par les deux approximations GGA et LDA en (eV/atome) et en (kJ/mole).**

Composés	$\Delta H$ (eV/atome)		$\Delta H$ (kJ/mole)	
	GGA	LDA	GGA	LDA
$\text{Bi}_2\text{Rb}$	-0.315819	-0.3687258086	-30.434	-35.533
$\text{BiRb}$	-0.3637759814	-0.3956852449	-35.056	-38.131
$\text{Bi}_4\text{Rb}_5$	-0.3600091318	-0.3921985742	-34.693	-37.795
$\text{Bi}_2\text{Rb}_3$	-0.3622920709	-0.37055216	-34.913	-35.709
$\alpha\text{BiRb}_3$	-0.3420569282	-0.401185053	-32.963	-38.661
$\beta\text{BiRb}_3$	-0.3135720734	-0.3971484014	-30.218	-38.272

Les enthalpies de formation des différents composés obtenues les deux approximations GGA et LDA sont présentés sur la figure (III.9).



**Figure III.9: Enthalpies de formations des composés du système Bi-Rb déterminé par les calculs ab-initio [9].**

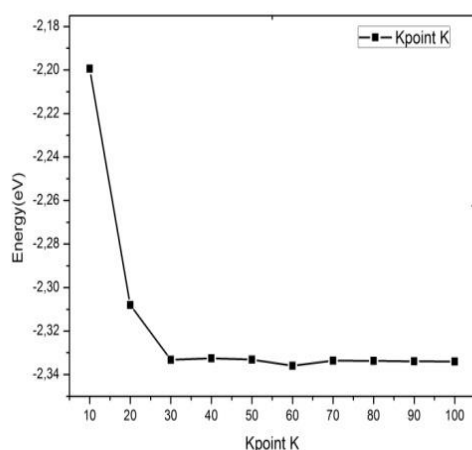
Les paramètres de réseau du Bi, Rb,  $\text{Bi}_2\text{Rb}$ ,  $\text{BiRb}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Rb}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{Rb}_3$ ,  $\alpha\text{BiRb}_3$  et  $\beta\text{BiRb}_3$ , obtenus à partir des calculs ab-initio sont rapportés dans le tableau III-2. Les paramètres de réseau calculés par l'approximation GGA concordent bien avec les données expérimentales, avec une différence maximale d'environ 2,54%, tandis que les résultats LDA sous-estiment les valeurs expérimentales. Les résultats de l'approximation GGA sont plus proches aux données expérimentales.

### III.3.Système Bi-K

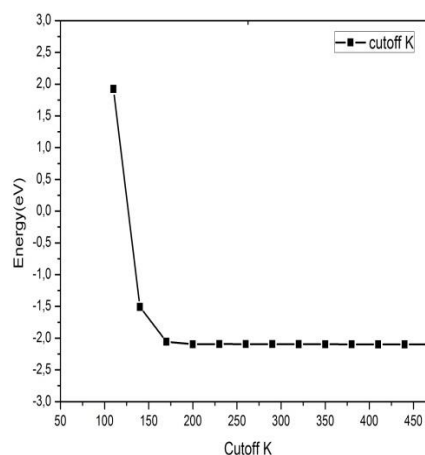
#### III.3.1. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur K dans l'approximation GGA.

Les figures III.10 et III.11 présentent la convergence du K-point et de l'énergie cut-off respectivement en fonction de l'énergie d'élément K.

Nous avons choisi de continuer les calculs en utilisant 80 points et une énergie de coupure de 410 eV.



**Figure III.10: Etude de convergence pour le métal pur K. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points.**

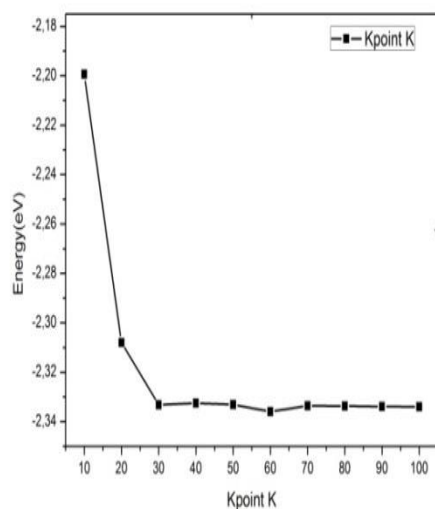


**Figure III.11: étude de convergence pour l'élément K. La variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de cut-off.**

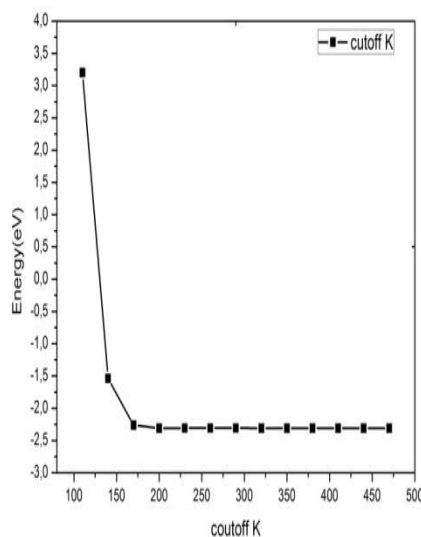
### III.3.2. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur K dans l'approximation LDA.

Les figures III.12 et III.13 présentent la convergence du K-point et de l'énergie cut-off respectivement en fonction de l'énergie de l'élément K.

Nous avons choisi de continuer les calculs en utilisant 90 points et une énergie de coupure de 410 eV.



**Figure III.12: Etude de convergence pour le métal pur K: La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points.**



**Figure III.13: Etude de convergence pour l'élément K. La variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de cut-off.**

Pour fixer la valeur du K-point et cut-off des composés définis nous avons choisi la valeur maximale entre les deux éléments purs pour les deux approximations.

**Tableau III-4: Les valeurs du K-point et cut-off choisi pour calculé les énergies des composés définis du système Bi-K.**

	GGA		LDA	
	K-point	Cut-off	K-point	Cut-off
Bi	80	420	80	400
K	70	410	90	410
Pour les composés Bi <sub>x</sub> K <sub>y</sub>	80	420	90	410

Dans le tableau III-5 nous rassemblons les paramètres optimisés du système Bi-K.

**Tableau III-5: Les structures cristallines du système Bi-K.**

Phase	Symbole Pearson Prototype	Groupe d'espace	Paramètres de maille (nm)			Erreur %			Références
			a ( $\alpha$ )	b ( $\beta$ )	c ( $\gamma$ )	a	b	c	
<b>Bi</b>	<i>hR6</i> (As)	R $\bar{3}$ m (166)	0.4544	0.4544	1.1859				[2]
			0.4565	0.4565	1.1918	0.46		0.49	a
			0.4488	0.4488	1.1537	-1,23		-2.7	b
<b>K</b>	<i>cI2</i> (W)	Im $\bar{3}$ m (229)	0.5247	0.5247	0.5247				[3]
			0.5271	0.5271	0.5271	0.457			a
			0.5069	0.5069	0.5069	-3.39			b
<b>Bi<sub>2</sub>K</b>	<i>cF24</i> (MgCu <sub>2</sub> )	Fd $\bar{3}$ m (227)	0.9520	0.9520	0.9520				[4]
			0.9602	0.9602	0.9602	0.86			a
			0.9333	0.9333	0.9333	-1.96			b
<b>Bi<sub>4</sub>K<sub>5</sub></b>	<i>mS18</i> (Bi <sub>4</sub> K <sub>5</sub> )	c12/m1 (12)	1.2517	0.5541	1.162				[5]
			<b>90°</b>	<b>111.46°</b>	<b>90°</b>				
			1.278	0.5671	1.172	2.87	2.34	0.86	a
			<b>90°</b>	<b>111.79°</b>	<b>90°</b>				
			1.2222	0.5435	1.1279	-2.31	-1.91	-2.9	b
<b>90°</b>	<b>110.96°</b>	<b>90°</b>							
<b>Bi<sub>2</sub>K<sub>3</sub></b>	<i>mS20</i> (Eu <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> )	C2/2 (15)	0.9381	0.9794	0.9284				[6]
			<b>90°</b>	<b>104.99°</b>	<b>90°</b>				
			0.9458	0.9962	0.9470	0.82	1.71	2	a
			<b>90°</b>	<b>106.56°</b>	<b>90°</b>				
			0.9064	0.9493	0.9073	-3.3	-3.07	-2.27	b
<b>90°</b>	<b>105.51°</b>	<b>90°</b>							

$\alpha\text{BiK}_3$	$hP24$ ( $\text{Cu}_3\text{P}$ )	$\text{P6}_3\text{cm}$ (185)	1.0649	1.0649	1.0939				[10] a b
			1.0818	1.0818	1.1092	1.58		3.24	
			1.0360	1.0360	1.0584	-2.7		1.39	
$\beta\text{BiK}_3$	$cF16$ ( $\text{BiF}_3$ )	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (225)	0.8805	0.8805	0.8805				[11] a b
			0.8721	0.8721	0.8721	-0.95			
			0.8333	0.8333	0.8333	0.96			

<sup>a</sup> Notre travail (GGA)<sup>b</sup> Notre travail (LDA)

Le diagramme de phases Bi-K contient quatre composés définis:  $\text{Bi}_2\text{K}$ ,  $\text{Bi}_4\text{K}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{K}_3$  et  $\text{BiK}_3$ . L'énergie de formation à 0 K qui est la même que l'enthalpie de formation des composés est obtenu par la formule :

$$\Delta E(A_xB_y) = E(A_xB_y) - \left( \frac{x}{x+y}E(A) + \frac{y}{x+y}E(B) \right) \quad (\text{III-3})$$

Exemple de calcul de l'énergie du composé  $\beta\text{BiK}_3$  (approximation LDA).

$$\Delta E(\beta\text{BiK}_3) = E(\beta\text{BiK}_3) - \left( \frac{1}{4}E(\text{Bi}) + \frac{3}{4}E(\text{K}) \right)$$

$$\Delta E(\beta\text{BiK}_3) = (-39.171445 + \left( \frac{4}{6}((-27.360716) + \frac{12}{2}(-2.32924)) \right)) / 16 = -0.4347204792$$

eV/atome

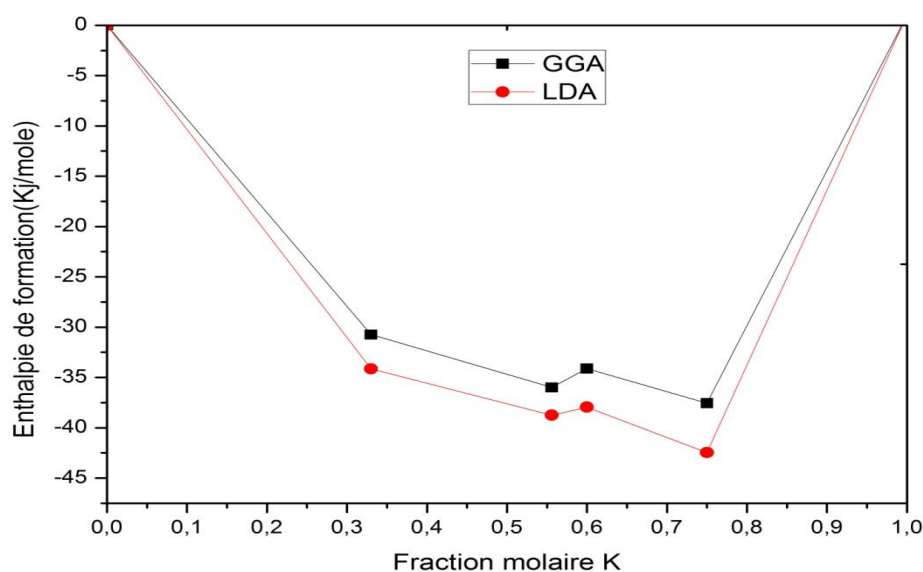
$$\Delta E(\beta\text{BiK}_3) = -0.4347204792 * 1.6 * 10^{-19} * 6.023 * 10^{23} = -41892 \text{ J/mole} = -41.892 \text{ kJ/mole}$$

Sur le tableau III-6 nous présentons les valeurs des énergies des composées en eV/atome et kJ/mole par les deux approximations.

**Tableau III-6: Enthalpies de formation des composés définis calculés par les deux approximations GGA et LDA en (eV/atome) et en (kJ/mole)**

Composé	$\Delta H$ (eV/atome)		$\Delta H$ (kJ/mole)	
	GGA	LDA	GGA	LDA
$\text{Bi}_2\text{K}$	-0.3189577345	-0.3543847998	-30.737	-34.151
$\text{Bi}_4\text{K}_5$	-0.3735511119	-0.4020463437	-35.998	-38.744
$\text{Bi}_2\text{K}_3$	-0.3540112279	-0.3937966316	-34.115	-37.949
$\alpha\text{BiK}_3$	-0.3897184721	-0.4407317858	-37.556	-42.472
$\beta\text{BiK}_3$	-0.3647617961	0.4347204792	-35.151	-41.892

Les enthalpies de formation des différents composés obtenues par les deux approximations sont présentées sur la figure (III.14).



**Figure III.14: Enthalpies de formations des composés du système Bi-K déterminé par les calculs ab-initio.**

Les paramètres cristallographiques des composés intermétalliques sont rapportés dans le tableau III-5. Les paramètres de réseau calculés sont en bon accord avec les données expérimentales, avec une différence maximale d'environ 2.87% obtenus par l'approximation GGA, les résultats LDA sous-estiment les valeurs expérimentales.

Les enthalpies de formation des composés du système Bi-K, obtenues à partir des calculs du premier principe GGA et LDA, sont rapportées dans le tableau III-6 et la figure III.14.

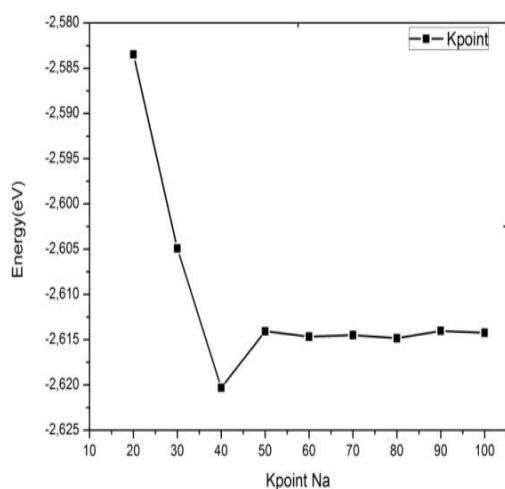
Les résultats obtenus d'après les paramètres cristallographiques sont en bon accord et meilleures avec l'approximation GGA que l'approximation LDA

D'après les deux systèmes Bi-Rb et Bi-K le composés  $\text{Bi}_4\text{X}_5$ , ( $\text{X}=\text{Rb}$  et  $\text{K}$ ) est instable à 0 K.

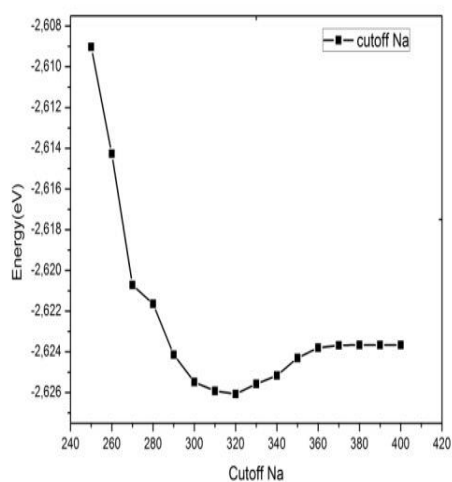
### III.4.Système Bi-Na

#### III.4.1. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur Na dans l'approximation GGA.

D'après la figure III.15 de convergence, la valeur de l'énergie du système ne connaît pas une grande variation après la valeur 50 points donc cette valeur sera prise comme valeur optimale. La figure III.16 montre clairement que au de-là de 360 eV la variation de l'énergie du système n'est pas trop significative mais le temps de calcul augmente donc il suffit de choisir  $E_{\text{cut}}=360$  eV pour les calculs de l'énergie.



**Figure III.15: Etude de convergence pour le métal pur Na variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points.**

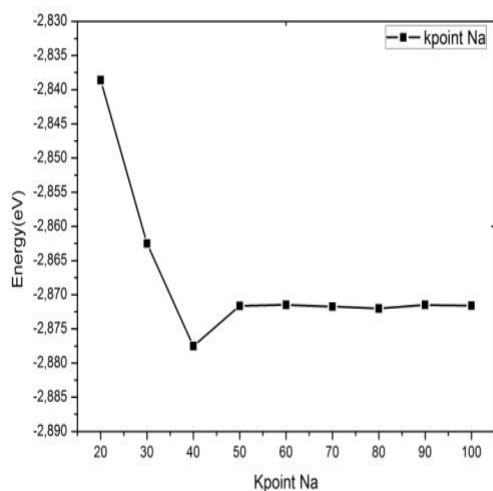


**Figure III.16: Etude de convergence pour l'élément Na variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de cut-off**

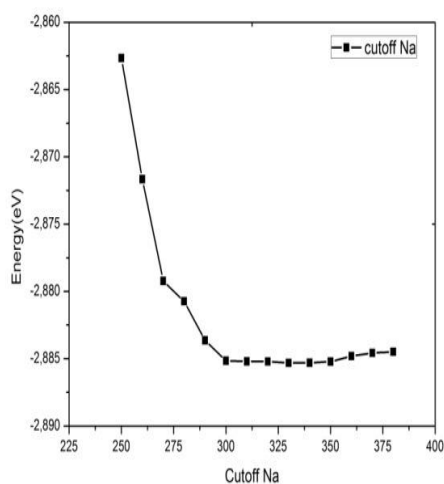
### III.4.2. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur Na dans l'approximation LDA.

Les figures III.17 et III.18 présentent la convergence du K-point et de l'énergie cut-off respectivement en fonction de l'énergie d'élément Na.

Nous avons choisi de continuer les calculs en utilisant 50 points et une énergie de coupure de 300 eV.



**Figure III.17: Etude de convergence pour le métal pur Na. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points**



**Figure III.18: Etude de convergence pour l'élément Na. La variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de cutoff**



Pour fixer la valeur du K-point et cut-off des composés définis nous avons choisi la valeur maximale entre les deux éléments purs pour les deux approximations.

**Tableau III-7: Les valeurs du k-point et cut-off choisis pour calculer les énergies des composés définis du système Bi-Na.**

	GGA		LDA	
	K-point	Cut-off	K-point	Cut-off
Bi	80	420	80	400
Na	50	360	50	300
Pour les composés $\text{Bi}_x\text{Na}_y$	80	420	80	400

Les résultats des caractérisations des structures cristallographiques et des paramètres de mailles des composés et des éléments purs existants dans le diagramme sont rassemblés dans le tableau III-8.

**Tableau III-8: propriétés cristallographiques du système de Bi-Na.**

Phase	Symbole Pearson prototype	Groupe D'espace	Paramètres de maille (nm)			Erreur %			Références
			a	b	c	a	b	c	
<b>Bi</b>	<i>hR 6</i>	$R\bar{3}m$ (166)	0.4544	0.4544	1.1859	0.46		0.49	[2]
			0.4565	0.4565	1.1918				a
			0.4488	0.4488	1.1537				-1.23
<b><math>\beta</math>Na</b>	<i>cI2</i>	$Im\bar{3}m$ (229)	0.4214	0.4214	0.4214	-0.46			[12]
			0.4194	0.4194	0.4194				a
			0.4059	0.4059	0.4203				-3.67
<b>BiNa</b>	<i>tP4</i>	$P4/mmm$ (123)	0.3460	0.3460	0.48	-0.86		2.83	[13]
			0.343	0.343	0.4936				a
			0.3348	0.3348	0.4720				-3.23
<b>BiNa<sub>3</sub></b>	<i>hP8</i>	$P6_3/mmc$ (194)	0.5447	0.5447	0.9654	0.2		0.29	[14]
			0.5459	0.5459	0.9683				a
			0.5295	0.5295	0.9431				-2.79

<sup>a</sup> Notre travail (GGA)

<sup>b</sup> Notre travail (LDA)

Le système contient deux composés intermétalliques BiNa et BiNa<sub>3</sub>.

Exemple de calcul de l'énergie du composé BiNa<sub>3</sub> (approximation LDA).

$$\Delta E(\text{BiNa}_3) = E(\text{BiNa}_3) - \left(\frac{1}{4}E(\text{Bi}) + \frac{3}{4}E(\text{Na})\right) \quad (\text{III-4})$$

$$\Delta E(\text{BiNa}_3) = (-21.215642 + \left(\frac{2}{6}(-27.360716) + \frac{6}{2}(-2.9075275)\right))/8 = -0.42161 \text{ eV/atome}$$

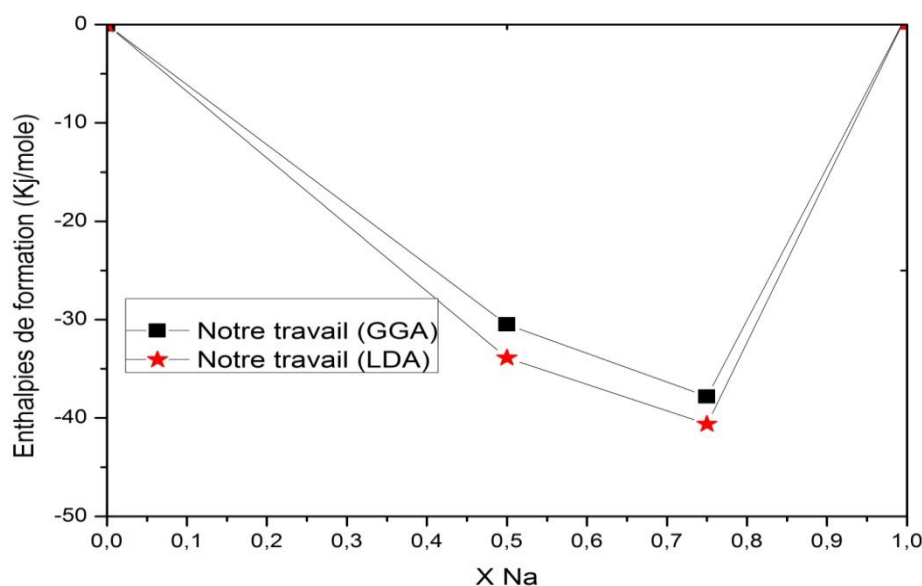
$$\Delta E(\text{BiNa}_3) = -0.42161 * 1.6 * 10^{-19} * 6.023 * 10^{23} = -40628 \text{ J/mole} = -40.628 \text{ kJ/mole}$$

Sur le tableau III-9 nous présentons les valeurs des énergies des composés en eV/atome et kJ/mole pour les deux approximations.

**Tableau III-9 Enthalpies de formation des composés définis calculés par les deux approximations GGA et LDA en (eV/atome) et en (kJ/mole).**

Composé	$\Delta H$ (eV/atome)		$\Delta H$ (kJ/mole)	
	GGA	LDA	GGA	LDA
BiNa	-0.31639	-0.35161	-30.489	-33.884
BiNa <sub>3</sub>	-0.39247	-0.4216	-37.821	-40.628

Les enthalpies de formation calculée par les approximations GGA et LDA sont illustré dans la figure III.19.



**Figure III.19: Enthalpies de formation des différents composés du système Bi-Na obtenues les deux approximations GGA et LDA.**

La comparaison entre les paramètres du réseau calculés et les paramètres optimisés par les deux approximations GGA et LDA sont rapportés dans le tableau III-8. Ce dernier montre un bon accord entre les paramètres calculés par l'approximation GGA et les

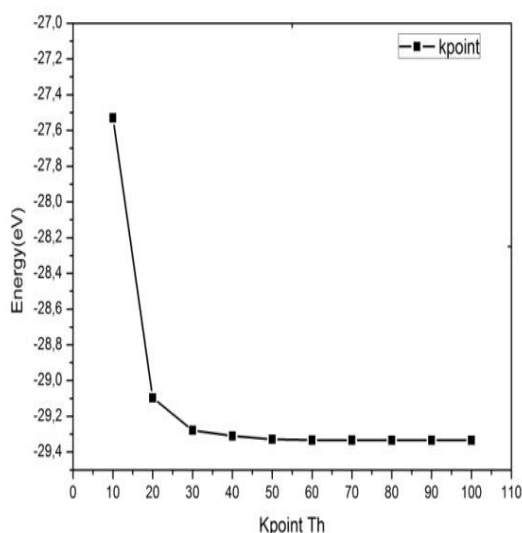
données expérimentales, tandis que les résultats LDA sous-estiment les valeurs expérimentales. Nous avons calculé les enthalpies de formation des deux composées définis existants dans le système qui sont en bon accord avec les données de la littérature (chapitre IV).

### III.5.Système Zn-Th

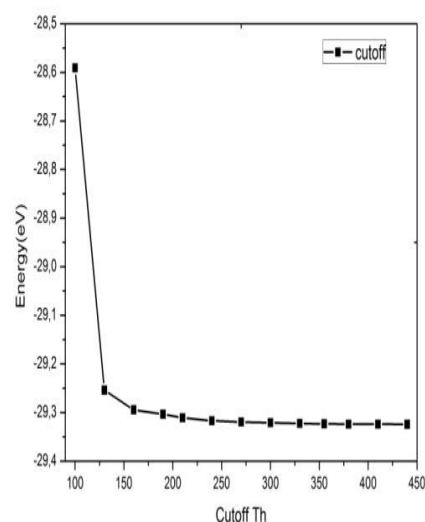
#### III.5.1. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur Th dans l'approximation GGA.

D'après la figure III.20, la valeur de l'énergie du système ne connaît pas une grande variation après la valeur 70 points donc cette valeur sera prise comme valeur optimale.

La figure III.21 montre clairement que au de-là de 380 eV la variation de l'énergie du système n'est pas trop significative mais le temps de calcul augmente donc il suffit de choisir  $E_{\text{cut}} = 380$  eV pour les calculs de l'énergie.



**Figure III.20: Etude de convergence pour le métal pur Th. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points**



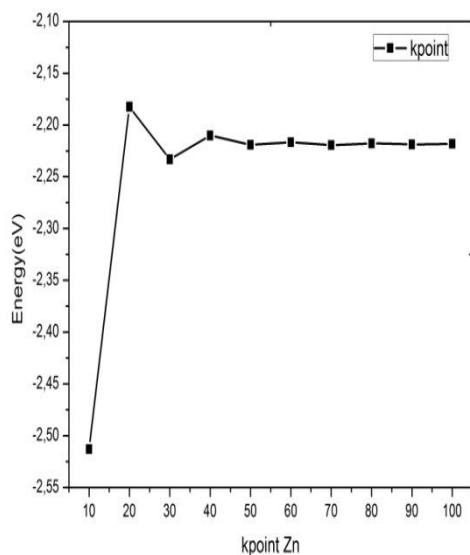
**Figure III.21: étude de convergence pour l'élément Th. La variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de cut-off**

#### III.5.2. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur Zn dans l'approximation GGA.

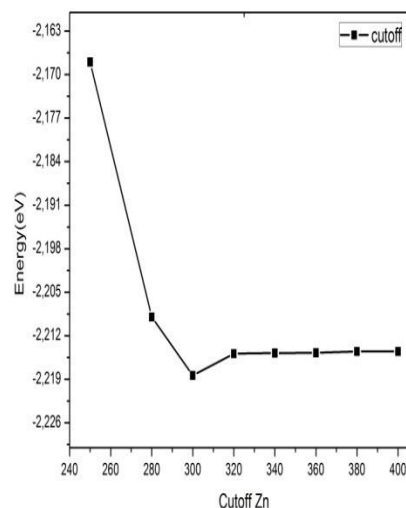
Les figures III.22 et III.23 présentent la convergence du K-point et de l'énergie cut-off respectivement en fonction de l'énergie d'élément Zn.

D'après la figure III.22, la valeur de l'énergie du système ne connaît pas une grand variation après la valeur 70 points donc cette valeur sera prise comme valeur optimale. La

figure III.23 montre clairement que au de-là de 320 eV la variation de l'énergie du système n'est pas trop significative mais le temps de calcul augmente donc il suffit de choisir  $E_{\text{cut}}= 320$  eV pour les calculs de l'énergie.



**Figure III.22: Etude de convergence pour le métal pur Zn. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points**



**Figure III.23: Etude de convergence pour l'élément Zn. La variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de cut-off**

**Tableau III-10 Les valeurs du K-point et cut-off choisis pour calculer les énergies des composés définis du système Zn-Th.**

	GGA	
	K-point	Cut-off
Zn	70	320
Th	70	380
Pour les composés $Zn_xTh_y$	70	380

Les paramètres de mailles expérimentaux et calculés par l'approximation GGA sont représentés dans le tableau III-11.

**Tableau III-11: Les structures cristallographiques des phases solides présentes dans le système Th-Zn avec les paramètres de mailles calculés à l'aide de l'approximation GGA et comparés aux paramètres de la littérature.**

Phase	Composition Zn	Symbole Pearson prototype	Groupe D'espace	Paramètres de maille (nm)			Erreur %		Références
				a	b	c	a	c	
Zn	~ 0	<i>hP2</i> (194)	P6 <sub>3</sub> /mmc	0.266	0.266	0.494	-0.58	1.02	[15] a
				0.264	0.264	0.499			
$\alpha$ Th	~ 1	<i>cF4</i> (225)	Fm $\bar{3}$ m	0.509	0.509	0.509	-0.69		[16] a
				0.505	0.505	0.505			
Th <sub>2</sub> Zn	0.33	<i>tI12</i> (140)	I $\bar{4}$ mcm	0.761	0.761	0.565	0.13	-1.23	[17] a
				0.762	0.762	0.558			
ThZn <sub>2</sub>	0.67	<i>hP3</i> (191)	P6/mmm	0.451	0.451	0.427	1.55	-2.57	[18] a
				0.458	0.458	0.416			
ThZn <sub>4</sub>	0.8	<i>tI10</i> (139)	I $\bar{4}$ mmm	0.427	0.427	1.035	0.23	-0.62	[19] a
				0.428	0.428	1.029			
Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	0.895	<i>hR 38</i> (194)	P6 <sub>3</sub> /mmc	0.9031	0.9031	0.8928	0.219	-0.78	[20] a
				0.9051	0.9051	0.8853			

<sup>a</sup> Notre travail (GGA)

Par l'approximation des gradients généralisés (GGA) nous avons calculé les enthalpies de formation des quarts composé existant dans le système Zn-Th.

Exemple de calcul de l'énergie du composé Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> (approximation GGA).

$$\Delta E(\text{Th}_2\text{Zn}_{17}) = E(\text{Th}_2\text{Zn}_{17}) - \left( \frac{2}{19}E(\text{Th}) + \frac{17}{19}E(\text{Zn}) \right) \quad (\text{III-6})$$

$$\Delta E(\text{Th}_2\text{Zn}_{17}) = (-75.231074 + \left( \frac{4}{4}(-29.318725) + \frac{34}{2}(-2.2162747) \right)) / 38 = -0.2167283974$$

eV/atome

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{Th}_2\text{Zn}_{17}) &= -0.2167283974 * 1.6 * 10^{-19} * 6.023 * 10^{23} = -20885 \text{ J/mole} \\ &= -20.885 \text{ kJ/mole} \end{aligned}$$

Le tableau III-12 montre les enthalpies de formation des composés intermétalliques du système Zn-Th, déterminées par l'approximation GGA.

**Tableau III-12: Enthalpies de formation des composés définis calculés par les deux approximations GGA et LDA en eV/atome et en kJ/mole.**

Phase	$\Delta H$ (eV/atome)	$\Delta_f H$ (kJ/mole)
<b>Th<sub>2</sub>Zn</b>	-0.1427602	-13.757
<b>ThZn<sub>2</sub></b>	-0.2736268167	-26.368
<b>ThZn<sub>4</sub></b>	-0.27966277	-26.9502
<b>Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub></b>	-0.2167283974	-20.885

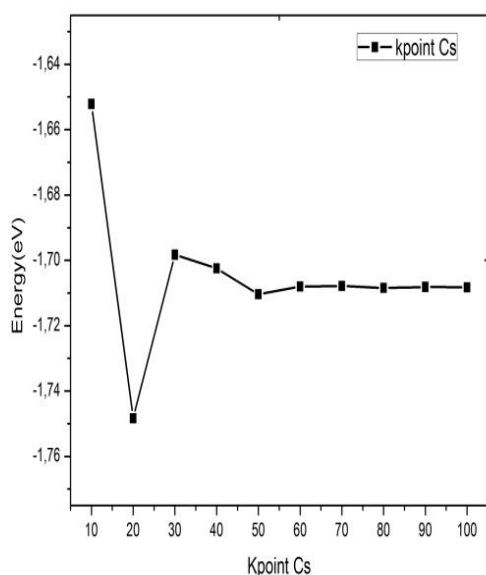
Notre description du système Th-Zn a été effectuée par la méthode ab-initio en se basant sur les données expérimentales.

Les paramètres de maille expérimentaux et calculés du système Zn-Th sont résumés dans le tableau III-11, les résultats sont en bon accord avec une différence d'erreur 1.8%.

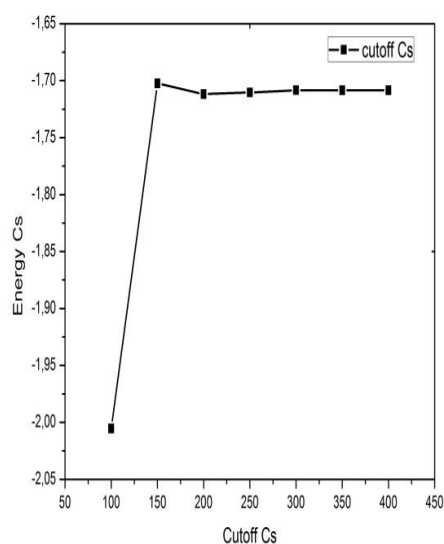
## II.6. Système Cs-Te

### III.6.1. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur Cs dans l'approximation GGA.

Les figures III.24 et III.25 présentent la convergence du K-point et de l'énergie cut-off respectivement en fonction de l'énergie de l'élément Cs. Nous avons choisi de continuer les calculs en utilisant 60 points et une énergie de coupure de 350 eV.



**Figure III.24: Etude de convergence pour le métal pur Cs. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points**

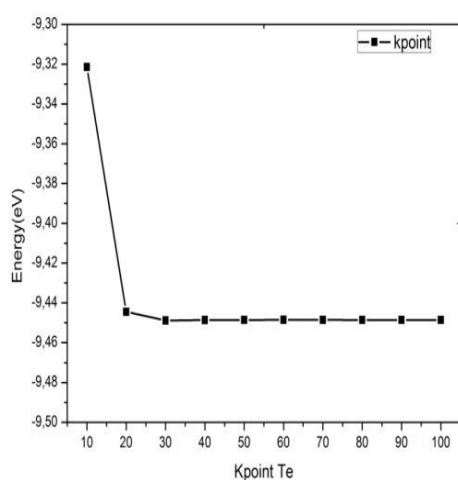


**Figure III.25: Etude de convergence pour l'élément Cs. La variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de cut-off**

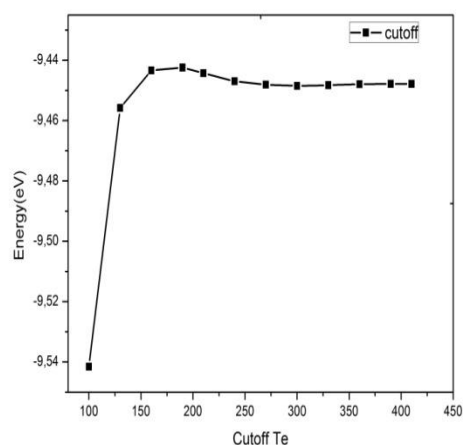
### III.6.2. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur Te dans l'approximation GGA.

Les figures III.26 et III.27 présentent la convergence du K-point et de l'énergie cut-off respectivement en fonction de l'énergie d'élément Te.

D'après la figure III.26, la valeur de l'énergie du système ne connaît pas une grande variation après la valeur à 70 points, donc cette valeur sera prise comme valeur optimale. La figure III.27 montre clairement que au de-là de 300 eV la variation de l'énergie du système n'est pas trop significative on choisi  $E_{\text{cut}} = 300$  eV pour les calculs de l'énergie.



**Figure III.26: Etude de convergence pour le métal pur Te. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points**



**Figure III.27: Etude de convergence pour l'élément Te. La variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de cut-off.**

**Tableau III-13: Les valeurs du K-point et cut-off choisi pour calculer les énergies des composés définis du système Cs-Te.**

	GGA	
	K-point	Cut-off
Cs	60	350
Te	70	300
Pour les composés $Cs_xTe_y$	70	350

Les structures cristallines et les paramètres de mailles calculées comparées aux données expérimentales sont rapportés dans le tableau III-14.

**Tableau III-14: Les structures cristallines du système Cs-Te.**

Phase	Comp- osition Te	Symbole Pearson prototype	Groupe d'espace	Paramètres de maille (nm)			Erreur %			Réf- erences
				a( $\alpha$ )	b( $\beta$ )	c( $\gamma$ )	a	b	c	
<b>Cs</b>	~0	<i>cI</i> (229)	$Im\bar{3}m$	0.606	0.606	0.606				[3]
				0.614	0.614	0.614	1.32			<b>a</b>
<b>Te</b>	~1	<i>hP3</i> (152)	$P3_121$	0.444	0.444	0.592				[21]
				0.450	0.450	0.596	-1.33		-0.67	<b>a</b>
<b>Cs<sub>2</sub>Te</b>	0.33	<i>oP12</i> (62)	$Pnma$	0.91	1.149	0.587				[22]
				0.955	1.163	0.590	4.9	1.2	0.51	<b>a</b>
<b>Cs<sub>5</sub>Te<sub>3</sub></b>	0.375		$C2/m$	2.111	0.665	1.507				[23]
				2.137	0.7155	1.51	1.23	6.7	0.25	<b>a</b>
<b>CsTe</b>	0.50	<i>oP8</i> (55)	$Pbam$	1.163	0.613	0.496				[23]
				1.183	0.629	0.508	1.7	2.6	2.4	<b>a</b>
<b>Cs<sub>2</sub>Te<sub>3</sub></b>	0.60	<i>oS20</i> (36)	$Cmc2_1$	0.869	1.208	0.869				[24]
				0.862	1.254	0.873	-0.8	3.8		<b>a</b>
<b>Cs<sub>2</sub>Te<sub>5</sub></b>	0.714	<i>oS28</i> (63)	$Cmcm$	0.937	1.228	1.014				[25]
				0.967	1.233	1.033	3.2	0.4	1.8	<b>a</b>
<b>CsTe<sub>4</sub></b>	0.8	<i>mP20</i> (14)	$P12_1/c1$	0.785	0.728	1.415				[26]
				<b>90°</b>	<b>93.83°</b>	<b>90°</b>				
				0.816	0.735	1.425	3.9	0.96	0.7	<b>a</b>
				<b>90°</b>	<b>93.77°</b>	<b>90°</b>				

<sup>a</sup>Notre travail (GGA)

Le système Cs-Te contient six composés définis illustrés comme suit: Cs<sub>2</sub>Te, CsTe, Cs<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> et CsTe<sub>4</sub>. A base du code de calcul VASP (Vienna ab-initio package Simulation) et par l'approximation des gradients généralisés (GGA) nous avons réalisé des calculs des enthalpies de formation de ce système.

Exemple de calcul de l'énergie du composé CsTe<sub>4</sub> (approximation GGA).

$$\Delta E(CsTe_4) = E(CsTe_4) - \left(\frac{1}{5}E(Cs) + \frac{4}{5}E(Te)\right) \quad (III-5)$$

$$\Delta E(CsTe_4) = (-61.682631 + \left(\frac{4}{5}(-1.7038435) + \frac{16}{5}(-9.44849)\right))/20 = -0.3941498667$$

eV/atome

$$\Delta E(CsTe_4) = -0.3941498667 * 1.6 * 10^{-19} * 6.023 * 10^{23} = -37983 \text{ J/mole}$$

$$= -37.983 \text{ kJ/mole}$$

Le tableau III-15 montre les enthalpies de formation des composés intermétalliques du



système Cs-Te, déterminées par l'approximation GGA en eV/atome et kJ/mole.

**Tableau III-15: Enthalpies de formation des composés définis calculés par les deux approximations GGA et LDA en eV/atome et en kJ/mole.**

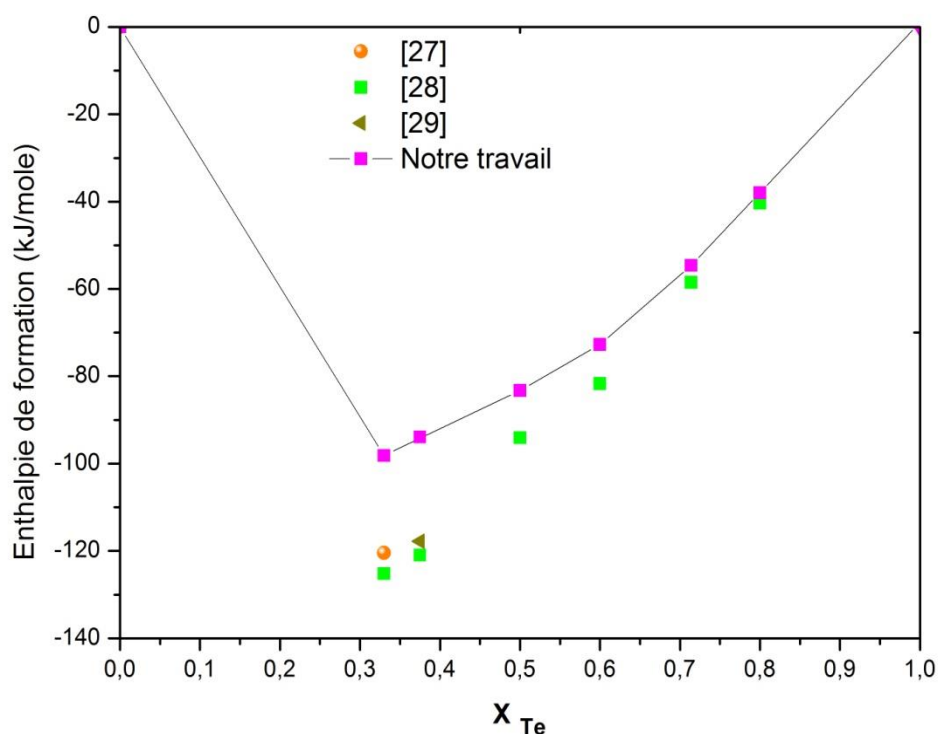
Phase	GGA	
	$\Delta H$ (eV/atome)	$\Delta H$ (kJ/mole)
<b>Cs<sub>2</sub>Te</b>	-1.0184535278	-98.145
<b>Cs<sub>5</sub>Te<sub>3</sub></b>	-0.9745054	-93.910
<b>CsTe</b>	-0.864265	-83.286
<b>Cs<sub>2</sub>Te<sub>3</sub></b>	-0.754673	-72.725
<b>Cs<sub>2</sub>Te<sub>5</sub></b>	-0.566761667	-54.617
<b>CsTe<sub>4</sub></b>	-0.3941498667	-37.983

Le tableau III-16 montre les enthalpies de formation des composés intermétalliques, déterminées par la méthode ab-initio, comparées aux données expérimentales et de l'optimisation du Thi et al. [27].

**Tableau III-16: Les enthalpies standards de formation des composés intermétalliques du système Cs-Te.**

Phase	$\Delta_f H$ (kJ/mole)	Méthode	Références
<b>Cs<sub>2</sub>Te</b>	-120.46±10.5	Expérimentale (calorimétrie)	[27]
	-125.207	Calculé (CALPHAD)	[28]
	-98.145	Calculé (Ab-initio)	Notre travail (GGA)
<b>Cs<sub>5</sub>Te<sub>3</sub></b>	-117.77±1	Expérimentale (calorimétrie)	[29]
	-120.946	Calculé (CALPHAD)	[28]
	-93.91	Calculé (Ab-initio)	Notre travail (GGA)
<b>CsTe</b>	-94.069	Calculé (CALPHAD)	[28]
	-83.286	Calculé (Ab-initio)	Notre travail (GGA)
<b>Cs<sub>2</sub>Te<sub>3</sub></b>	-81.706	Calculé (CALPHAD)	[28]
	-72.725	Calculé (Ab-initio)	Notre travail (GGA)
<b>Cs<sub>2</sub>Te<sub>5</sub></b>	-58.522	Calculé (CALPHAD)	[28]
	-54.617	Calculé (Ab-initio)	Notre travail (GGA)
<b>CsTe<sub>4</sub></b>	-40.3518	Calculé (CALPHAD)	[28]
	-37.983	Calculé (Ab-initio)	Notre travail (GGA)

La figure III.28 représente les enthalpies de formation calculées à 0 K en fonction de la fraction molaire de Tellure, comparées aux données de la littérature.



**Figure III.28: Enthalpies de formation des différents composés du système Cs-Te**

Les paramètres du réseau du système Cs-Te, obtenus par les calculs ab-initio, sont rapportés dans le tableau III-14, les paramètres du réseau calculés sont plus au moins en bon accord avec les données expérimentales.

Les enthalpies de formation des composés intermétalliques, déterminées par l'approximation GGA en eV/atome et en kJ/mole sont illustrés dans le tableau III-15.

Les enthalpies de formation des composés intermétalliques calculés par la méthode ab-initio et comparés aux données expérimentales sont présentées dans le tableau III-16 et la figure III.28. Les résultats obtenus par les calculs du premier principe s'accordent avec les données expérimentales.

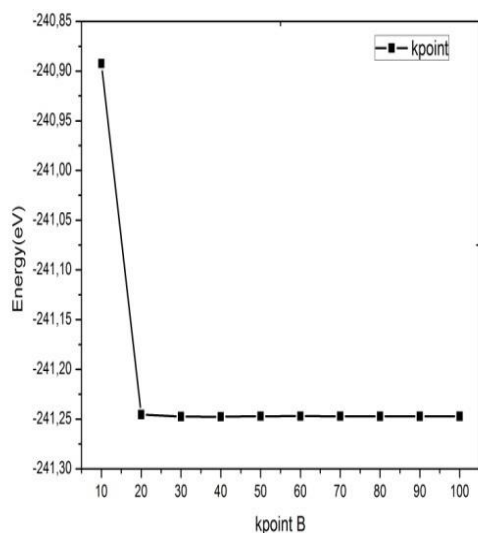
### III.7. Système B-Th

#### III.7.1. Test de convergence du K-point et du cut-off pour l'élément pur B dans l'approximation GGA.

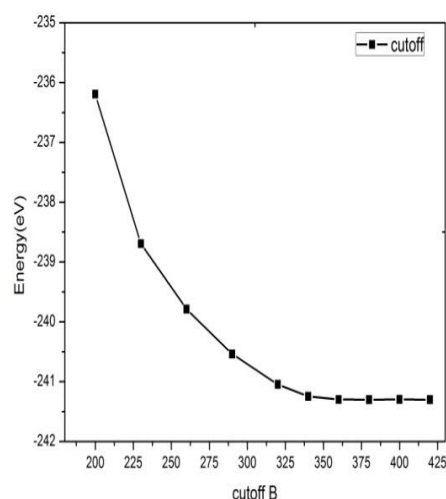
Les figures III.29 et III.30 présentent la convergence du K-point et de l'énergie cut-off respectivement en fonction de l'énergie d'élément B.

D'après la figure III.29, la valeur de l'énergie du système ne connaît pas une grande variation après la valeur 80 points donc cette valeur sera prise comme valeur optimale.

La figure III.30 montre clairement que au de-là de 400 eV la variation de l'énergie du système n'est pas trop significative mais le temps de calcul augmente donc il suffit de choisir  $E_{\text{cut}} = 400$  eV pour les calculs de l'énergie.



**Figure III.29: Etude de convergence pour le métal pur B. La variation de l'énergie totale en fonction des nombres des K-points**



**Figure III.30: étude de convergence pour l'élément B. La variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de cut-off.**

**Tableau III-17: Les valeurs du K-point et cut-off choisis pour calculer les énergies des composés définis du système B-Th.**

	GGA	
	K-point	Cut-off
B	80	400
Th	70	380
Pour les composés $B_xTh_y$	80	400

**Tableau III-18: les propriétés cristallographiques et les paramètres de maille des éléments purs et les composés définis existant dans le système B-Th.**

Phase	Symbole Pearson prototype	Groupe D'espace	Paramètres de maille (nm)			Erreur %		Références
			a	b	c	a	c	
<b>B</b>	<i>hR 36</i> (166)	$R\bar{3}m h$	0.491	0.491	1.258			[30]
			0.489	0.489	1.254	-0.75	1.82	<sup>a</sup>
<b><math>\alpha</math>Th</b>	<i>cF4(225)</i>	$Fm\bar{3}m$	0.509	0.509	0.509			[16]
			0.505	0.505	0.505	-0.69		<sup>a</sup>
<b>B<sub>66</sub>Th</b>	<i>cF1936</i> (226)	$Fm\bar{3}c$	2.351	2.351	2.351			[31]
<b>B<sub>6</sub>Th</b>	<i>cP7</i> (221)	$Pm\bar{3}m$	0.4093	0.4093	0.4093			[32]
			0.4111	0.4111	0.4111	0.43		<sup>a</sup>
<b>B<sub>4</sub>Th</b>	<i>tP20</i> (127)	$P4/mbm$	0.7256	0.7256	0.4111			[32]
			0.726	0.726	0.4124	0.05	0.29	<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Notre travail (GGA)

D'après l'ouvrage de Massalski [33] le système contient trois composés définis B<sub>66</sub>Th, B<sub>6</sub>Th et B<sub>4</sub>Th. Dans notre travail et par l'approximation des gradients généralisés (GGA) nous avons calculé seulement les enthalpies de formation des deux composés et le troisième composé B<sub>66</sub>Th comporte un grand nombre d'atomes 1936.

Exemple de calcul de l'énergie du composé B<sub>4</sub>Th (approximation GGA).

$$\Delta E(B_4Th) = E(B_4Th) - \left(\frac{4}{5}E(B) + \frac{1}{5}E(Th)\right) \quad (\text{III-7})$$

$$\Delta E(B_4Th) = (-148.6959 + \left(\frac{16}{36}(-241.33483) + \frac{4}{4}(-29.318725)\right))/20 = -0.605865278$$

eV/atome

$$\Delta E(B_4Th) = -0.605865278 * 1.6 * 10^{-19} * 6.023 * 10^{23} = -58385 \text{ J/mole} = -58.385 \text{ kJ/mole}$$

Les enthalpies de formations calculées par la méthode ab-initio sont rassemblées dans le tableau III-19.

**Tableau III-19 Enthalpies de formation des composés définis calculés par les deux approximations GGA et LDA en eV/atome et en kJ/mole.**

Phase	$\Delta H$ (eV/atome)	$\Delta_f H$ (kJ/mole)
<b>B<sub>66</sub>Th</b>	---	---
<b>B<sub>6</sub>Th</b>	-0.47855	-46.117
<b>B<sub>4</sub>Th</b>	-0.605865278	-58.385

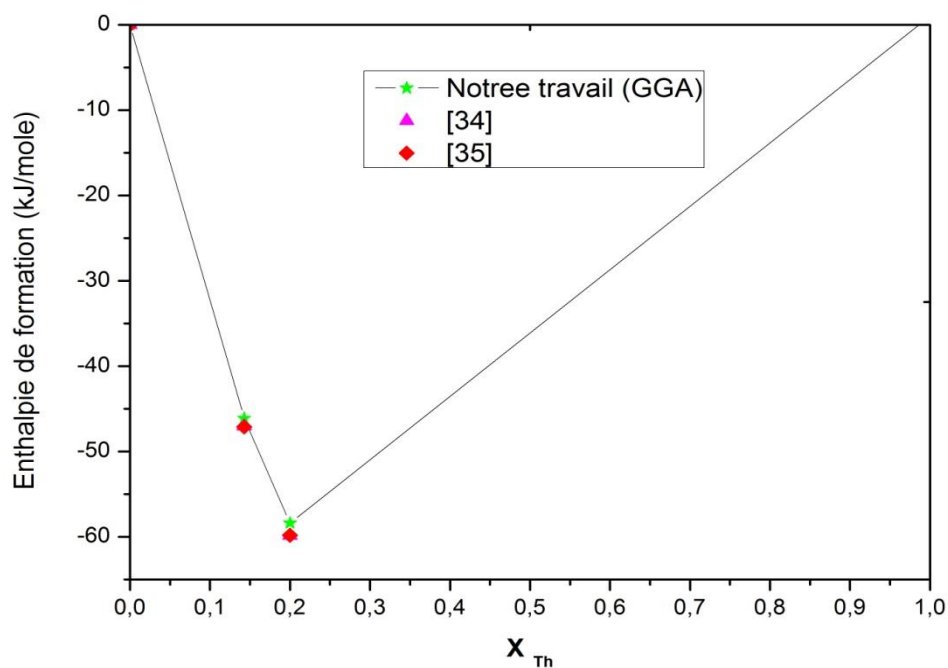
Les enthalpies de formations calculées par la méthode ab-initio sont rassemblées dans le tableau III-20.

**Tableau III-20: les enthalpies de formation des composés intermétalliques calculées par la méthode ab-initio comparée avec les bases de données.**

Phase	$\Delta_f H$ (kJ/mole)	Méthode	Références
<b>B<sub>66</sub>Th</b>	---	---	---
<b>B<sub>6</sub>Th</b>	-46.117	Calculé	Notre travail <sup>a</sup>
	-47.027	Calculé	[34]
	-47.123	Calculé	[35]
<b>B<sub>4</sub>Th</b>	-58.385	Calculé	Notre travail <sup>a</sup>
	-59.843	Calculé	[34]
	-59.843	Calculé	[35]

<sup>a</sup> GGA

Les enthalpies de formation des composés intermétalliques calculées par la méthode ab-initio sont illustrées dans la figure III.31.



**Figure III.31: Enthalpies de formation des composées intermétalliques calculées par la méthode ab-initio.**

Les calculs des paramètres de maille pour les deux composés  $B_6Th$  et  $B_4Th$  sont illustrés dans le tableau III-18, les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales. Sur le tableau III-20 nous présentons les calculs des enthalpies de formation des différents composés sauf le composé  $B_{66}Th$  qui contient un grand nombre d'atome (1936).

Les enthalpies de formation obtenus par l'approximation GGA comparés aux valeurs des bases de données sont illustrés dans la figure III.31 s'accordent avec les autres calculs des bases de données Open Quantum Materials Data base (OQMD) [34] et Materials Project [35].

# Références

## Références

1. W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 1965. **A 140**. p1133-1138.
2. R. Robinson, A. Purwanto, M. Kohgi and PC. Canfield, Crystallography and magnetism of the heavy-fermion compound YbBiPt. *Physical Review B*, 1994. **50** (13): p. 9595.
3. C. Barrett. X-ray study of the alkali metals at low temperatures. *Journal Acta Crystallographica*, 1956. **9** (8): p. 671-677.
4. F. Emmerling, N. Langin, D. Petri and M.Kroeker. Alkalimetallbismutide ABi und ABi<sub>2</sub> (A= K, Rb, Cs) Synthesen, Kristallstrukturen, EigenschaftenZ anorg. allgemeine Chemie, 2004. **630** (1): p.171-178.
5. F. Gascoin and SC.Sevov. Synthesis and Characterization of the “Metallic Salts” A<sub>5</sub>Pn<sub>4</sub> (A= K, Rb, Cs and Pn= As, Sb, Bi) with Isolated Zigzag Tetramers of Pn<sub>4</sub> and an Extra Delocalized Electron. *Inorganic chemistry*, 2001. **40** (20): p. 5177-5181.
6. F. Gascoin and SC. Sevov. Synthesis and Characterization of A<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> (A= K, Rb, Cs) with Isolated Diatomic Dianion of Bismuth, [Bi<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> and an Extra Delocalized Electron. *Journal of the American Chemical Society*, 2000. **122** (41): p. 10251-10252.
7. K. Chuntonov. Polymorphic Transformation of Rb<sub>3</sub>Bi. *Kristallografiya*. 1977. **22** (3): p. 641-642.
8. G. Gnutzmann, F. Dorn and W. Klemm. A<sub>3</sub>B and AB<sub>2</sub> Compounds of the Heavy Alkali Metals with Elements of Group V. *Journal Anorg. Allg Chem.* 1961. **309**: p. 210-225.
9. F. Dziri, Y. Djaballah, E. Belbacha and A. Belgacem Bouzida. Thermodynamic reassessment of the Bi-Rb system supported by ab-initio calculations. 2022. **43** (3): p. 382-392.
10. H. Kerber, H.J. Deiseroth and R. Walther. *Z. Kristallogr.* 1998: p. 213-473.
11. D. Sands, D. Woods and W. Ramsey. The crystal structure of β-K<sub>3</sub>Bi. *Acta Crystallographica*. 1963. **16** (4): p. 316.
12. R. Berliner, JD. Jorgensen and J Trivisonno. Pressure effects on the martensitic transformation in metallic sodium. *Physical Review B*, 1991. **43** (5): p. 4524.
13. E. Zintl and W. Dullenkopf. Metals and alloys. III. Polyantimonides, polybismuthides and their transformation into alloys. *Journal Phys Chem.* 1932. **16**: p. 183-194.
14. G. Brauer and E. Zintl. Metals and Alloys. 23. Constitution of Phosphides, Arsenides, Antimonides and Bismuthides of Li, Na and K. *Journal. Phys. Chem.(Leipzig) Abt. B*, 1937. **37** (5/6): p. 307-1314.
15. D. Sun, H. Enoki, F. Gingl and E. Akiba. New approach for synthesizing Mg-based alloys. *Journal of alloys and compounds*, 1999. **285** (1-2): p. 279-283.
16. H. Luo, and J.G. Huber. Superconductivity in Th-Zr alloys. *Journal of the Less Common Metals*, 1979. **65** (1): p. 13-17.
17. E. Havinga, H. Damsma and P. Hokkeling. Compounds and pseudo-binary alloys with the CuAl<sub>2</sub>(C16)-type structure I preparation and X-ray results. *Journal of the Less Common Metals*. 1972. **27** (2): p. 169-186.
18. A. Brown. MX<sub>2</sub> compounds of thorium and the polymorphism of thorium disilicide. *Journal Acta Crystallographica*. 1961. **14** (8): p. 860-865.
19. P. Chiotti and K. Gill. Phase diagram and thermodynamic properties of the



- thorium-zinc system. *Journal Trans. Met. Soc. AIME*, 1961. **221** (IS-174).
20. A. Iandelli and A. Palenzona. Zinc-rich phases of the rare-earth-zinc alloys. *Journal of the Less Common Metals*, 1967. **12** (5): p. 333-343.
  21. Y. Ohmasa, I. Yamamoto, M Yao and H Endo. Structure and Electronic Properties of Te-Se Mixtures under High Pressure. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1995. **64** (12): p. 4766-4789.
  22. I. Schewe-Miller and P. Böttcher. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1991. **196** (1-4): p. 137-151.
  23. R.De. Boer and E. Cordfunke. On the Caesium-rich part of the Cs-Te phase diagram. *Journal of alloys and compounds*, 1995. **228** (1): p. 75-78.
  24. K. Chuntunov and AN.Orlov. Synthesis of chalcogenides with the composition  $A2IB3vi$  and crystal-structure of  $Rb2Te3$  and  $Cs2Te3$ . *Inorganic Materials*, 1982. **18** (7): p. 941-943.
  25. P. Bøuttcher and U. Kretschmann. Darstellung und kristallstruktur von dicaesiumpentatellurid,  $Cs2Te5$ . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1982. **491** (1): p. 39-46.
  26. P. Böttcher and U. Kretschmann. Darstellung und kristallstruktur von  $CsTe4$ . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1985. **523** (4): p. 145-152.
  27. E. Cordfunke and W. Ouweltjes. Standard enthalpies of formation of tellurium compounds II.  $Cs2Te$ . *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1987. **19** (4): p. 377-379.
  28. TNP. Thi, JC. Dumas, V.Bouineau, N. Dupin, C.Guéneau , S.Gossé , P.Benigni and Ph.Maugis. Thermodynamic assessment of the Cs–Te binary system. *J.Calphad*, 2015. **48**: p. 1-12.
  29. R.De. Boer and E. Cordfunke. Thermodynamic properties of  $Cs5Te3$ . *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1997. **29** (5): p. 603-608.
  30. G. Will and B. Kiefer. Electron Deformation Density in Rhombohedral  $\alpha$ -Boron. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2001. **627** (9): p. 2100-2104.
  31. K. Schwetz, P. Ettmayer, R. Kieffer and A. Lipp. Hectoboride phases of lanthanides and actinides. *hectoboride phases of lanthanides and actinides*, 1972, technische hochschule, vienna. elektroschmelzwerk gmbh, kempten, ger.
  32. T. Konrad, W. Jeitschko and ME. Danebrock. Preparation, properties and crystal structures of the thorium chromium borides  $ThCrB4$  and  $ThCr2B6$ ; structure refinements of  $CeCr2B6$ ,  $ThB4$  and  $ThB6$ . *Journal of alloys and compounds*, 1996. **234** (1): p. 56-61.
  33. T.B. Massalski and H. Okomato. *binary alloys phase diagrams*. 1990. **1**.
  34. S. Kirklin, JE. Saal, B. Meredig and A. Thompson, the open quantum materials database (oqmd):assessing the accuracy of dft formation energies. *npj Computational Materials*, 2015. **1** (1): p. 1-15.
  35. G. Ceder and K. Persson. *The materials project: a materials genome approach*, 2010.

## **Chapitre IV**

**Modélisation thermodynamique des systèmes binaires Bi-(Rb, K, Na) et Zn-Th par la méthode CALPHAD.**

## Introduction

Le but de la modélisation thermodynamiques d'un système consiste à ajuster les paramètres des enthalpies libres des différentes phases du système visé par l'étude afin de reproduire les données expérimentales et calculées.

### IV.1.Système Bi-Rb

La modélisation thermodynamique du système Bi-Rb a été effectuée deux fois et ne prend pas en considération l'existence du composé BiRb

Liu et al. [1], ont optimisé le diagramme de phases par le modèle de liquide associé. Une année après Cao et al. [2], ont utilisé le modèle quasi-chimique modifié (MQM) pour étudier la phase liquide.

#### IV.1.1.L'optimisation thermodynamique du système Bi-Rb

Dans notre travail nous avons procédé à une ré-optimisation du diagramme de phases et prouvé l'existence du composé défini BiRb.

L'optimisation a permis le calcul des données thermodynamiques des différentes phases du système après avoir utilisé les enthalpies de formations des composés définis, que nous avons calculées par des méthodes ab-initio, les points expérimentaux  $X(T)$  du diagramme de phases de Petric et al. [3] et les données des corps purs de la SGTE [4] qui sont les principales données introduites.

Les résultats de l'optimisation des grandeurs thermodynamiques des différentes phases du système Bi-Rb sont illustrés dans le tableau IV-1. L'optimisation de la phase liquide est menée en utilisant le modèle du liquide associé. Ces résultats nous ont permis de calculer le diagramme de phases présenté dans la figure IV.1. Le même diagramme établi est présenté. Sur la figure IV.2 avec les résultats de la littérature.

Bien que nous ayons introduit les données expérimentales de Petric et al. [3] le diagramme de phases établi concorde bien avec les données de Gnutzmann et Klemm [5] que les autres données expérimentales, sauf dans la partie riche en Rb où le liquidus calculé est en bon accord avec les données de Petric et al. [3]. Selon les résultats de cette optimisation, le composé BiRb est thermodynamiquement stable avec une fusion congruente à 645,74 K comme cela a été confirmé expérimentalement par Stankus et al. [6]. La température de fusion du composé BiRb calculée à 645,74 K est très proche de celle mesurée par Stankus et al. [6].

**Tableau IV-1: Les paramètres thermodynamiques optimisés du système Bi-Rb.**

Phases	Paramètres optimisé
Liquide (Bi, BiRb, BiRb <sub>3</sub> , Rb)	${}^0G_{BiRb}^{Liq} = {}^0G_{Bi}^{Liq} + {}^0G_{Rb}^{Liq} - 75457 + 12.54T$ ${}^0G_{BiRb_3}^{Liq} = {}^0G_{Bi}^{Liq} + 3{}^0G_{Rb}^{Liq} - 131290 + 20.53T$ ${}^0G_{Bi,Rb}^{Liq} = -35000 + 8T$ ${}^0G_{Bi,BiRb}^{Liq} = -17011 + 9.89T$ ${}^0G_{Bi,BiRb_3}^{Liq} = -151233 + 123.25T$ ${}^1G_{Bi,BiRb_3}^{Liq} = -47709$ ${}^0G_{BiRb,BiRb_3}^{Liq} = -34764 + 39.32T$ ${}^1G_{BiRb,BiRb_3}^{Liq} = -8857$ ${}^2G_{BiRb,BiRb_3}^{Liq} = -3389$ ${}^0G_{BiRb_3,Rb}^{Liq} = +37872 - 34.86T$ ${}^1G_{BiRb_3,Rb}^{Liq} = -1744$
Bi <sub>2</sub> Rb	$\Delta G_f^{Bi_2Rb} = -95752 - 1.36T + 2GHSEBBI + GHSEBBI$
BiRb	$\Delta G_f^{BiRb} = -71951 - 0.79T + GHSEBBI + GHSEBBI$
Bi <sub>4</sub> Rb <sub>5</sub>	$\Delta G_f^{Bi_4Rb_5} = -330937 - 3.59T + 4GHSEBBI + 5GHSEBBI$
Bi <sub>2</sub> Rb <sub>3</sub>	$\Delta G_f^{Bi_2Rb_3} = -182995 - 3.77T + 2GHSEBBI + 3GHSEBBI$
αBiRb <sub>3</sub>	$\Delta G_f^{\alpha-BiRb_3} = -138988 + 5.60T + GHSEBBI + 3GHSEBBI$
βBiRb <sub>3</sub>	$\Delta G_f^{\beta-BiRb_3} = -138488 + 4.61T + GHSEBBI + 3GHSEBBI$

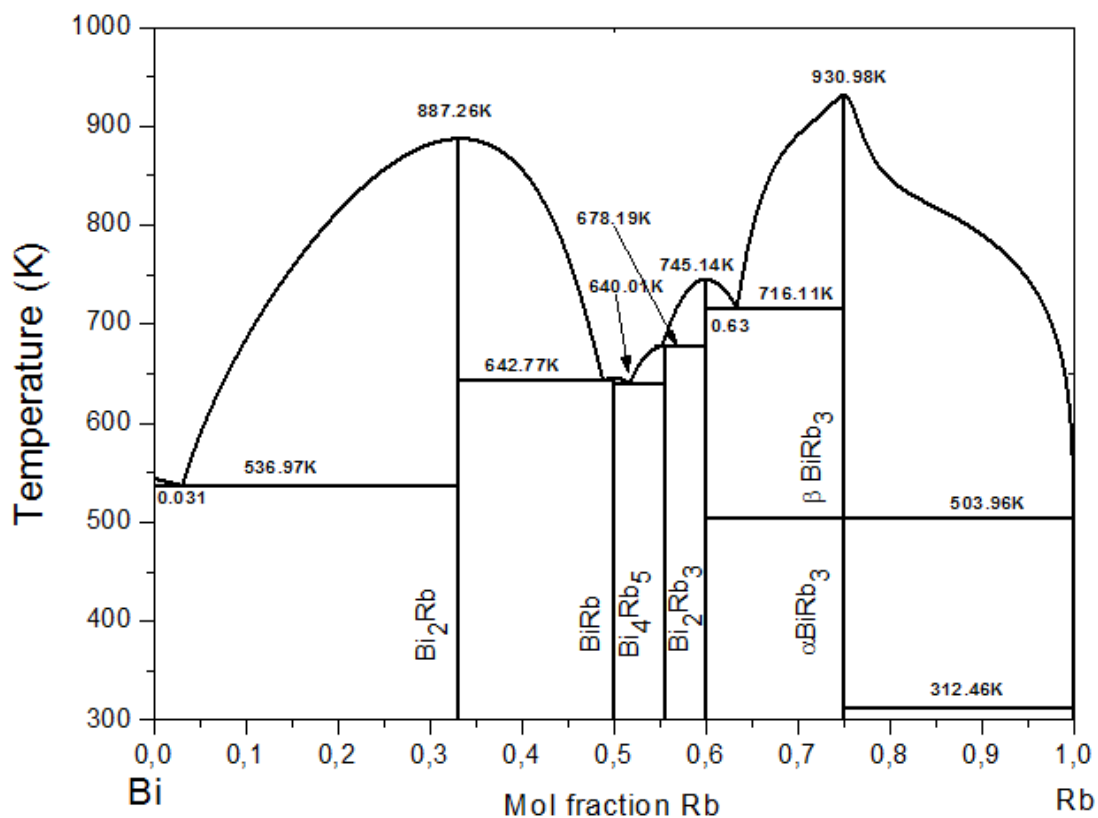


Figure IV.1: Diagramme de phases calculé du système Bi-Rb [7].

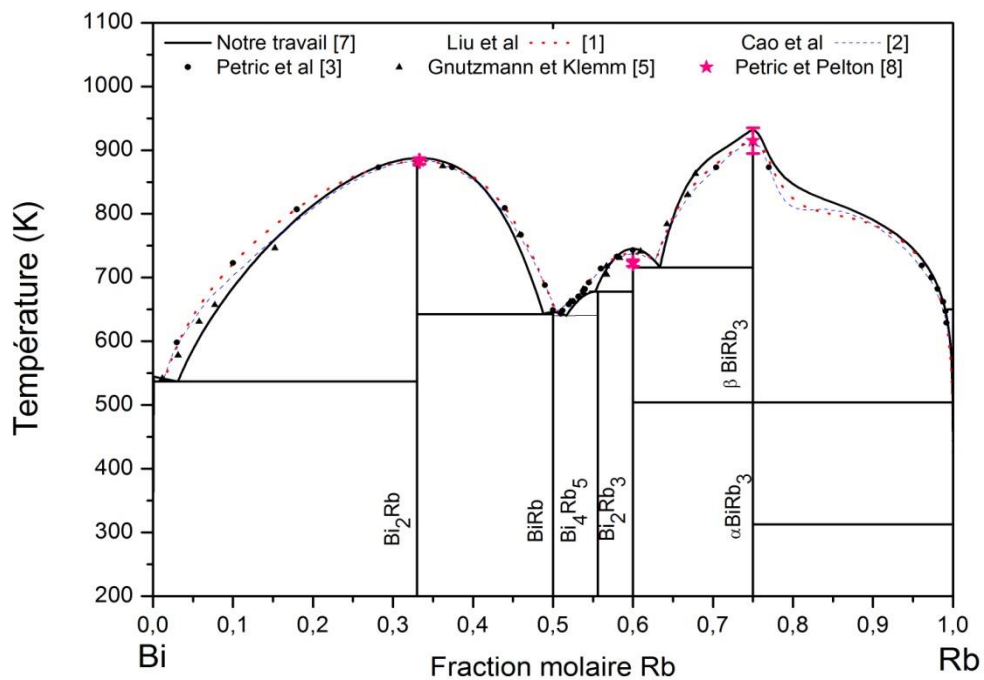


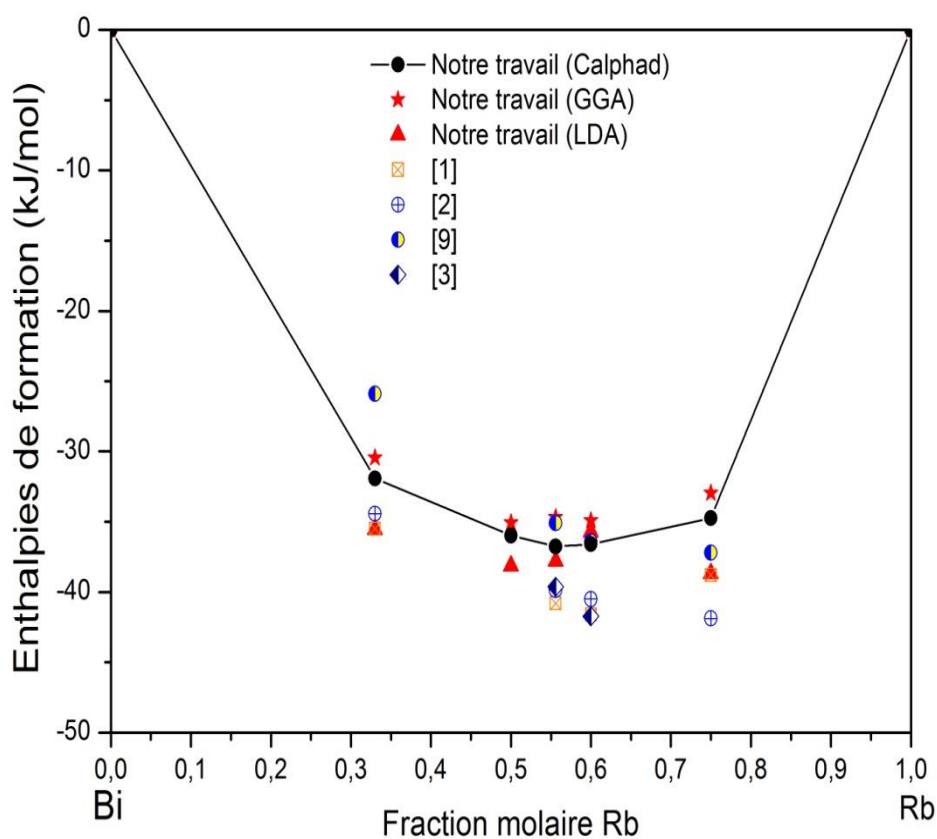
Figure IV.2: Comparaison entre le diagramme de phases Bi-Rb calculé et expérimental.

Les grandeurs thermodynamiques (enthalpies et entropies) de tous les composés définis obtenues et comparés à celles de la littérature sont présentées dans le tableau IV-2 et les enthalpies sont illustrées également sur la figure IV.4.

**Tableau IV-2: Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées des enthalpies de formation et des entropies des différents composés intermétalliques du système Bi-Rb [7].**

Composé	$\Delta_f H$ (kJ/mole)	$\Delta_f S$ (J/K.mole)	Méthodes	Références
<b>Bi<sub>2</sub>Rb</b>	-25.9±2	-2.9±5	Pression de vapeur	[9]
	-35.5	-3.5	Calphad (liquide associé)	[1]
	-34.433	-1.883	Calphad (MQM)	[2]
	-31.917	+0.455	Calphad (liquide associé)	Notre travail
	-30.434		GGA	Notre travail
	-35.533		LDA	Notre travail
<b>BiRb</b>	-35.975	+0.396	Calphad (liquide associé)	Notre travail
	-35.056		GGA	Notre travail
	-38.131		LDA	Notre travail
<b>Bi<sub>4</sub>Rb<sub>5</sub></b>	-35.1±2	-9.2±5.4	Pression de vapeur	[9]
	-39.618	+12.97	EMF	[3]
	-40.8	-4.8	Calphad (liquide associé)	[1]
	-39.866	-3.522	Calphad (MQM)	[2]
	-36.770	+0.399	Calphad (liquide associé)	Notre travail
	-34.693		GGA	Notre travail
	-37.776		LDA	Notre travail
<b>Bi<sub>2</sub>Rb<sub>3</sub></b>	-36.4±2	-10.0±5.4	Pression de vapeur	[9]
	-41.735	+12.42	EMF	[3]
	-41.6	-5.6	Calphad (liquide associé)	[1]
	-40.5	-3.88	Calphad (MQM)	[2]
	-36.598	+0.754	Calphad(liquide associé)	Notre travail
	-34.913		GGA	Notre travail
	-35.709		LDA	Notre travail
<b>αBiRb<sub>3</sub></b>	-37.2±2	-9.6±5.9	Pression de vapeur	[9]
	-38.793	-6.5	Calphad (liquide associé)	[1]

	-41.875	-10.175	Calphad (MQM)	[2]
	-34.746	-1.400	Calphad (liquide associé)	Notre travail
	-32.963		GGA	Notre travail
	-38.661		LDA	Notre travail
<b><math>\beta\text{BiRb}_3</math></b>	-38.610	-5.9	Calphad(liquide associé)	[1]
	-34.621	-1.152	Calphad (liquide associé)	Notre travail
	-30.218		GGA	Notre travail
	-38.272		LDA	Notre travail



**Figure IV.3: Enthalpies de formation calculées des phases du système Bi-Rb comparées aux données de la littérature.**

Les différentes températures des transformations invariantes expérimentales et calculées de ce système sont données dans le tableau IV-3.

**Tableau IV-3: Les données des équilibres invariants calculées et comparées aux résultats de la littérature.**

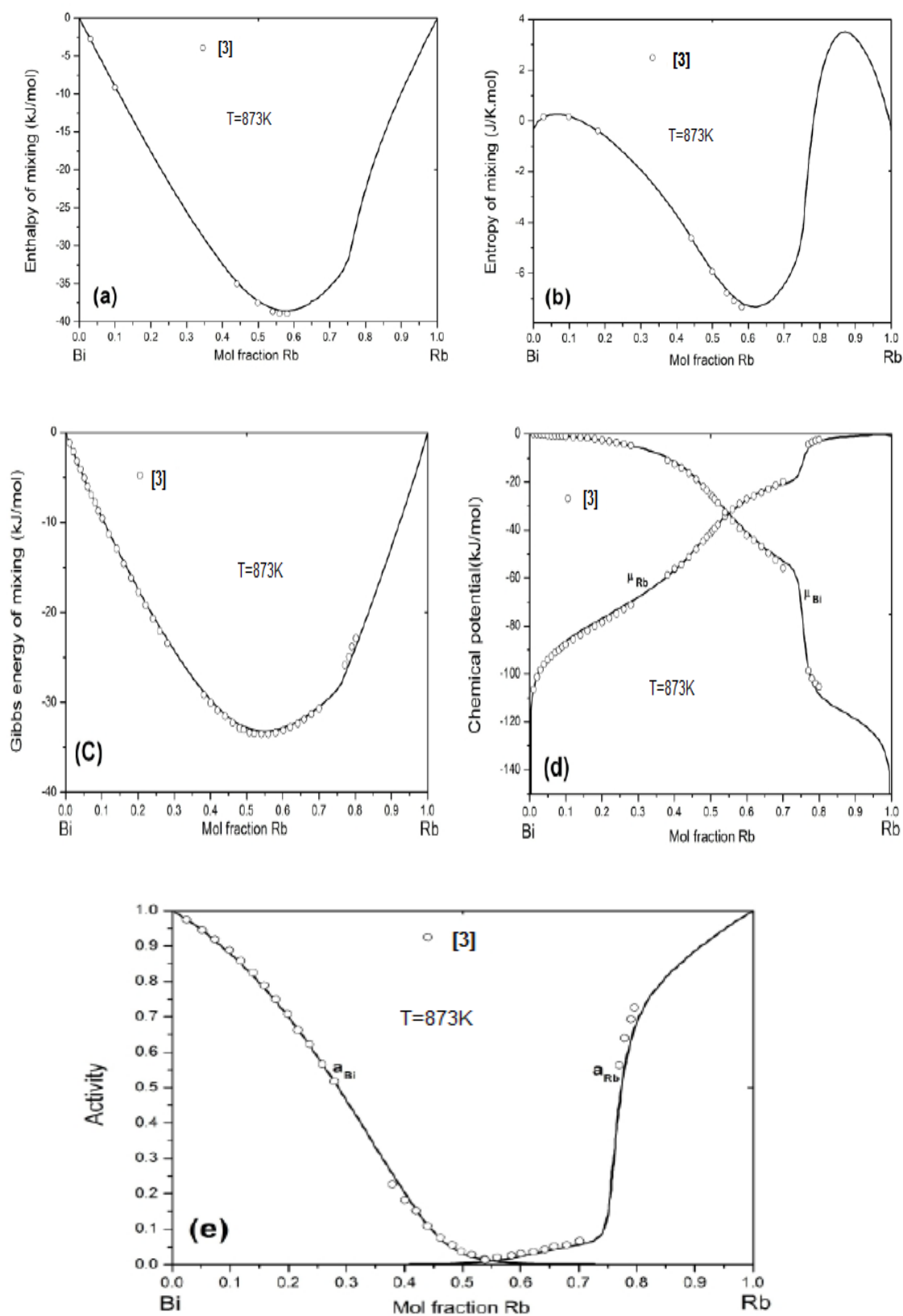
Réaction	Type de réaction	T(K)	X <sub>liq</sub> at.% Rb	Méthode	Références.
<b>Liq↔Bi+Bi<sub>2</sub>Rb</b>	Eutectique	≈513	---	Expérimentale	[10]
		541	---	Expérimentale	[5]
		541±2	1.60	Évalué	[8]
		541.04	1.52	Calculé	[1]
		541.02	1.32	Calculé	[2]
		536.97	3.12	Calculé	Notre travail <sup>a</sup>
<b>Liq↔Bi<sub>2</sub>Rb</b>	Congruente	≈933	33.33	Expérimentale	[10]
		878	33.33	Expérimentale	[5]
		886	33.33	Expérimentale	[3]
		883±5	33.33	Évalué	[8]
		883	33.33	Calculé	[1]
		885	33.33	Calculé	[2]
		887.26	33.33	Calculé	Notre travail <sup>a</sup>
<b>Liq+ Bi<sub>2</sub>Rb↔BiRb</b>	Peritectique	649	---	Évalué	[8]
<b>Liq↔Bi<sub>2</sub>Rb+BiRb</b>	Eutectique	642.77	48.82	Calculé	Notre travail <sup>a</sup>
<b>Liq↔BiRb</b>	Congruente	645.5±1.5	50.00	Expérimentale	[6]
		645.74	50.00	Calculé	Notre travail <sup>a</sup>
<b>Liq↔BiRb+Bi<sub>4</sub>Rb<sub>5</sub></b>	Eutectique	631	---	Expérimentale	[5]
<b>Liq↔BiRb+Bi<sub>4</sub>Rb<sub>5</sub></b>	Eutectique	643	---	Expérimentale	[3]
		643±5	51.00	Évalué	[8]
		640.01	51.66	Calculé	Notre travail <sup>a</sup>
<b>Liq+Bi<sub>2</sub>Rb<sub>3</sub>↔Bi<sub>4</sub>Rb<sub>5</sub></b>	Peritectique	673	---	Expérimentale	[5]
		676	---	Expérimentale	[3]
		676±5	53.80	Évalué	[8]
		676.01	53.53	Calculé	[1]
		678.50	53.80	Calculé	[2]
		678.19	55.28	Calculé	Notre travail <sup>a</sup>
<b>Liq↔Bi<sub>2</sub>Rb<sub>3</sub></b>	Congruente	738±5	60.00	Évalué	[8]
		743	60.00	Expérimentale	[3]



		738	60.00	Calculé	[1]
		738	60.00	Calculé	[2]
		745.14	60.00	Calculé	Notre travail <sup>a</sup>
<b>Liq ↔ Bi<sub>2</sub>Rb<sub>3</sub> + βBiRb<sub>3</sub></b>	Eutectique	≈723	---	Expérimentale	[10]
		728	---	Expérimentale	[5]
		728	62.9	Calculé	[1]
		725.8	62.7	Calculé	[2]
		716.11	63.37	Calculé	Notre travail <sup>a</sup>
<b>Liq ↔ βBiRb<sub>3</sub></b>	Congruente	≈913	75.00	Expérimentale	[10]
		915	75.00	Expérimentale	[5]
		915±20	75.00	Évalué	[8]
		915	75.00	Calculé	[1]
		916.1	75.00	Calculé	[2]
		930.98	75.00	Calculé	Notre travail <sup>a</sup>
<b>βBiRb<sub>3</sub> ↔ α BiRb<sub>3</sub></b>	Polymorphe	506	75.00	Expérimentale	[5]
		503±4	75.00	Expérimentale	[11]
		503	75.00	Calculé	[1]
		503.4	75.00	Calculé	[2]
		503.95	75.00	Calculé	Notre travail <sup>a</sup>
<b>Liq ↔ αBiRb<sub>3</sub> + (Rb)</b>	Eutectique	≈311	~100	Expérimentale	[5]
		312.6	~100	Expérimentale	[3]
		312.48	~100	Évalué	[8]
		312.46	~100	Calculé	[1]
		313	~100	Calculé	[2]
		312.46	~100	Calculé	Notre travail <sup>a</sup>

<sup>a</sup>CALPHAD [7]

L'optimisation thermodynamiques des propriétés de la phase liquide à la température 873 K sont illustrés dans la figure IV.4.



**Figure IV.4: Optimisation thermodynamiques des propriétés de la phase liquide à 873 K, comparé avec les données expérimentale [3]. (a) L'enthalpie (b) L'entropies (c) L'énergies de Gibbs (d) Le Potentiel chimique (e) L'activité.**

## IV.2. Système Bi-K

Bien que le système Bi-K a été optimisé par Niu et al. [12] en utilisant le modèle de liquide associé (Bi, BiK, BiK<sub>3</sub>, K), en 2014 le système Bi-K a été ré-optimisé par Cao et al. [2] en utilisant le modèle MQM pour déterminer la phase liquide. Une année après Gierlotka [13] ré-optimisé le système pour la troisième fois en utilisant le modèle du liquide associé (Bi, BiK<sub>3</sub>, K).

### IV.2.1. L'optimisation thermodynamique du système Bi-K

Jusqu'ici aucun auteur n'a procédé à des calculs ab-initio des enthalpies de formation des composés définis qui constituent des données importantes de ce système, ce qui nous a poussé à le ré-optimiser après le calcul de ces grandeurs en utilisant la DFT.

Nous avons donc optimisé les paramètres thermodynamiques du système par l'approche CALPHAD et le modèle de liquide associé (Bi, BiK<sub>3</sub>, K) pour la phase liquide. Dans le tableau IV-4 nous rassemblons les résultats de l'optimisation de toutes phases du système Bi-K et le diagramme établi est illustré sur la figure IV.5 et comparé avec les résultats de la littérature sur le IV.6 figure IV.5. Le tableau IV-5 rassemble les grandeurs thermodynamiques des composés définis du système Bi-K obtenus lors de cette optimisation et comparées aux résultats de la littérature. La figure IV.7 montre une comparaison entre nos valeurs d'enthalpies de formation des composés définis et aux données de la littérature ainsi à nos valeurs calculées par DFT. Le tableau IV.6 résume les réactions invariantes obtenues pour ce système et comparées avec celles de la littérature.

Nous avons représenté la courbe de l'enthalpie du liquide obtenue à 873K sur la figure IV.8(a) que nous avons comparée avec celles de la littérature et sur la figure IV.8(b) l'enthalpie libre de Gibbs du liquide à 873K comparé à celles obtenue par différents auteurs. Nos résultats sont relativement en bon accord avec les résultats de la littérature.

**Tableau IV-4: Les paramètres optimisés du système Bi-K.**

Phases du système	Les paramètres Thermodynamiques.
Bi-K La formule de la phase liquide (Bi, BiK <sub>3</sub> , K)	${}^0G_{\text{BiK}_3}^{\text{Liq}} = {}^0G_{\text{Bi}}^{\text{Liq}} + {}^0G_{\text{K}}^{\text{Liq}} - 119869 + 14.7T$ ${}^0G_{\text{Bi,K}}^{\text{Liq}} = -44400 + 8T$ ${}^0G_{\text{Bi,BiK}_3}^{\text{Liq}} = -118000 + 10T$ ${}^1G_{\text{Bi,BiK}_3}^{\text{Liq}} = -35140 + 5T$ ${}^2G_{\text{Bi,BiK}_3}^{\text{Liq}} = +12500 - 7.00T$

	${}^0G_{\text{BiK}_3,\text{K}}^{\text{Liq}} = +1100 - 29T$ ${}^1G_{\text{BiK}_3,\text{K}}^{\text{Liq}} = -6000$
$\text{Bi}_2\text{K}$ $\text{Bi}_4\text{K}_5$ $\text{Bi}_2\text{K}_3$ $\alpha\text{BiK}_3$ $\beta\text{BiK}_3$	$\Delta G_f^{\text{Bi}_2\text{K}} = -102453 + 11T + 2GH_{\text{SERBI}} + GH_{\text{SERK}}$ $\Delta G_f^{\text{Bi}_4\text{K}_5} = -349699 + 22.9T + 4GH_{\text{SERBI}} + 5GH_{\text{SERK}}$ $\Delta G_f^{\text{Bi}_2\text{K}_3} = -199000 + 14.3T + 2GH_{\text{SERBI}} + 3GH_{\text{SERK}}$ $\Delta G_f^{\alpha\text{BiK}_3} = -169888 + 34.6T + GH_{\text{SERBI}} + 3GH_{\text{SERK}}$ $\Delta G_f^{\beta\text{BiK}_3} = -167568 + 30.4T + GH_{\text{SERBI}} + 3GH_{\text{SERK}}$

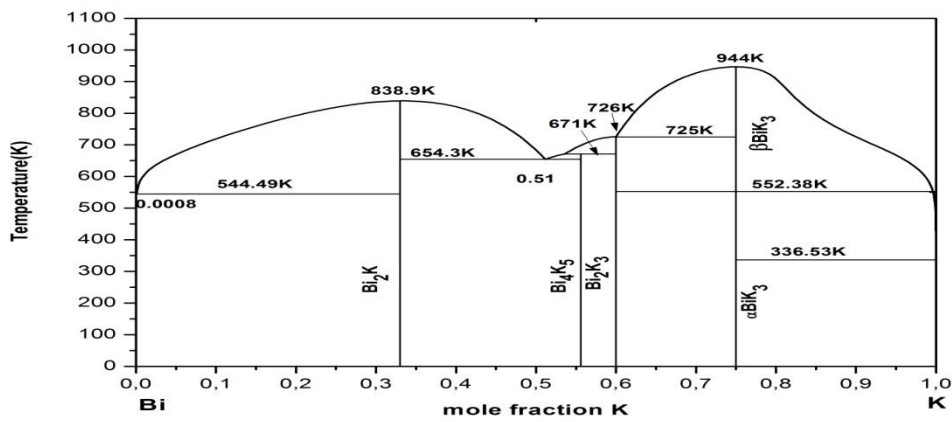


Figure IV.5: Diagramme de phases calculé du système Bi-K.

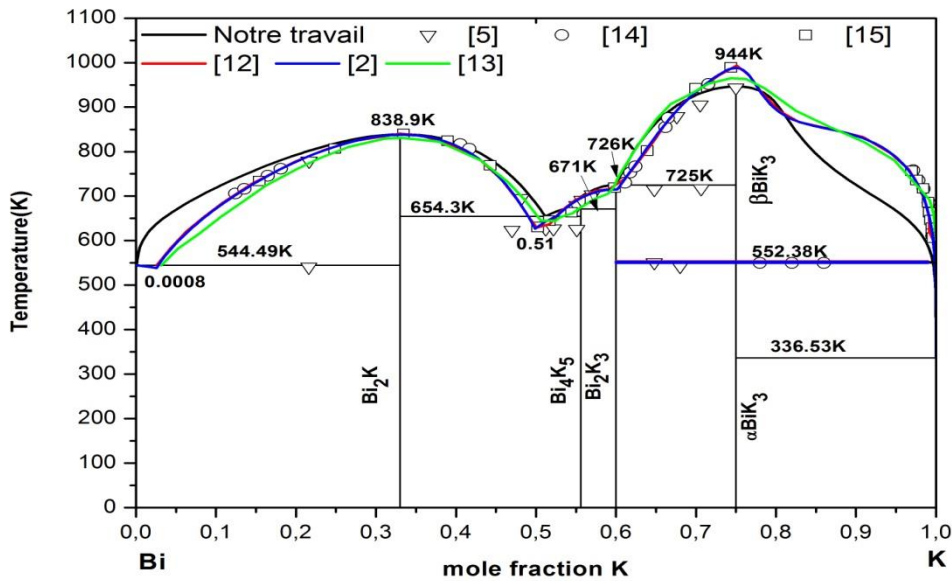


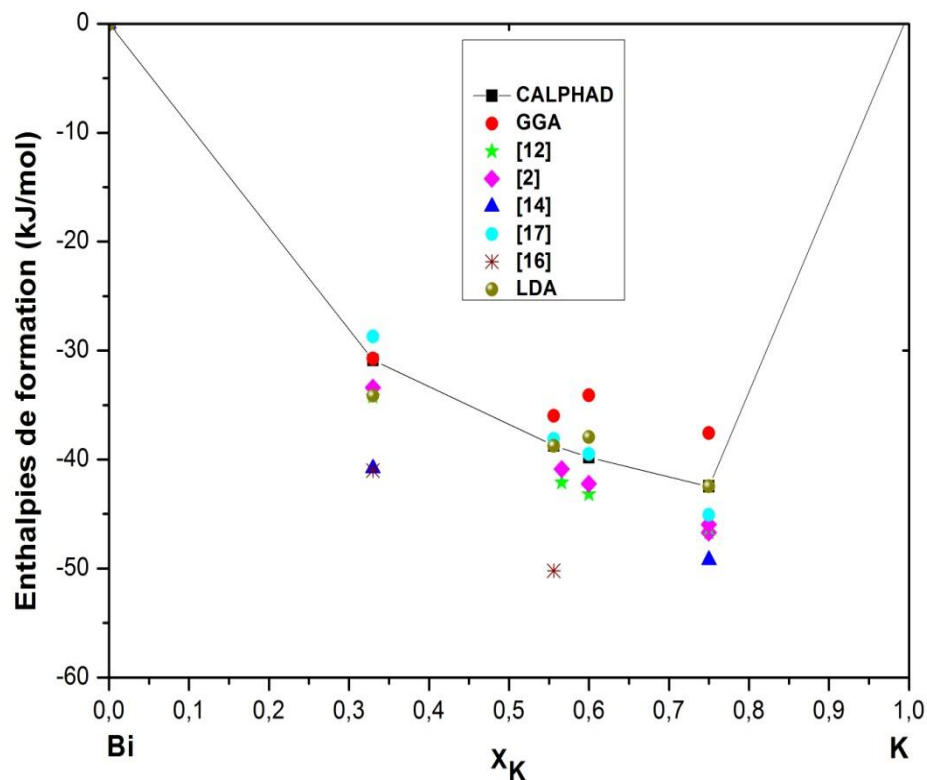
Figure IV.6: Comparaison entre le diagramme de phases Bi-K calculés et expérimental.

**Tableau IV-5: Les enthalpies de formation des composés intermétalliques du système Bi-K.**

Phase	$\Delta_f H$ (kJ/mole)	$\Delta_f S$ (J/K.mole)	Méthodes	Références
Bi <sub>2</sub> K	-41.0 ± 4.2	-17.2 ± 4.2	Pression de vapeur	[16]
	-28.7 ± 2.2	-3.4 ± 6.3	Pression de vapeur	[17]
	-40.8	-16.9	EMF	[14]
	-34.211	-2.9	Calphad (liquide associé)	[12]
	-42.5	-19	Calphad (liquide associé)	[12]
	-33.394	-57.56	Calphad (MQM)	[2]
	-30.865	+3.66	Calphad (liquide associé)	Notre travail
	-30.737		GGA	Notre travail
	-34.151		LDA	Notre travail
Bi <sub>4</sub> K <sub>5</sub>	-50.2 ± 12.6	-23.4 ± 6.3	Pression de vapeur	[16]
	-38.1 ± 2.2	-8.4 ± 5.0	Pression de vapeur	[17]
	-42.095	-6.1	Calphad (liquide associé)	[12]
	-48.4	-19.2	Calphad (liquide associé)	[12]
	-40.888	-57.111	Calphad (MQM)	[2]
	-38.855	+2.54	Calphad (liquide associé)	Notre travail
	-35.998		GGA	Notre travail
	-38.744		LDA	Notre travail
	Bi <sub>2</sub> K <sub>3</sub>	-39.5 ± 2.2	-8.4 ± 4.6	Pression de vapeur
-43.169		-6.52	Calphad (liquide associé)	[12]
-43.2		-6.52	Calphad (liquide associé)	[12]
-42.235		-56.667	Calphad (MQM)	[2]
-39.800		+2.86	Calphad (liquide associé)	Notre travail
-34.115			GGA	Notre travail
-37.949			LDA	Notre travail
$\alpha$ BiK <sub>3</sub>	-45.1 ± 2.1	-19.7 ± 3.8	Pression de vapeur	[17]
	-49.2	-19.9	EMF	[14]
	-46.712	-12	Calphad (liquide associé)	[12]
	-51.3	-22.4	Calphad (liquide associé)	[12]
	-46.712	+61.597	Calphad (MQM)	[2]
	-42.472	+8.65	Calphad (liquide associé)	Notre travail

	-37.556		GGA	Notre travail
	-42.472		LDA	Notre travail
$\beta\text{BiK}_3$	-46.297	+11.25	Calphad (liquide associé)	[12]
	-41.030	+63.285	Calphad (MQM)	[2]
	-41.892	+7.6	Calphad (liquide associé)	Notre travail
	-35,151		GGA	Notre travail
	-41.892		LDA	Notre travail

Les enthalpies de formation des différents composés obtenues par la méthode CALPHAD et celles calculées comparées aux résultats expérimentaux sont représentées dans la figure IV.7.



**Figure IV.7: Enthalpies de formation des phases intermétalliques existant dans le système Bi-K.**

Les réactions invariantes du système Bi-K sont récapitulées dans le tableau IV-6.

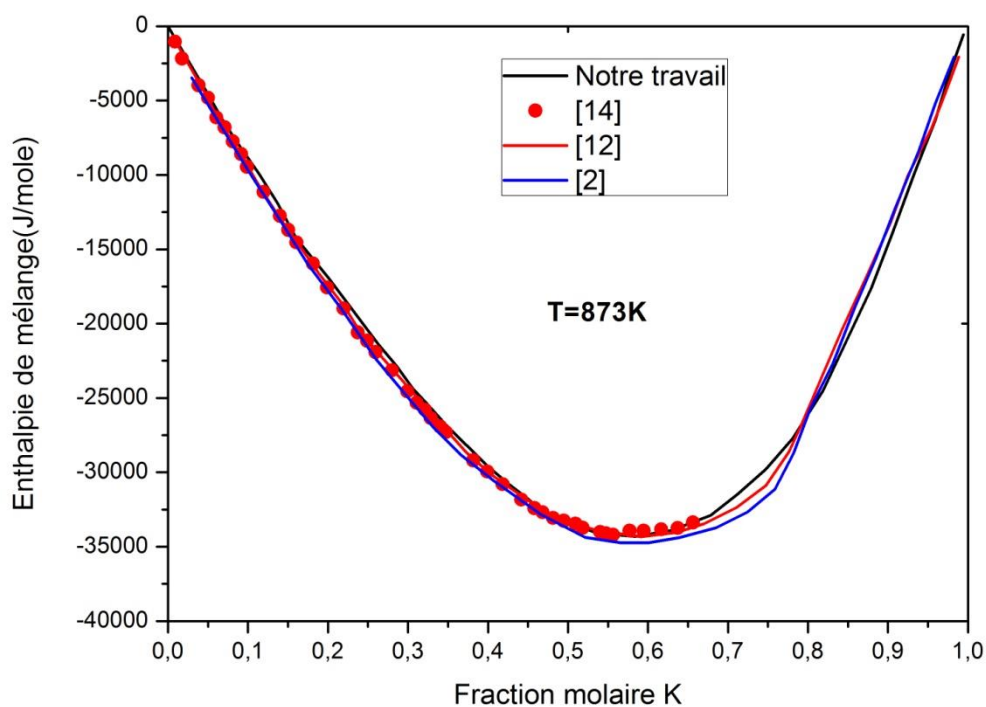
**Tableau IV-6: Les réactions invariantes du système Bi-K optimisées et calculées comparées aux valeurs expérimentales.**

Réaction	Type de Réaction	Méthode	T(K)	Compositions (at. K)			Références
Liq $\leftrightarrow$ Bi+Bi <sub>2</sub> K	Eutectique	Expérimentale	538	---	---	0.333	[5]
		Expérimentale	~538	0.025	0	0.333	[14]
		Évalué	538 $\pm$ 2	0.025	0	0.333	[15]
		Calculé	538.4	0.026	0	0.333	[12]
		Calculé	540	0.019	0	0.333	[2]
		Calculé	542	0.031	0	0.333	[13]
		Calculé	544.49	0.000845	0	0.333	Notre travail <sup>a</sup>
Liq $\leftrightarrow$ Bi <sub>2</sub> K	Congruente	Expérimentale	838		0.333		[5]
		Expérimentale	838		0.333		[14]
		Évalué	838 $\pm$ 10		0.333		[15]
		Calculé	838		0.333		[12]
		Calculé	841		0.333		[2]
		Calculé	827		0.333		[13]
		Calculé	838.9		0.333		Notre travail <sup>a</sup>
Liq $\leftrightarrow$ Bi <sub>2</sub> K <sub>3</sub> +Bi <sub>4</sub> K <sub>5</sub>	Eutectique	Expérimentale	627	---	0.333	0.556	[5]
		Expérimentale	627	---	0.333	0.556	[14]
		Évalué	627 $\pm$ 1	0.5	0.333	0.556	[15]
		Calculé	626.9	0.499	0.333	0.556	[12]
		Calculé	631	0.504	0.333	0.556	[2]
		Calculé	636	0.512	0.333	0.556	[13]
		Calculé	654.3	0.511	0.333	0.556	Notre travail <sup>a</sup>
Liq+ Bi <sub>2</sub> K <sub>3</sub> $\leftrightarrow$ Bi <sub>4</sub> K <sub>5</sub>	Peritectique	Expérimentale	654	---	0.556	0.6	[5]
		Expérimentale	654	---	0.556	0.6	[14]
		Évalué	654 $\pm$ 2	0.535	0.556	0.6	[15]
		Calculé	654.1	0.525	0.556	0.6	[12]
		Calculé	660	0.538	0.556	0.6	[2]
		Calculé	655	0.535	0.556	0.6	[13]
		Calculé	671.16	0.535	0.556	0.6	Notre travail <sup>a</sup>
Liq $\leftrightarrow$ Bi <sub>2</sub> K <sub>3</sub>	Congruente	Expérimentale	718 $\pm$ 5		0.6		[14]
		Évalué	718 $\pm$ 5		0.6		[15]
		Calculé	715.1		0.6		[12]
		Calculé	715		0.6		[2]

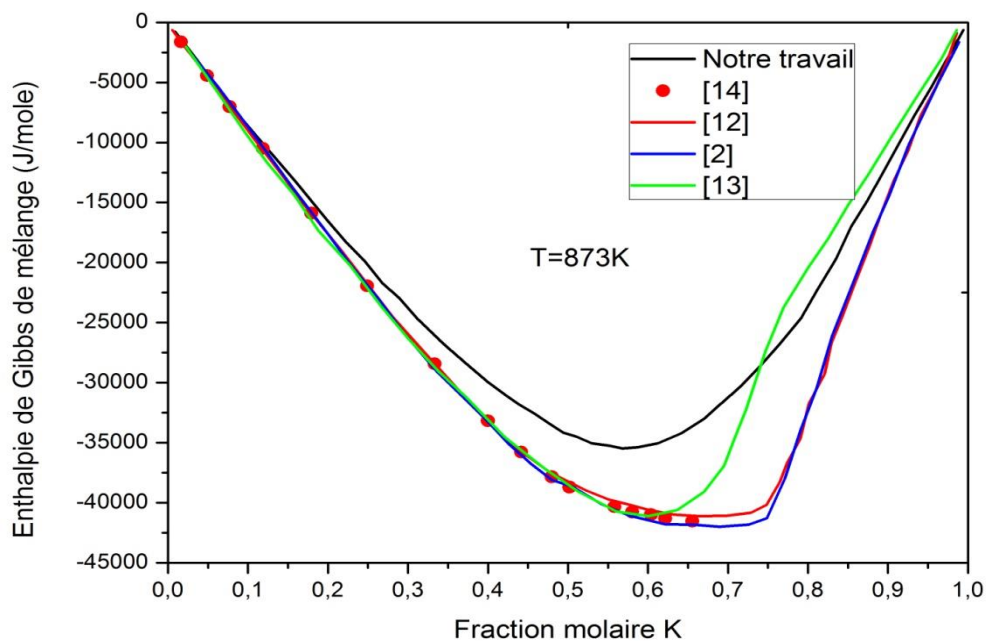
		Calculé	707		0.6		[13]
		Calculé	726		0.6		Notre travail <sup>a</sup>
Liq $\leftrightarrow$ Bi <sub>2</sub> K <sub>3</sub> +BiK <sub>3</sub>	Eutectique	Expérimentale	715	--	0.6	0.75	[5]
		Expérimentale	715	--	0.6	0.75	[14]
		Évalué	715 $\pm$ 2	0.605	0.6	0.75	[15]
		Calculé	715.1	0.602	0.6	0.75	[12]
		Calculé	715	0.603	0.6	0.75	[2]
		Calculé	707	0.59	0.6	0.75	[13]
		Calculé	725.47	0.600053	0.6	0.75	Notre travail <sup>a</sup>
Liq $\leftrightarrow$ BiK <sub>3</sub>	Congruente	Expérimentale	944		0.75		[5]
		Évalué	988 $\pm$ 25		0.75		[15]
		Calculé	988		0.75		[12]
		Calculé	991		0.75		[2]
		Calculé	965		0.75		[13]
		Calculé	944		0.75		Notre travail <sup>a</sup>
Liq $\leftrightarrow$ BiK <sub>3</sub> +(K)	Eutectique	Expérimentale	336	--	0.75	1	[5]
		Expérimentale	~336.7	--	0.75	1	[14]
		Évalué	336.71	~1	0.75	1	[15]
		Calculé	336.5	~1	0.75	1	[12]
		Calculé	335	~1	0.75	1	[2]
		Calculé	332	~1	0.75	1	[13]
		Calculé	336.53	~1	0.75	1	Notre travail <sup>a</sup>
$\alpha$ BiK <sub>3</sub> $\leftrightarrow$ $\beta$ BiK <sub>3</sub>	polymorphe	Expérimentale	553				[5]
		Évalué	553 $\pm$ 5				[15]
		Calculé	553				[12]
		Calculé	552				[2]
		Calculé	550				[13]
		Calculé	552.38				Notre travail <sup>a</sup>

<sup>a</sup> CALPHAD





(a)



(b)

**Figure IV.8: Comparaison entre l'énergie de Gibbs (a) et l'enthalpie (b) du liquide mesurée expérimentalement par Petric et al. [14] et celle calculée Niu et al. [12], Cao et al. [2], Gierlotka [13].**

### IV.3. Système Bi-Na

Ce système a été modélisé par deux auteurs. Liu et al. [18], l'ont optimisé par l'approche CALPHAD en utilisant le modèle du liquide associé pour la phase liquide. Une année après Cao et al. [2] ont ré-optimisé le système par le modèle quasi chimique modifié (MQM). Les résultats des grandeurs thermodynamiques et diagramme de phases obtenus par les deux auteurs sont presque identiques, donc le passage du modèle du liquide associé au modèle MQM pour la phase liquide n'a pas modifié grand chose. En plus les deux auteurs n'ont pas calculé les enthalpies de formation des deux composés définis.

Par conséquent nous avons décidé de ré-optimiser le système en décomposant l'enthalpie libre d'excès du liquide selon les polynômes de Redlich-Kister après avoir calculé les enthalpies de formation des deux composés définis par DFT.

#### IV.3.1. L'optimisation thermodynamique du système Bi-Na

Dans notre travail nous avons donc ré-optimisé, en utilisant le logiciel Batnabin [19,20], le diagramme par l'approche CALPHAD et le modèle de Redlich-Kister après avoir calculé les enthalpies de formation des deux composés définis BiNa et BiNa<sub>3</sub> du système.

Le tableau IV-7 représente les paramètres thermodynamiques optimisés correspondants à cette modélisation et aux différentes phases qui sont la phase liquide décomposé jusqu'à l'ordre 1 et les deux composés définis équiatomique BiNa et BiNa<sub>3</sub>.

**Tableau IV-7: Paramètres optimisés du système Bi-Na.**

Phase	Paramètres
Liquide	${}^0L^{liq} = -44816 - 62.546T$ ${}^1L^{liq} = 4816 + 2.546T$
BiNa	$G_{Bi:Na}^{BiNa} - 0.5G_{Na}^{SER} - 0.5G_{Bi}^{SER} = -30146 - 0.425T$
BiNa <sub>3</sub>	$G_{Bi:Na}^{BiNa_3} - 0.75G_{Na}^{SER} - 0.25G_{Bi}^{SER} = -36177 + 1.65T$

Le diagramme de phases optimisé est présenté sur la figure IV.9 et comparé aux résultats de la littérature sur la figure IV.10. Notre diagramme présente un liquidus légèrement supérieur en température aux deux de la littérature dans la région à 25% at. Na jusqu'à 85% at. Na. Dans le reste des compositions il est inférieur. Notre point eutectique se situe à 14% at. Na, et sont paliers isothermes à 460 K au lieu d'environ 490 K de la littérature. Les deux autres paliers s'accordent presque avec ceux de la littérature.

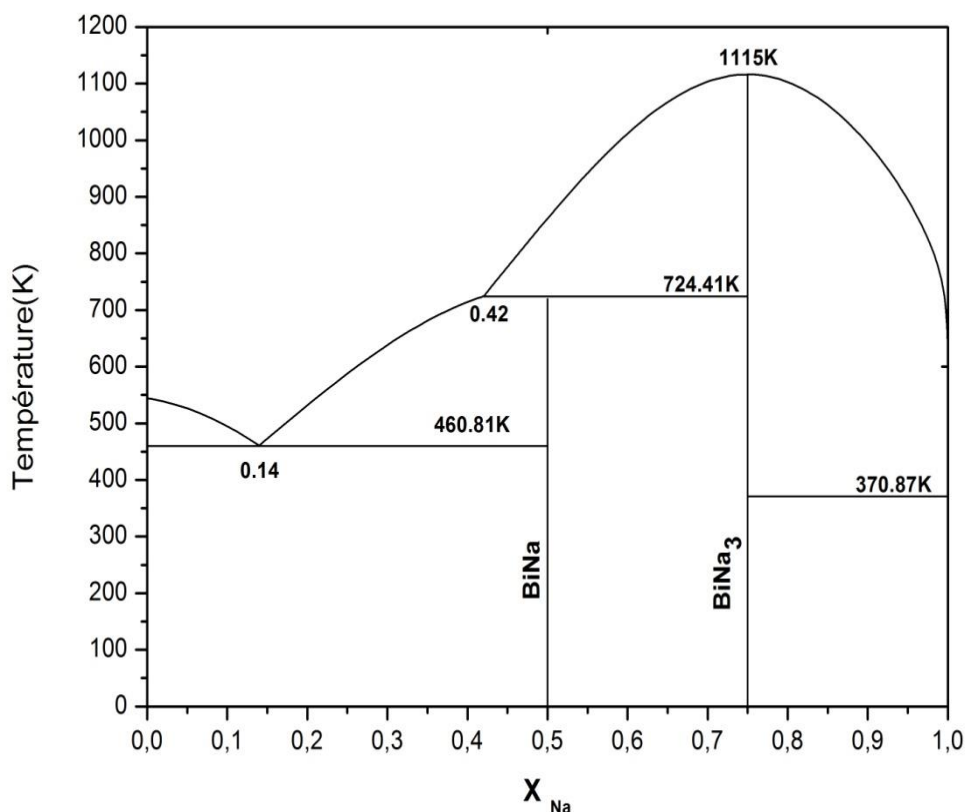
Le tableau IV-8 résume les grandeurs thermodynamiques obtenues pour les deux

composés comparé aux valeurs de la littérature.

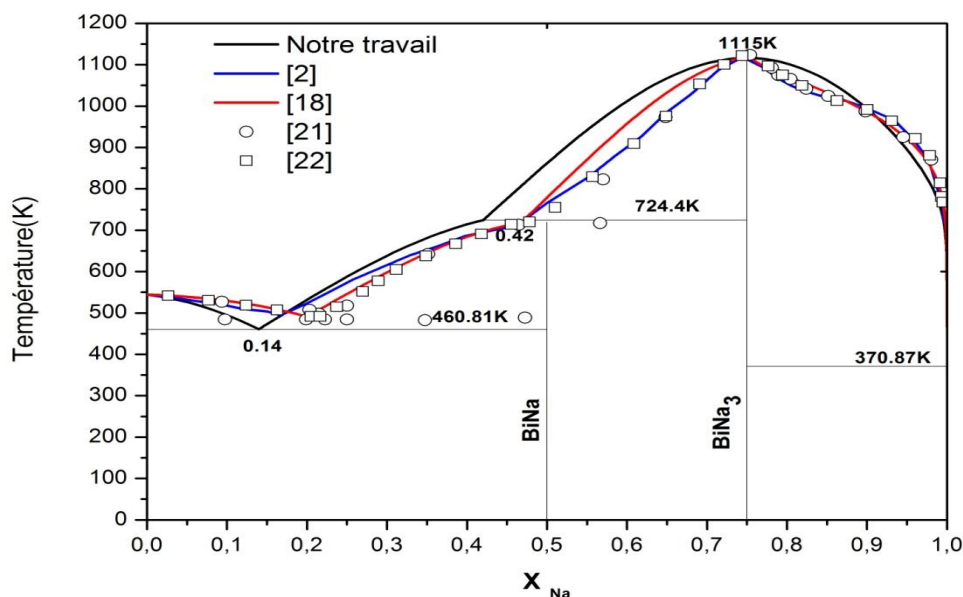
La figure IV.11 montre une comparaison entre nos valeurs d'enthalpies de formation des deux composés définis aux données de la littérature ainsi qu'à nos valeurs calculées par DFT. Le tableau IV-9 résume les réactions invariantes obtenues pour ce système et comparées avec celles de la littérature.

Nous avons représenté la courbe de l'enthalpie libre de Gibbs du liquide obtenue à 1000 K sur la figure IV.12(a) que nous avons comparée avec celles de la littérature et sur la figure IV.12(b) l'enthalpie du liquide à 1000 K comparé à celles obtenue par différents auteurs. Nos résultats sont relativement en bon accord avec les résultats de la littérature

On remarque que le composé  $\text{BiX}_3$  apparaît dans les trois systèmes binaires Bi-X (X=Rb, K et Na) avec, à chaque fois, une température de fusion congruente assez haute, une structure cristallographique hexagonale et une enthalpie de formation du composé de même ordre de grandeur ce qui constitue une règle à retenir pour les systèmes à base de Bismuth allié avec certain métaux alcalins.



**Figure IV.9: Diagramme de phases calculé du système Bi-Na.**



**Figure IV.10: Diagramme de phases Bi-Na calculé et comparé aux données de Johnson et Fischer [21], Sangster et Pelton [22], Liu et al. [18] et Cao et al. [2].**

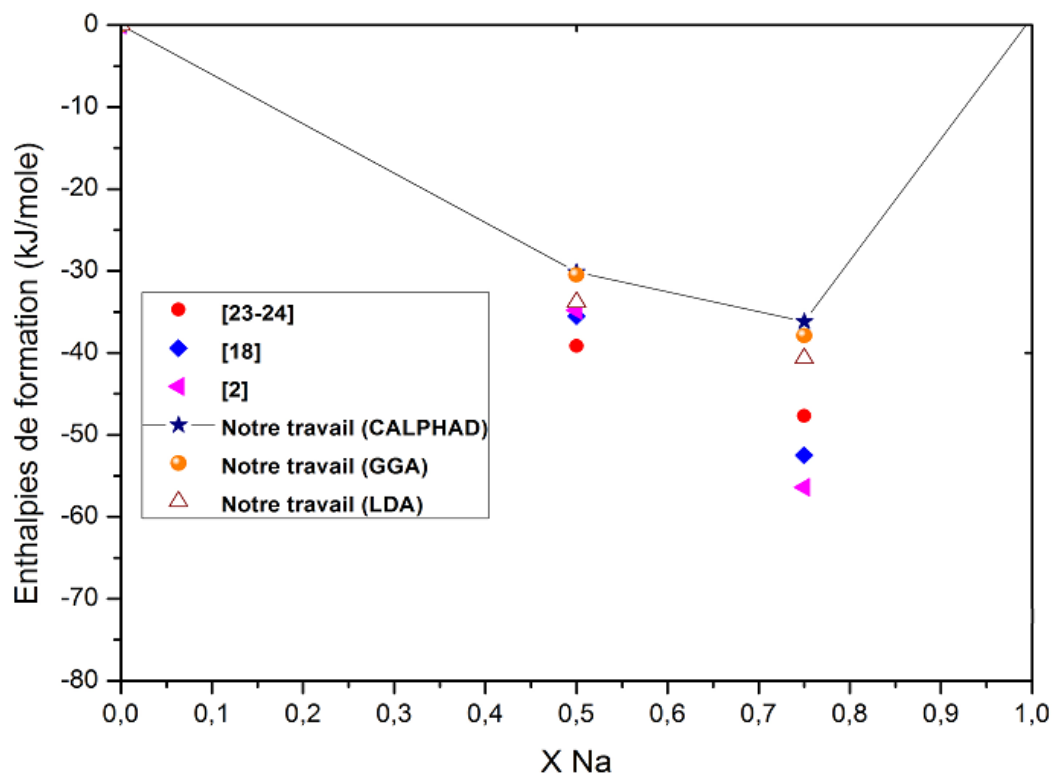
**Tableau IV-8: Les paramètres thermodynamiques du système Bi-Na comparés aux résultats expérimentaux et calculés.**

Phase	$\Delta_f H$ (kJ/mole)	$\Delta_f S$ (J/K.mole)	Méthode	Références
<b>BiNa</b>	-39.15	---	Expérimentale	[23- 24]
	-35.5	-0.79	Calculé (liquide associé)	[18]
	-34.8	-52.585	Calculé (MQM)	[2]
	-30.146	-0.425	Calculé (Redlich-Kister)	Notre travail <sup>a</sup>
	-30.489		Calculé	Notre travail <sup>b</sup>
	-33.884		Calculé	Notre travail <sup>c</sup>
<b>BiNa<sub>3</sub></b>	-52.5	---	Expérimentale	[23- 24]
	-52.528	-9.245	Calculé (liquide associé)	[18]
	-56.4	-36.35	Calculé (MQM)	[2]
	-36.177	+1.65	Calculé (Redlich-Kister)	Notre travail <sup>a</sup>
	-37.821		Calculé	Notre travail <sup>b</sup>
	-40.628		Calculé	Notre travail <sup>c</sup>

<sup>a</sup> CALPHAD

<sup>b</sup> GGA

<sup>c</sup> LDA

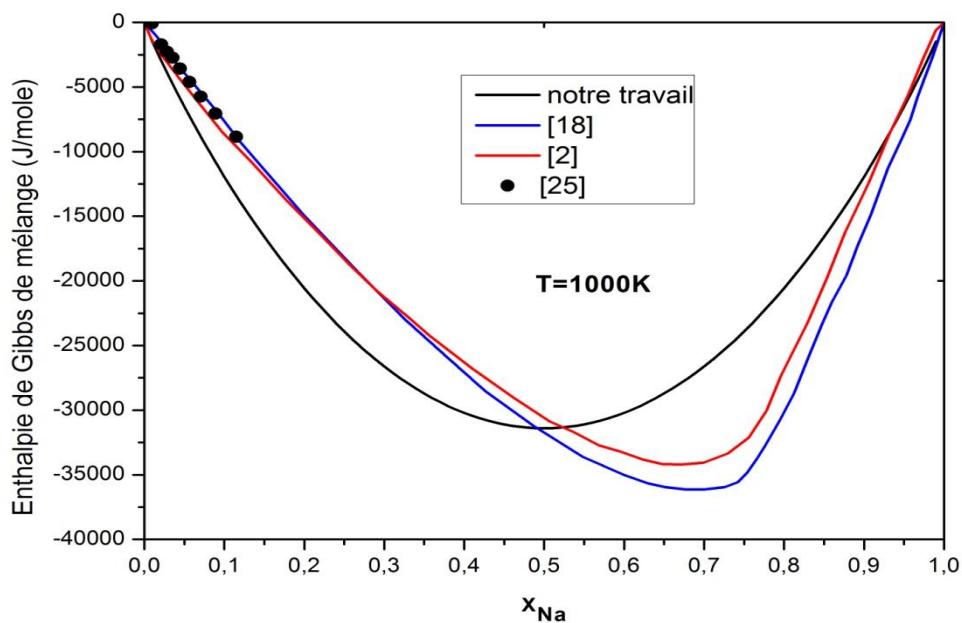


**Figure IV.11: Enthalpies de formation des phases intermétalliques existant dans le système Bi-Na.**

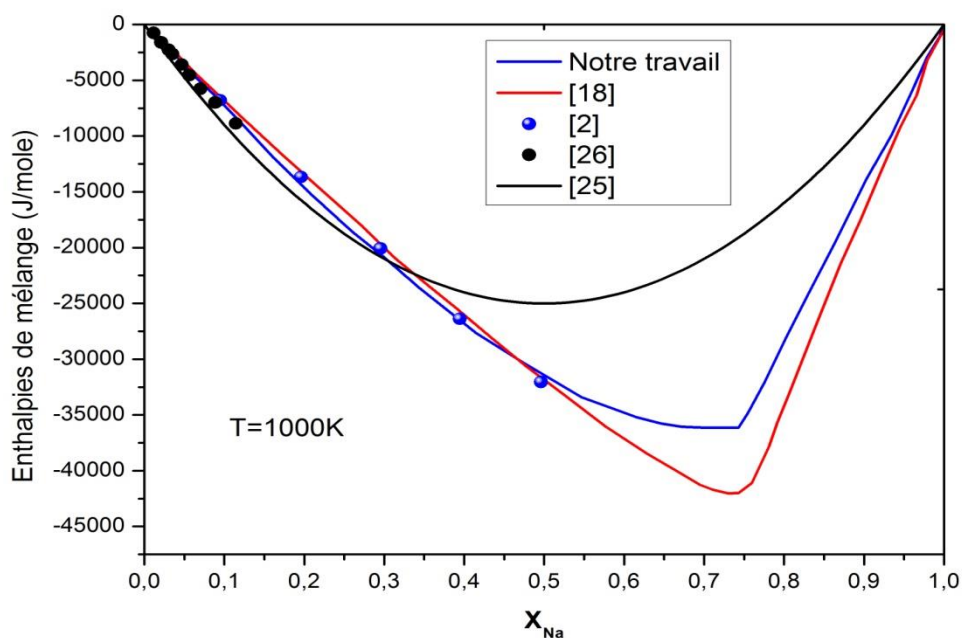
**Tableau IV-9: Les réactions invariantes du système Bi-Na comparées aux valeurs expérimentales.**

Réaction	Type de Réaction	Température (K)	Compositions, (at %Na)	Références
Liq $\leftrightarrow$ Bi+BiNa	Eutectique	489 $\pm$ 1	0.22 $\pm$ 3	[22]
		490.9	0.2	[18]
		493	0.21	[2]
		460.81	0.14	Notre travail
Liq+BiNa <sub>3</sub> $\leftrightarrow$ BiNa	Peritectique	717 $\pm$ 1	0.48	[22]
		718	0.46	[18]
		720	0.46	[2]
		724.41	0.42	Notre travail
Liq $\leftrightarrow$ BiNa <sub>3</sub>	Congruente	1118 $\pm$ 5		[22]
		1118		[18]
		1122		[2]
		1115		Notre travail
Liq $\leftrightarrow$ BiNa <sub>3</sub> +Na	Eutectique	370.8	>0.9775	[22]

		370.9		[18]
		370		[2]
		370.87	~1	Notre travail



(a)



(b)

**Figure IV.12: Comparaison entre l'énergie de Gibbs (a) et l'enthalpie de mélange (b) du liquide calculée et celle mesurée expérimentalement.**

#### IV.4. Système Zn-Th

Le système Th-Zn a été optimisé thermodynamiquement par Li et al. [27], en utilisant l'approche CALPHAD et le modèle de Redlich-Kister sans recourir aux calculs ab-initio des enthalpies composés définis qui peuvent constituer des données importante pour modéliser ce système ce qui nous a poussé à ré-optimiser à nouveau le système Zn-Th.

##### IV.4.1. L'optimisation thermodynamique du système Zn-Th

Notre optimisation à permis le calcul des grandeurs thermodynamiques des différentes phases du système après avoir utilisé les enthalpies de formations des composés définis, que nous avons calculées par des méthodes ab-initio, les points expérimentaux X(T) du diagramme de phases de Massalsski [28] et les données des corps purs de la SGTE [4].

Les paramètres optimisés de ce système sont résumés dans le tableau IV-10.

Le diagramme de phases calculé du système Zn-Th est illustré sur la figure IV.13.

**Tableau IV-10: Les paramètres optimisés du système Th-Zn.**

Phase	Les parameters thermodynamiques
<b>Liquide</b>	${}^0L^{liq} = -66050 + 12 * T$ ${}^1L^{liq} = +29980 + 1 * T$ ${}^2L^{liq} = -18754 + 3 * T$
<b>Th<sub>2</sub>Zn</b>	$G_{Th:Zn}^{Th_2Zn} - 0.333G_{Zn}^{SER} - 0.667G_{Th}^{SER} = -14358 - 0.9 * T$
<b>ThZn<sub>2</sub></b>	$G_{Th:Zn}^{ThZn_2} - 0.667G_{Zn}^{SER} - 0.333G_{Th}^{SER} = -25037 + 0.299 * T$
<b>ThZn<sub>4</sub></b>	$G_{Th:Zn}^{ThZn_4} - 0.8G_{Zn}^{SER} - 0.2G_{Th}^{SER} = -27368 + 3.47 * T$
<b>Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub></b>	$G_{Th:Zn}^{Th_2Zn_{17}} - 0.895G_{Zn}^{SER} - 0.105G_{Th}^{SER} = -21297 + 3.52 * T$

Le diagramme de phases optimisé est présenté sur la figure IV.13 et comparé aux résultats de la littérature sur la figure IV.14. Le tableau IV-11 résume les grandeurs thermodynamiques obtenues pour les quatre composés comparées aux valeurs de la littérature.

La figure IV.15 montre une comparaison entre nos valeurs d'enthalpies de formation des quatre composés définis aux données de la littérature ainsi qu'à nos valeurs calculées par DFT. Le tableau IV-12 résume les réactions invariantes obtenues pour ce système et comparées avec celles de la littérature.

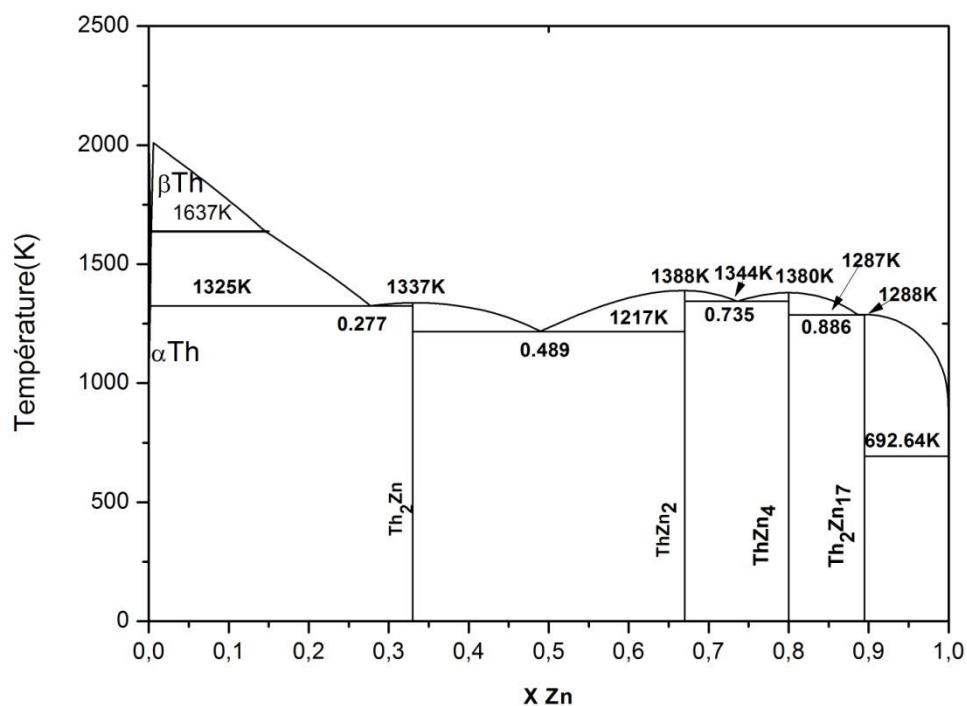


Figure IV.13: Diagramme de phases optimisé du système Th-Zn.

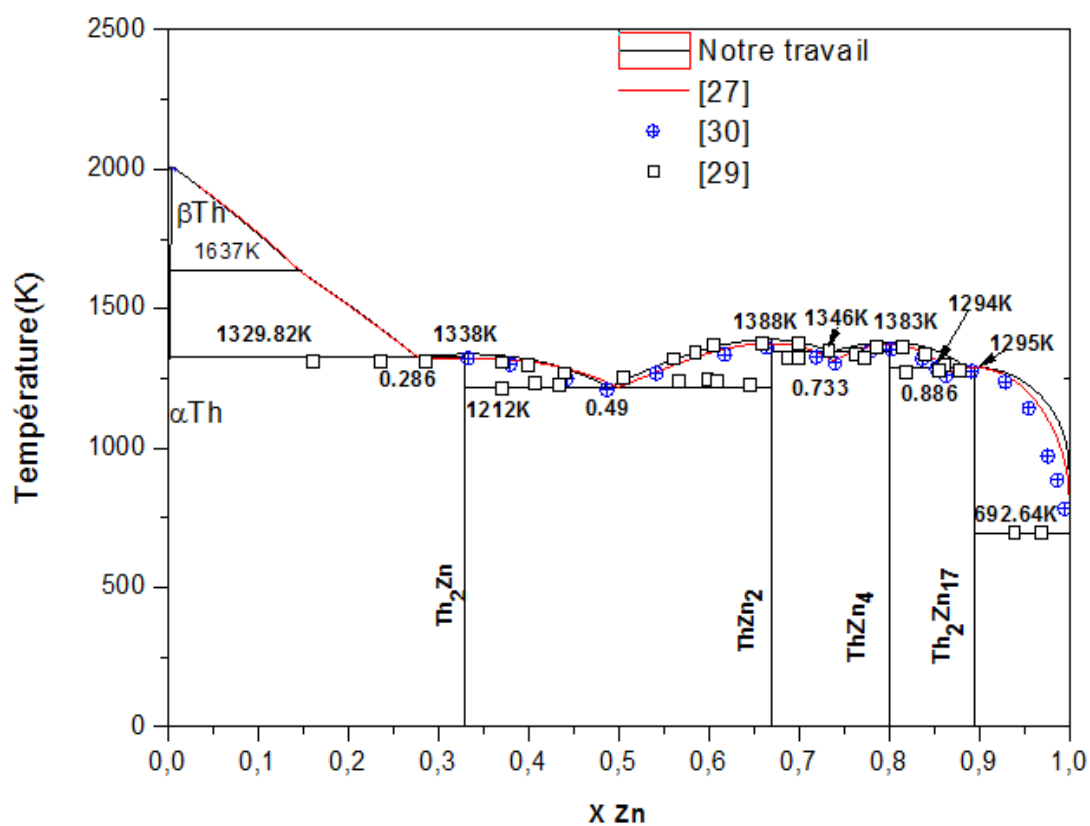


Figure IV.14: Diagramme de phases calculé du système Th-Zn comparé avec les données expérimentales et celle calculé.



Les enthalpies de formation des composés définis ont été examinées par nombreux de chercheurs. Les différents résultats sont rassemblés dans le tableau IV-11.

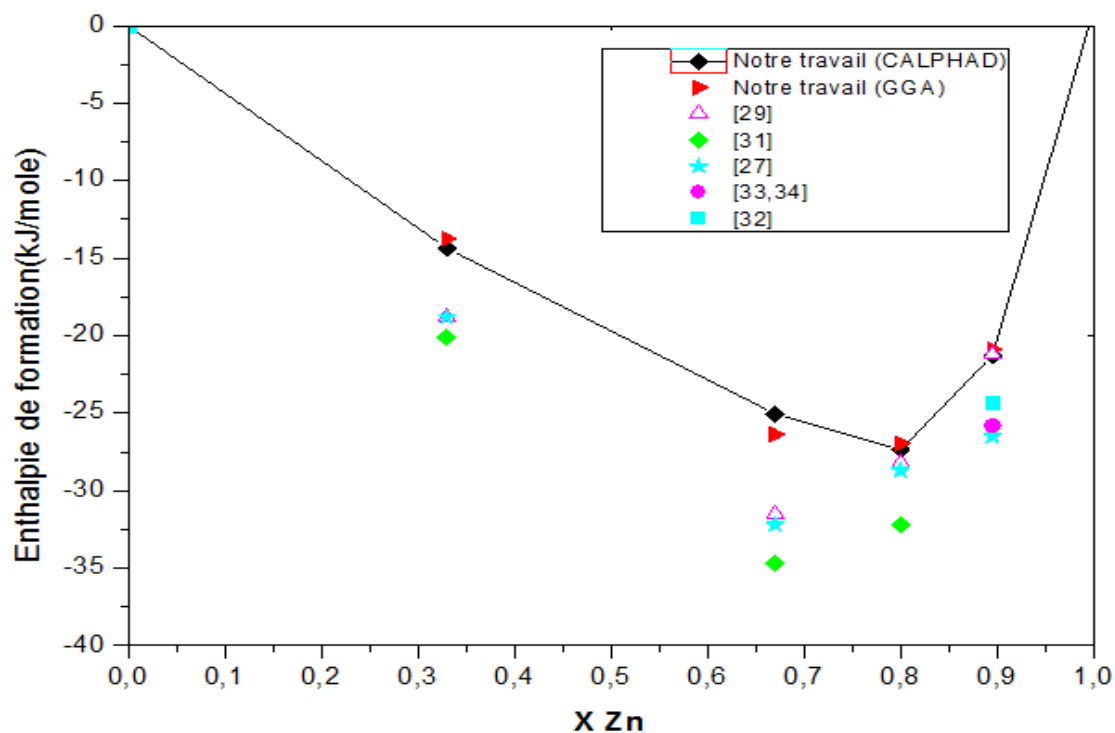
**Tableau IV-11: Les paramètres optimisés du système Th-Zn comparés aux résultats expérimentaux.**

Phase	$\Delta_f H$ (kJ/mole)	$\Delta_f S$ (J/K.mole)	Références
Th <sub>2</sub> Zn	-18.8		[29]
	-20.1		[31]
	-18.8	-1.25	[27]
	-14.358	-0.9	Notre travail <sup>a</sup>
	-13.757		Notre travail <sup>b</sup>
ThZn <sub>2</sub>	-31.5		[29]
	-34.7		[31]
	-32.18	-2.4	[27]
	-25.037	+0.299	Notre travail <sup>a</sup>
	-26.368		Notre travail <sup>b</sup>
ThZn <sub>4</sub>	-28.2		[29]
	-32.2		[31]
	-28.7	-1.2	[27]
	-27.368	+3.47	Notre travail <sup>a</sup>
	-26.9502		Notre travail <sup>b</sup>
Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	-21.2		[29]
	-24.3		[32]
	-25.8		[33,34]
	-26.55	-4.9	[27]
	-21.297	+3.52	Notre travail <sup>a</sup>
	-20.885		Notre travail <sup>b</sup>

<sup>a</sup> CALPHAD

<sup>b</sup> GGA

La figure IV.15 représente les enthalpies de formation calculées à 0 K et celle optimisé par la méthode CALPHAD, comparées aux données de la littérature.



**Figure IV.15: Enthalpies de formation calculées des phases du système Th-Zn comparées aux données expérimentales.**

Les réactions invariantes du système Zn-Th sont récapitulées dans le tableau IV-12.

**Tableau IV-12 : Les réactions invariantes du système Th-Zn comparées aux valeurs expérimentales.**

Réaction	Type de réaction	T(K)	Compositions des phases, Zn			Références
Liq $\leftrightarrow$ Th+Th <sub>2</sub> Zn	Eutectique	1313	0.305	0	0.33	[30]
		1317	0.28	0	0.33	[27]
		1325	0.277	0	0.33	Notre travail
Liq $\leftrightarrow$ Th <sub>2</sub> Zn	Congruente	1328		0.33		[30]
		1325		0.33		[27]
		1337		0.33		Notre travail
Liq $\leftrightarrow$ Th <sub>2</sub> Zn+ThZn <sub>2</sub>	Eutectique	1218	0.486	0.33	0.67	[30]
		1218	0.491	0.33	0.67	[27]
		1217.74	0.489	0.33	0.67	Notre travail
Liq $\leftrightarrow$ ThZn <sub>2</sub>	Congruente	1378		0.67		[30]
		1378		0.67		[27]

		1388		0.67		Notre travail
Liq $\leftrightarrow$ ThZn <sub>2</sub> +ThZn <sub>4</sub>	Eutectique	1318	0.744	0.67	0.8	[30]
		1314	0.74	0.67	0.8	[27]
		1344	0.735	0.67	0.8	Notre travail
Liq $\leftrightarrow$ ThZn <sub>4</sub>	Congruente	1368		0.8		[30]
		1371		0.8		[27]
		1380		0.8		Notre travail
Liq $\leftrightarrow$ ThZn <sub>4</sub> + Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	Eutectique	1268	0.868	0.8	0.895	[30]
		1272	0.869	0.8	0.895	[27]
		1287	0.886	0.8	0.895	Notre travail
Liq $\leftrightarrow$ Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	Congruente	1288		0.895		[30]
		1286		0.895		[27]
		1288		0.895		Notre travail
Liq $\leftrightarrow$ Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub> +Zn	Eutectique	692.58	~1	0.895	1	[30]
		692	~1	0.895	1	[27]
		692.68	~1	0.895	1	Notre travail

# Références

## Références

1. M. Liu, C. Li, Z. Du and C. Guo. Thermodynamic assessment of the Bi-Rb binary system. *Journal of Thermochemica acta*. 2013. **551**: p. 27-32.
2. Z. Cao, W. Xie, P. Chartrand, S.H. Wei, G.W. Du and Z.Y. Qiao. Thermodynamic assessment of the Bi-alkali metal (Li, Na, K, Rb) systems using the modified quasichemical model for the liquid phase. *Calphad*, 2014. **46**: p. 159-167.
3. A. Petric and A.D. Pelton. Electromotive Force Measurements in Molten Rb-Bi Alloys with a Rubidium  $\beta$  -Alumina Electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*. 1988. **135** (11): p. 2754-2760.
4. A.T. Dinsdale, SGTE data for pure elements, *Calphad*, 1991, 15 (4), p 317-425
5. G. Gnutzmann and W. Klemm. Das Verhalten der Alkalimetalle zu Halbmetallen. IV. Die Systeme des Kaliums, Rubidiums und Caesiums mit Wismut. und allgemeine Chemie. 1961. **309**: p. 181-188.
6. S.V. Stankus, I.V. Savchenko and O. Yatsuk. Calorical properties of equiatomic alloy of rubidium-bismuth system in the temperature range 293–1175 K. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. IOP Publishing.
7. F. Dziri, Y. Djaballah, E. Belbacha and A. Belgacem Bouzida. Thermodynamic reassessment of the Bi-Rb system supported by ab-initio calculations. 2022. **43** (3): p. 382-392.
8. A.D. Pelton and A. Petric. The Bi-Rb (bismuth- rubidium) system. *Journal of phase equilibria*, 1993. **14** (3): p. 368-372.
9. G. Voronin and Y. Gerasimov, Heats and Entropies of Formation of Rb-Bi Compounds *Zhur. Fiz. Khim*, 1974, **48** (12), p 2941-2943.
10. N. Zhuravlev, T. Mingazin and G. Zhdanov. Structure of Superconductors: xii Investigation of Bismuth-Rubidium Alloys. *Soviet Phys*. 1958. **34**(7): p. 566-571.
11. K. Chuntunov. Polymorphic Transformation of Rb<sub>3</sub>Bi. *Kristallografiya*, 1977. **22** (3): p. 641-642.
12. C. Niu, C. Li, Z. Du, C. Guo and M. Liu. Thermodynamic assessment of the Bi–K binary system. *Thermochemica acta*, 2012. **528**: p. 9-14.
13. W. Gierlotka. Comment on “Thermodynamic assessment of the Bi–K binary system” by C. Niu, C. Li, Z. Du, C. Guo, M. Liu [*Thermochemica Acta* 528 (2012) 9–14]. *Thermochemica acta*, 2015. **604**: p. 137-139.
14. A. Petric, A.D. Pelton and M-L. Saboungi. Thermodynamic properties of liquid K-Bi alloys by electromotive force measurements. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1988. **18** (7): p. 1473.
15. A. Petric and A.D. Pelton. The Bi-K bismuth-potassium system *Journal of phase equilibria*, 1991. **12** (1): p. 29-33.
16. G. Voronin. Thermodynamic Properties of the Compounds of Na with Sb, Bi and Te, and of the Compounds of K with Bi Calculated From Data for the Liquid Alloys *Russ. J. Phys. Chem.*, 1971. **45** (8): p. 1191-1191.
17. A.E. Voronin. Thermodynamic properties and composition of vapour of bismuth-potassium alloys. *Russ. j. phys. chem.* 1971 p. 80-82.
18. Y. Liu, Z. Kang and J. Wang. Thermodynamic basis and related phase equilibria for Bi–Li and Bi– Na binary systems. *Thermochemica acta*, 2013. **558**: p. 53-60.
19. Y. Djaballah. Modélisation des solutions liquides et solides non stochiométriques des alliages binaires et ternaires, Thèse de doctorat en sciences, Université El Hadj Lakhder Batna 2005.
20. A. Belgacem-Bouzida, Y. Djaballah, M. Notin, , Calorimetric measurement of the

- intermetallic compounds Cr<sub>3</sub>Ga and CrGa<sub>4</sub> and thermodynamic assessment of the (Cr–Ga) system, *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, **397** (1–2), p 155-160.
21. C. Johnson and A. Fischer. New measurements for the sodium-bismuth phase diagram. *Journal of the Less Common Metals*, 1970. **20** (4): p. 339-344.
  22. J. Sangster and A. Pelton. The Bi-Na (bismuth-sodium) system. *Journal of phase equilibria*, 1991. **12** (4): p. 451-456.
  23. W. Seith and O. Kubaschewski. The heats of formation of several alloys. *Z. Elektrochem*, 1937. **43**: p. 743-749.
  24. O. Kubaschewski, J.A. Catterall, *Thermodynamic Data of Alloys*, Pergamon Press, London, 1956, pp. 26–27.
  25. A. Morachevskii. Thermodynamic properties of dilute Na solutions in molten Bi *Elektrokhimiya*, 1973. **9**: p. 1647–1649.
  26. A.G. Morachevskii. Thermodynamic properties of liquid alloys of the Na–Bi system *Zh.Prikl.Khim*, 1968. **41**: p. 1133–1134.
  27. Z.S. Li, X.J. Liu, M.Z. Wen, C.P. Wang, A.T. Tang and F.S. Pan. Thermodynamic assessments of the Al-Zn and Th-Zn systems. *Journal of nuclear materials*, 2010. **396**(2-3): p. 170-175.
  28. TB. Massalski and H. Okamoto *Binary alloys phase diagrams*. 1990. **3**.
  29. P. Chiotti and K. Gill. Phase diagram and thermodynamic properties of the thorium-zinc system. *trans. met. soc. aime*, 1961. **221** (IS-174).
  30. H. Okamoto. *Desk handbook: phase diagrams for binary alloys 2000*: ASM international.
  31. P. Chiotti, V.V. Akhachinskij and I. Ansara, *The Chemical Thermodynamics Of Actinide Elements Compounds, part 5: The Actinide Binary Alloys*, in: V. Medvedev, M.H. Rand E.F. Westrum Jr., F.L. Oetting (Eds.), International Atomic Energy Agency, Vienna, 1981.
  32. P. Chiotti and M. Koizumi, Report IS-193 (Ames Laboratory Ames, IA), 1960, p. 32.
  33. Yu.P. Kanashin, V.A. Lebedev, I.F. Nichkov, S.P. Raspopin and *Izv. Akad Nauk. SSSR, Met.* 3 (1972) 46.
  34. P. Chiotti and C.H. Dock, *J. Less-Common Met* 41 (1975) 225.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Le travail présenté dans ce manuscrit illustre les résultats de calcul des enthalpies de formations des composés définis par la méthode ab-initio des systèmes Bi-Rb, Bi-K, Bi-Na, Zn-Th, Cs-Te et B-Th en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) moyennant le logiciel VASP et la détermination des grandeurs thermodynamiques ainsi que l'établissement des diagrammes de phases des systèmes binaires : Bi-Rb, Bi-K, Bi-Na et Zn-Th en utilisant l'approche CALPHAD et les logiciels BatnaBin et Pandat.

Le calcul des équilibres entre phases d'un système en générale exige la connaissance du nombre et de la nature des différentes phases qui lui appartienne ainsi que les propriétés thermodynamiques des différents composés ce qui permet de choisir les modèles thermodynamiques les plus adéquats.

Au cours de cette étude nous avons procédé à des investigations sur le nombre, la nature et les propriétés thermodynamiques des différentes phases de chaque système binaire visé par l'étude.

Il s'agit également de se familiariser avec les méthodes de calculs ab-initio pour déterminer les grandeurs thermodynamiques des phases d'une part et l'approche CALPHAD pour la modélisation et l'établissement des diagrammes de phases d'autre part.

Pour le calcul des enthalpies de formation nous avons utilisé deux approximations pour le terme d'échange et corrélation qui sont: LDA et GGA. Le choix de l'approximation diffère d'un système à l'autre et dépend des données expérimentales.

- Pour chaque système nous avons obtenus un ensemble de données thermodynamiques de toutes les phases du système qui sont en harmonie avec le diagramme expérimental, même incomplet. Cet ensemble de données contribue à l'enrichissement des bases de données des alliages métalliques en général.
- Les diagrammes de phases établis pour les différents systèmes concordent plus ou moins avec ceux calculés expérimentalement par différentes auteurs.
- La méthode CALPHAD s'avère un outil efficace pour l'optimisation et l'établissement des diagrammes de phases des systèmes métalliques binaires
- En perspectives nous allons exploiter l'étude et les calculs ab-initio effectuée sur les systèmes binaires Cs-Te et B-Th pour mener une étude de modélisation thermodynamique sur les deux systèmes.



## Résumé

L'objectif de ce travail est étai la modélisation thermodynamique des systèmes binaires Bi-X (X=Rb, Na, K) Th-Y (Y=Zn, B) et Cs-Te moyennant deux méthodes complémentaires: la méthode DFT avec des calculs ab-initio et l'approche CALPHAD (Calculation of phase diagrams) qui a toujours été un outil très efficace pour la détermination des grandeurs thermodynamiques et l'établissement des diagrammes de phases. Pour modéliser un système quelconque on a besoin de quelques données expérimentales même limitées et un diagramme expérimental même incomplet.

La détermination des enthalpies de formation des composés définis du système en utilisant des calculs ab-initio est d'une importante utilité lors de la modélisation. Ainsi en se familiarisant au logiciel VASP nous avons calculé les enthalpies de formation des composés des six systèmes visés par l'étude en utilisant deux approximations (LDA et GGA). Nous avons exploité les résultats obtenus pour modéliser quatre systèmes binaires Bi-X (X=Rb, K, Na) et Zn-Th et cela après avoir maîtrisé l'approche CALPHAD. Nous avons ainsi calculé les enthalpies libres de Gibbs de toutes les phases de chaque système. Deux modèles ont été utilisés pour décrire l'enthalpie libre de Gibbs de la phase liquide. Il s'agit du modèle du liquide associé et celui de la décomposition polynomiale de Redlich-Kister. Nous avons obtenu, pour chaque système, un ensemble de cohérent de grandeurs thermodynamiques et établi le diagramme de phases. Nos résultats sont relativement en bon accord avec ceux de l'expérience et les diagrammes de phases que nous avons établies sont en bon accord avec ceux tabulés dans la littérature.

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

## ملخص

كان الهدف من هذا العمل هو النمذجة الديناميكية الحرارية للأنظمة الثنائية Cs-Te و Th-Y (Y=Zn,B),Bi-X(X=Rb,Na,K) باستخدام طريقتين مكملتين لبعضهما. طريقة DFT مع حسابات ab-initio وطريقة CALPHAD (حساب مخططات الأطوار) التي لطالما كانت أداة فعالة للغاية للحصول على الكميات الديناميكية الحرارية وإنشاء مخططات الأطوار أثناء نمذجة أي نظام وتحتاج الطريقة إلى بعض القيم التجريبية حتى وإن كانت محدودة ومخطط أطوار حتى وإن كان غير كامل. يعد تحديد المحتوى الحراري لتكوين مركبات النظام باستخدام حسابات ab-initio ذات فائدة كبيرة أثناء النمذجة. وبالتالي من خلال التحكم في برنامج VASP، قمنا بحساب المحتوى الحراري لتكوين مركبات الأنظمة الستة المستهدفة بالدراسة باستخدام التقريبيين LDA و GGA. لقد تم استغلال النتائج التي تحصلنا عليها لنمذجة الأنظمة الثنائية الأربعة الآتية: Bi-X (X=Rb, Na, K) و Th-Zn وهذا بعد التحكم في طريقة CALPHAD. قمنا بحساب المحتوى الحراري ل Gibbs لجميع أطوار كل نظام تم استخدام نموذجين لوصف المحتوى الحراري الحر ل Gibbs للطور السائل هما نموذج السائل المرتبط ونموذج النشر بكثير حدود ريدلخ-كيستر تم الحصول على مجموعة متوافقة من الكميات الديناميكية الحرارية وأنجزنا مخططات الأطوار. نتائجا كانت متوافقة نسبيا مع تلك الموجودة في المراجع.

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

## Abstract

The objective of this work was the thermodynamic modeling of the binary systems Bi-X (X= Rb, Na, K) Th-Y (Y=Zn, B) and Cs-Te using two complementary methods: the DFT method with ab-initio calculations and the CALPHAD approach (CALculation of PHase Diagrams) which has always been a very efficient tool for determining thermodynamic data and to establish phase diagrams. To model any system we need some experimental data, even limited, and an experimental diagram, even incomplete. The determination of the enthalpies of formation of the compounds of the system using ab-initio calculations is of great utility during the modeling. Thus, by familiarizing with the VASP software, we calculated the enthalpies of formation of the compounds of the six systems targeted by the study using two approximations (LDA and GGA). We exploited the results obtained to model four binary systems Bi-X (X=Rb, K, Na) and Zn-Th and after having mastered the CALPHAD approach. We have thus calculated the free Gibbs enthalpies of all the phases of each system. Two models have been used to describe the Gibbs free enthalpy of the liquid phase. These are the model of the associated liquid and that of the polynomial decomposition of Redlich-Kister. We obtained, for each system, a coherent set of thermodynamic quantities and established the phase diagram. Our results are relatively in good agreement with those of the experiment and the phase diagrams that we have established are in good agreement with those tabulated in the literature.

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