



HAL
open science

Sur le polymorphisme du gallium à la pression atmosphérique

Louis Bosio, André Defrain, Israël Epelboin

► **To cite this version:**

Louis Bosio, André Defrain, Israël Epelboin. Sur le polymorphisme du gallium à la pression atmosphérique. *Journal de Physique et le Radium*, 1962, 23 (10), pp.877-879. 10.1051/jphys-rad:019620023010087702 . jpa-00236709

HAL Id: jpa-00236709

<https://hal.science/jpa-00236709>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**SUR LE POLYMORPHISME DU GALLIUM
A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE.**

Par L. BOSIO, A. DEFRAIN et I. EPELBOIN,
C. N. R. S., Laboratoire de Physique, Sorbonne
et Laboratoire de Chimie Physique (E. S. P. C.), Paris.

Nous avons déjà signalé [1, 2] l'existence d'une phase du gallium, instable à la pression atmosphérique, dont le point de fusion est $-16,3$ °C. Cette forme solide a été identifiée, grâce à ses paramètres thermo-

dynamiques, au gallium *II*, stable à haute pression [3]. Dans le tableau I, nous réunissons les principales pro-

priétés cristallographiques et thermodynamiques du gallium dans les états liquide et solide.

TABLEAU I

	Ga LIQUIDE	Ga SOLIDE <i>II</i>	Ga SOLIDE <i>I</i>
Points de fusion (en °C)	—	— 16,3	+ 29,78
Système cristallin		Orthorhombique [4]	Orthorhombique [5]
Groupe spatial		D_{2h}^{17} [4]	D_{2h}^{18} [5]
Nombre d'atomes par maille		4	8
Paramètres de la maille		$a = 2,90 \pm 0,03 \text{ \AA}$ $b = 8,13 \pm 0,03 \text{ \AA}$ $c = 3,17 \pm 0,03 \text{ \AA}$ [4]	$a = 4,506 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $b = 4,506 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $c = 7,642 \pm 0,007 \text{ \AA}$ [5]
Distances d'un atome à ses voisins	2,83 Å [6] 2,77 Å [7]	2 voisins à 2,68 Å 4 voisins à 2,85 Å 2 voisins à 2,90 Å 2 voisins à 3,17 Å [4]	1 voisin à 2,44 Å 2 voisins à 2,70 Å 2 voisins à 2,74 Å 2 voisins à 2,795 Å [5] †
Remarques		Les atomes de gallium sont <i>groupés en chaînes en zigzag</i> , la distance entre 2 atomes voisins dans une chaîne vaut 2,68 Å, l'angle Ga-Ga-Ga est de 72°30' [4].	Chaque atome à un seul voisin très rapproché [5].
Résistivité électrique du gallium (en $\mu\Omega \cdot \text{cm}$) (à — 20 °C)	24,86	$8,3 < \rho \text{ Ga II} < 11,3$ Anisotropie très réduite [8]	$6,9 < \rho \text{ Ga I} < 46,5$
Masse volumique (en g/cm^3) (à — 22 °C)	6,13	6,23 La phase instable est plus compacte que le liquide : comportement normal à la fusion [10].	5,92 Comportement anormal à la fusion (forte diminution de volume [11]).
Chaleur latente de fusion (en cal/g)		9,10 [12]	19,14 [13]

Ce polymorphisme du gallium à la pression atmosphérique nous a conduit à étudier la surfusion de ce métal. Nous avons montré [14, 15] qu'un des produits d'oxydation, probablement la galline β , était une impureté favorisant la cristallisation de la phase stable Ga *I*, soit en retenant des germes solides au-dessus du point de fusion $T_f = 29,78 \text{ °C}$ soit en tant qu'impureté active agissant comme centre de cristallisation. En effet, pour une masse métallique chauffée dans l'air, la solidification se produit vers — 15 °C alors que, fondu dans une solution diluée d'acide chlorhydrique, le métal cristallise aux environs de — 43 °C. Dans les deux cas, il existe une relation entre la température à laquelle on a porté le liquide et la température à laquelle cesse la surfusion. Il semble que tout l'oxyde ne puisse être détruit au sein de la masse métallique malgré de nombreux traitements à l'acide chlorhydrique, (les densités du métal et de l'oxyde étant voisines, l'oxyde reste en suspension dans le liquide). Si l'échantillon contient quelques traces de plomb, le liquide cristallise en la forme instable Ga *II* ; avec des masses de plusieurs grammes, cette phase solide ne peut guère être maintenue en dessous de — 23 °C, la transformation Ga *II* \rightarrow Ga *I* se produisant aux alentours de cette température. Ce faible domaine de métastabilité étant probablement dû à la présence d'oxyde de gallium dans le métal, nous avons supprimé l'action de cette impureté en choisissant des gouttelettes provenant d'une émulsion.

L'étude de la cristallisation des gouttelettes, d'un diamètre compris entre 100 et 400 μm a été faite par

analyse thermique différentielle ; une seule goutte était disposée sur l'une des têtes d'un couple différentiel constitué par la chaîne cuivre-constantan-cuivre. Nous avons préféré cette méthode à toute autre mettant en jeu plusieurs gouttelettes, comme la mesure dilatométrique par exemple, car la transformation du liquide en Ga *I* s'accompagnant d'une augmentation de volume, les chocs mécaniques dus à la solidification d'une des gouttelettes en cette forme solide perturbaient la surfusion des gouttes voisines. Les émulsions ont été obtenues en agitant le gallium (*) liquide soit dans une solution alcoolique saturée d'oléate de sodium soit dans l'huile de paraffine contenant 3 g/l d'acide stéarique.

Pour les gouttes ayant un diamètre voisin de 400 μm la cristallisation se produit le plus souvent entre — 55 et — 75 °C. Par réchauffement, un pic endothermique à — 16,3 °C indique que le liquide s'était solidifié en la phase monotrope Ga *II*. Pour de telles gouttelettes la transformation Ga *II* \rightarrow Ga *I* ne se produit que vers — 130 °C. Ainsi, pour la plupart des gouttes provenant de l'émulsion, la phase Ga *II* apparaît spontanément et son domaine de métastabilité se trouve grandement augmenté.

En opérant sur des gouttelettes de diamètre inférieur à 400 μm , nous avons constaté, en général, un processus de cristallisation différent. En effet, à une température comprise entre — 55 et — 75 °C, il se produit

(*) Il s'agit d'un métal de très haute pureté qui est dû à l'obligeance de M. P. de la Bretèque, de la Société française pour l'Industrie de l'Aluminium.

un dégagement de chaleur qui correspondrait à une solidification de la gouttelette. Or, par réchauffement, on remarque un pic endothermique à $-35,6$ °C ; aucun autre phénomène thermique n'apparaît aux températures supérieures, en particulier aux températures de fusion de Ga II et Ga I. Avec la même gouttelette nous avons parfois observé, après un premier pic exothermique vers -60 °C, un deuxième dégagement de chaleur beaucoup plus faible que le précédent ; dans ce cas, nous n'obtenions, en élevant la température, qu'un pic endothermique à $-16,3$ °C, qui prouve que le gallium était cristallisé dans la forme Ga II. Enfin en relevant la courbe d'analyse thermique différentielle de ces gouttes entre $+30$ et -195 °C, nous avons observé vers -65 °C un dégagement de chaleur comparable à celui obtenu dans les expériences précédentes, puis à une température plus basse, variant de -85 °C à -110 °C suivant les gouttelettes, un deuxième pic exothermique de faible amplitude. Il fallait atteindre des températures voisines de la température d'ébullition de l'azote liquide pour obtenir la transformation Ga II \rightarrow Ga I.

Ces derniers résultats ne pouvant être que difficilement interprétés par la formation d'un eutectique instable à $-35,6$ °C entre la forme Ga II et une autre substance, comme dans le cas de l'alliage Ga II-In [17], on pourrait donc admettre l'existence d'une deuxième phase instable à la pression atmosphérique dont le point de fusion serait $-35,6$ °C. Notre hypothèse est renforcée par le fait que ces phénomènes thermiques ont été retrouvés avec des échantillons de gallium d'une autre origine (Johnson-Matthew), et sur des émulsions où les gouttelettes étaient entourées d'un film de nature différente. Mais la connaissance des formes allotropiques du gallium à haute pression [3] étant insuffisante, on ne peut identifier cette nouvelle phase par une extrapolation des courbes d'équilibre (liquide — phase stable aux hautes pressions) jusqu'à la pression atmosphérique comme il avait été fait pour la phase Ga II [1]. Une étude cristallographique, actuellement en cours, doit préciser s'il s'agit d'un composé du Ga II ou d'une nouvelle phase instable du gallium.

En conclusion, pour des masses de métal de l'ordre du gramme, le liquide cristallise vers -43 °C en la forme Ga I ; la germination de la phase Ga II ne se produit que si le métal contient quelques traces de plomb et cette forme instable ne peut être maintenue à une température inférieure à -23 °C. Dans les gouttes dont le diamètre est voisin de 400 μ m, la concentration de l'oxyde doit être faible par suite de la dispersion et le liquide cristallise vers -60 °C en la forme monotrope Ga II ; cette phase se transforme en Ga I vers -130 °C. Pour les gouttelettes de plus faible diamètre, le liquide semble cristalliser vers -60 °C ; la phase solide obtenue se transforme entre -85 et -110 °C en Ga II que nous avons pu maintenir à l'état métastable jusqu'à des températures voisines du point d'ébullition de l'azote liquide.

Lettre reçue le 24 juillet 1962.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] DEFRAIN (A.) et EPELBOIN (I.), *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 76.
- [2] DEFRAIN (A.), Thèse, *Mét. Cor. Ind.*, 1960, **417**, 175 ; **418**, 245 ; **419**, 300.
- [3] BRIDGMAN (P. W.), *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 893.
- [4] CURIEN (H.), RIMSKY (A.) et DEFRAIN (A.), *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.*, 1961, **84**, 260.
- [5] LAVES (F.), *Z. Kristal.*, 1933, **84**, 256.
- [6] MENKE (H.), *Phys. Z.*, 1932, **33**, 593.
- [7] HENDUS (H.), *Z. Naturf.*, 1947, **2a**, 505.
- [8] BOSIO (L.), DEFRAIN (A.) et EPELBOIN (I.), *C. R. Acad. Sc.*, 1960, **250**, 2553.
- [9] ERNY (M.), Thèse, Éditions Mét. Cor. Ind., Paris, 1958.
- [10] DEFRAIN (A.) et EPELBOIN (I.), *C. R. Acad. Sc.*, 1959, **249**, 50.
- [11] RICHARDS (T. W.) et BOYER (S.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 280.
- [12] DEFRAIN (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1960, **250**, 483.
- [13] ADAMS (G. B.), JOHNSTON (H. L.) et KERR (E. C.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 4784.
- [14] BOSIO (L.) et DEFRAIN (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1962, **254**, 1020.
- [15] DEFRAIN (A.), *Mét. Cor. Ind.*, 1962, **438**, 1.
- [16] DE LA BRÈTÈQUE (P.), *Bull. Soc. Chim.*, France, 1961, p. 2364.
- [17] DELCROIX (S.), DEFRAIN (A.) et EPELBOIN (I.), *J. Physique Rad.*, 1962.