HAL open science

Contribution à l'étude cristallographique des formes solides du gallium, à la pression atmosphérique.

Pierre Blanconnier

To cite this version:

Pierre Blanconnier. Contribution à l'étude cristallographique des formes solides du gallium, à la pression atmosphérique.. Chimie. Faculté des Sciences de l'Université de Paris, 1964. Français. NNT : . tel-04632160

HAL Id: tel-04632160

https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04632160v1

Submitted on 2 Jul 2024

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.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

T H E S E

présentée

pour obtenir le titre de DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

Pierre BLANCONNIER

Spécialité : MINERALOGIE - CRISTALLOGRAPHIE

Thèse :"Contribution à l'étude cristallographique des formes solides du gallium, à la pression atmosphérique."

Soutenue le 16/10/ 1964 devant la Commission d'examen

Président : .....M.J. WYART
Examinateurs :.....M.H. CURIEN
M.I. EPELBOIN

I N T R O D U C T I O N

A partir du gallium maintenu en surfusion, on peut obtenir trois phases solides : l'une stable, le Ga I, fondant à 29,78°C, les deux autres, instables à la pression atmosphérique et dont les points de fusion respectifs sont -16,3°C et -35,6°C.

La première de ces formes instables a été identifiée au Ga II stable à haute pression. La seconde, le Gaγ semble être identique au Ga III, également stable à haute pression, mais en attendant la vérification de cette hypothèse par des mesures thermodynamiques directes, nous continuerons à faire la distinction.

Dans ce travail, nous nous proposons d'apporter quelques renseignements sur les propriétés cristallographiques de ces diverses phases.

Dans une première partie, nous rappelons brièvement les bases du polymorphisme et nous les appliquons au cas du gallium.

Les structures des formes I et II sont décrites au chapitre suivant.

Le chapitre III est consacré aux conditions d'obtention de la forme cristalline Gaγ.

Le dispositif expérimental et l'interprétation des clichés constituent le sujet des chapitres IV et V.

Dans le dernier chapitre enfin, nous exposons quelques résultats relatifs au Gaγ.

CHAPITRE I

GENERALITES

I - CONSIDERATIONS SUR LE POLYMORPHISME.

Une même substance peut exister sous plusieurs formes cristallines suivant les conditions de température et de pression auxquelles elle est soumise. Ce phénomène est connu sous le nom de polymorphisme.

Etudions le comportement à la pression atmosphérique d'une substance pouvant se présenter sous deux formes cristallines α et β. Au zéro absolu, comme à toutes autre température, seule est stable la forme ayant la plus petite enthalpie libre G. Soit α la forme stable à basse température. Lorsque la température s'élève au-dessus de 0°K, l'enthalpie libre des deux formes diminue. Cependant, celle de la forme qui a la plus grande chaleur spécifique C_p diminue en général plus rapidement. En effet, nous avons :

$$dG = -SdT$$

S étant l'entropie du solide à la température T. D'où l'expression de l'enthalpie libre du système à la température T :

$$G = G_0 - \int_0^T SdT$$

G_0 étant l'enthalpie libre à 0°K. Dans cette expression S est donnée par :

$$S = S_0 + \int_0^T dS = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

S_0 est l'entropie à 0°K. Pour un cristal parfait d'une substance pure $S_0 = 0$ car dans un tel système il n'existe à 0°K aucun désordre d'aucune sorte. L'entropie à T°K est donc :

$$\int_0^T \frac{Cp}{T}\, dT$$

ce qui donne pour l'enthalpie libre :

$$G = G_0 - \int_0^T \left(\int_0^T \frac{Cp}{T}\, dT \right) dT$$

Cette relation montre bien que l'enthalpie libre diminue quand la température augmente et d'autant plus rapidement que la chaleur spécifique de la forme considérée est plus grande.

Par ailleurs, la forme cristalline stable étant plus fortement liée que l'autre, on peut s'attendre à ce qu'elle ait la plus faible chaleur spécifique - donc à ce que son enthalpie libre diminue moins rapidement.

En effet, dans un cristal, il faut considérer les atomes comme des particules vibrantes reliées ou couplées les unes aux autres de telle sorte que l'une ne peut se mouvoir sans déplacer les autres. Les vibrations thermiques dans un cristal de N atomes doivent être regardées comme la superposition de 3 N ondes ou modes différents de vibrations élastiques dont les fréquences ν varient de 0 à un maximum ν_m. La valeur de ν_m est limitée par la distance intératomique. Debye, considérant le cristal comme un solide élastique "continu" pouvant vibrer suivant 3 N modes différents, établit l'expression de la chaleur spécifique à volume constant à la température T :

$$C_v = 3R \left[\frac{12\ T^3}{\theta^3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{3\ \theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right]$$

ou θ est la température caractéristique $= \frac{h\nu_m}{k}$ et $x = \frac{h\nu}{kT}$

h = constante de Planck

k = constante de Boltzman.

La figure 1 montre la variation de C_v en fonction de T/θ.

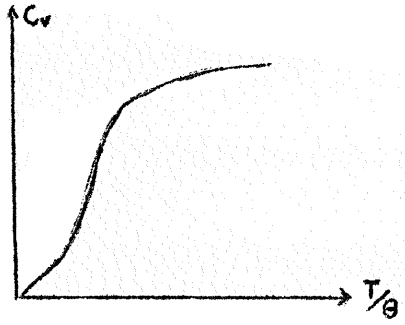


Fig. 1

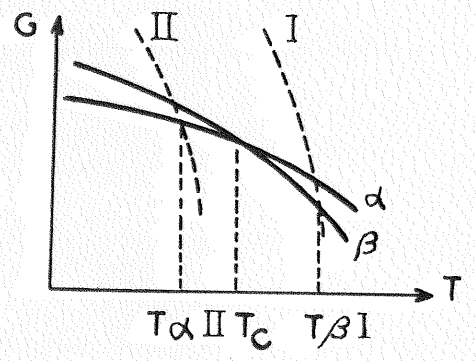
Puisque $\theta = \frac{h\nu_m}{k}$, une température caractéristique élevée indique une valeur élevée de la fréquence de vibration. Or la fréquence de vibration des atomes augmente lorsqu'augmente l'intensité de la force de liaison. Les substances énergiquement liées ont donc des températures de Debye élevées et corrélativement les éléments faiblement liés ont des températures de Debye peu élevées. La figure montre, lorsque T/θ reste petit, qu'à une valeur élevée de C_v, qui varie dans le même sens que Cp, est associée une température caractéristique faible et par suite une fréquence faible de vibration. Il faut donc s'attendre à ce que les formes les plus faiblement liées à 0°K possèdent les chaleurs spécifiques les plus grandes. Ce seront donc les formes stables à haute température [1].

Ces considérations sont résumées sur la figure suivante où l'on exprime la variation de l'enthalpie libre

en fonction de la température des formes α et β et aussi de la substance liquide.

Cette variation peut, suivant les cas, se représenter par la courbe I ou par la courbe II fig.2 . La courbe I coupe les deux autres à des températures supérieures à TC. La transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ se produira alors pendant l'échauffement et sera suivie de la fusion de cette forme β à une température plus élevée T_{β_I}. Dans l'autre cas, (courbe II) la fusion se produit à la température $T_{\alpha_{II}}$ avant que la transformation polymorphique ne soit possible et la forme β ne peut, dans ces conditions, exister qu'à l'état instable. Elle ne peut être obtenue qu'à partir du liquide maintenu en surfusion.

Fig: 2



Deux types de substances polymorphes peuvent donc être distinguées :

1°) <u>les substandes énantiotropes</u> - deux formes α et β sont énantiotropes quand chacune a un intervalle défini de stabilité (cas I)

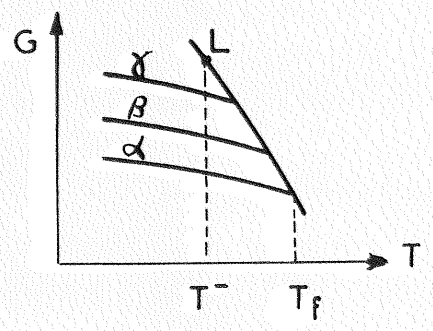
2°) <u>les substances monotropes</u> - deux formes α et β sont monotropes lorsqu'une forme est stable et l'autre métastable dans tout son domaine d'existence (cas II).

<u>Phases métastables obtenues à partir du liquide en surfusion.</u>

Certaines phases cristallines, différentes de la phase solide stable, peuvent être thermodynamiquement plus stables qu'un liquide en surfusion. De telles phases métastables ont souvent été obtenues à partir de liquides qui

restent facilement en surfusion. L'étude de la variation de l'enthalpie libre G des différentes phases en fonction de la température, à pression constante, permet d'expliquer ce phénomène.

Fig: 3

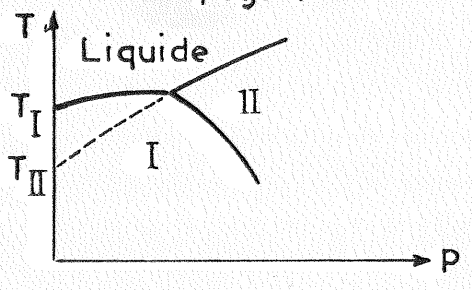


Sur la figure 3 sont représentées les courbes de variation d'enthalpie libre des diverses phases : la courbe L est celle du liquide ; α celle de la phase solide stable ; β, γ celles des phases solides métastables. A la température T^-, à partir du liquide en surfusion, il peut se former des germes des phases solides γ ou β ou α.

Les différences énergétiques qui existent entre les différentes modifications sont très petites. De ce fait, il n'est pas surprenant de trouver des formes cristallines, à l'état métastable, dans le domaine température-pression de stabilité d'une autre phase solide.

N'est-il pas possible, dans ces conditions, d'obtenir, à la pression atmosphérique, à partir du liquide maintenu en surfusion, des phases solides normalement stables à haute pression ? Dans la représentation $T = f(p)$ fig.4, l'extrapolation jusqu'à la pression atmosphérique, de la courbe d'équilibre liquide-phase II, stable à haute pression, pourrait alors permettre de localiser le point de fusion T_{II} de la phase solide II,

Fig: 4



apparaissant à la pression atmosphérique, à l'état métastable.

La vérification de ces hypothèses a été cherchée dans l'étude de corps restant facilement en surfusion. L'un des plus remarquables à cet égard est le gallium.

II - SURFUSION ET POLYMORPHISME DU GALLIUM.

En 1935, BRIDGMAN [2] établit le diagramme température-pression du gallium. Il révèle l'existence d'une phase solide Ga II apparaissant aux pressions supérieures à 12 050 kg/cm^2 et celle d'une seconde phase II', apparaissant à l'état métastable dans le domaine de stabilité de Ga II. En prolongeant la courbe de fusion de Ga II, à partir du point triple liquide-Ga I - Ga II, on peut localiser le point de fusion T_{II} = - 15,8°C de la phase II qui apparaitrait à la pression atmosphérique (fig. 5).

En 1960, par l'analyse thermique d'une masse de plusieurs grammes, DEFRAIN [3] établit effectivement l'existence d'une phase solide métastable, fondant à -16,3°C, qu'il identifie à la phase Ga II par ses propriétés thermodynamiques : chaleur latente de fusion, changement de volume à la fusion.

Il montre également [4] que la présence de la galline β favorise la solidification du métal en Ga normal. Il lui parait alors souhaitable de travailler sur de petits échantillons contenant par conséquent peutd'impuretés. Dans cette intention, le gallium liquide est dispersé dans divers émulsionnants.

En 1962, l'analyse thermique différentielle de certaines gouttelettes extraites de ces émulsions, permet à BOSIO [5] de mettre en évidence, à la pression atmosphérique, une deuxième phase solide, métastable, de gallium : le gallium γ, qui fond à T_γ = -35,6 ± 0,3°C.

On pouvait alors penser que l'apparition de cette nouvelle phase n'était que la manifestation à la pression atmosphérique d'une autre phase du gallium stable à très haute pression.

De fait, une étude récente, effectuée à haute pression par JAYARAMAN et al. [6] a montré l'existence d'une nouvelle phase solide : le gallium III ; le point triple Ga III, Ga II, liquide ayant pour coordonnées 45°C et 30 kbars. L'extrapolation linéaire de la courbe d'équilibre Ga III-liquide permet de localiser la température de fusion T_{III} de Ga III à -37,5°C, si celle-ci peut apparaître à la pression atmosphérique. Il est donc probable, étant données les valeurs très voisines des températures de fusion T_γ et T_{III} que Gaγ et Ga III sont identiques. D'ailleurs, JAYARAMAN et al. ont remarqué que le Ga III pouvait être obtenu à l'état métastable dans le domaine de stabilité de Ga II et ils ont expliqué ainsi l'apparition de la phase Ga II' de BRIDGMAN. Cependant, en attendant l'identification de deux phases par des mesures thermodynamiques, nous continuerons à les distinguer. (fig. 5)

III - UTILISATION DES RAYONS X DANS LES ETUDES AUX HAUTES PRESSIONS.

L'apparition, à la pression atmosphérique, de phases stables à haute pression, est particulièrement intéressante pour le cristallographe. L'étude par diffraction des rayons X des phases solides stables à haute pression pose, en effet, des problèmes techniques difficiles à résoudre.

La seule méthode de diffraction qu'on puisse utiliser est la méthode de Debye-Scherrer. L'échantillon est placé à l'intérieur d'une petite bombe relativement transparente aux rayons X et soumis à des pressions élevés.

En 1949, LAWSON et RILEY [7] décrivent une bombe au beryllium qui peut être utilisée jusqu'à 10 kbars. Les diagrammes de Debye-Scherrer obtenus permettent d'identifier au moins cinq raies. Avec des réseaux simples cette information limitée est malgré tout suffisante.

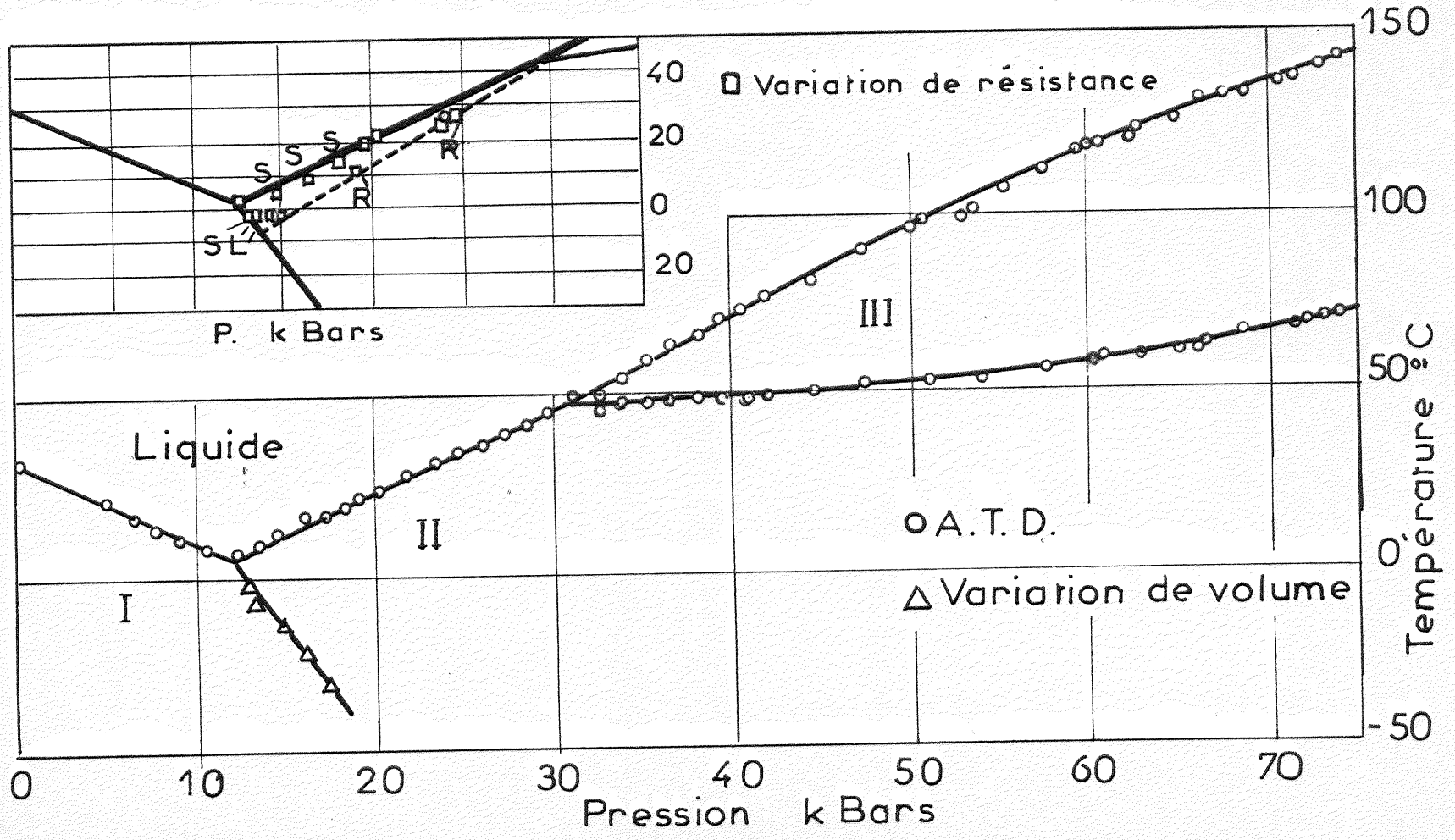
En 1950, LAWSON et TANG [8] mettent au point une bombe comportant deux monocristaux de diamant serrés l'un contre l'autre. L'échantillon qui se trouve entre ces monocristaux est soumis à l'action de deux pistons. Cette méthode a permis l'obtention de diagrammes de Debye-Scherrer comprenant une quinzaine d'anneaux pour la calcite. La pression à laquelle l'échantillon est soumis peut aller jusqu'à 30 kbars.

En 1957, JAMIESON [9] propose une méthode utilisable dans un domaine de pression intermédiaire. Il utilise un monocristal de diamant dans lequel il perce un trou. L'échantillon est placé dans cette cavité et comprimé par des pistons. JAMIESON étudie, par cette méthode, l'iodure de potassium, le cadmium et la calcite.

Enfin, tout récemment, en 1964, D.B. Mc WHAN et W.L. BOND [10] ont utilisé comme bombe un disque de 2,38 cm de diamètre et de 0,64 mm de hauteur. L'échantillon est placé dans un trou au centre du disque et pressé entre deux enclumes de carbure de tungstène. Les pressions obtenues peuvent atteindre 100 kbars. Le lanthane a été étudié par cette méthode. Ces auteurs signalent également que Mc WHAN et A. JAYARAMAN ont obtenu des clichés des phases solides du gallium apparaissant à haute pression. Ces résultats n'ont pas été publiés.

Toutes ces méthodes présentent cependant des inconvénients. En premier lieu, elles ne permettent de réaliser que des diagrammes de poudre. On ne peut donc étudier que des structures simples. Par ailleurs, il faut tenir

Fig: 5


Variation de résistance
A.T.D.
Variation de volume
Liquide
I
II
III
S
L
R
P. k Bars
40
20
0
20
150
100
50°C
0
-50
Température
0
10
20
30
40
50
60
70
Pression k Bars

compte de l'absorption et de la diffusion dues aux parois de la bombe, et de l'absorption de l'échantillon. Il est également difficile de connaître la véritable pression à l'intérieur de l'échantillon. Des radiations de faible longueur d'onde (M_o) doivent être utilisées pour pouvoir observer la diffusion due à l'échantillon. Mais on obtient alors sur les clichés des taches de Laue et un fond continu intense dus aux parois de la bombe ce qui interdit de longues expositions.

La plupart de ces difficultés n'existent pas à la pression atmosphérique. L'étude cristallographique des phases stables à haute pression mais qui apparaissent à la pression atmosphérique, peut donc se faire dans de bien meilleures conditions. C'est ainsi que la structure de la phase II du gallium a pu être déterminée récemment [11] . La structure de la phase stable, elle, était connue depuis 1933 [12].

CHAPITRE II

CONSIDERATIONS SUR LES STRUCTURES DES PHASES SOLIDES I ET II DU GALLIUM.

I - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE LA PHASE STABLE : GALLIUM I

La structure du gallium a été étudiée pour la première fois par F.M. JAEGER, P. TERPSTRA et H.G.K. WESTENBRINK [13] . D'après ces auteurs, le gallium aurait appartenu au système quadratique.

En 1933, LAVES montra qu'en fait le gallium cristallise dans le système orthorhombique, avec les paramètres :

$a = b = 4,515 \pm 0,005$ Å $\quad c = 7,657 \pm 0,07$ Å

Toutes ces valeurs sont exprimées en Å à partir des unités kx.

Le groupe spatial est C cmb ou D_{2h}^{18} . Les atomes sont placés en position f dans la notation de Wyckoff :

8 f m $\pm(x,o,z)$; $(x,1/2,1/2+z)$

Les coordonnées réduites données par LAVES sont :

$x = 0,080 \pm 0,001$ Å $\quad z = 0,153 \pm 0,002$ Å

En 1935, BRADLEY [14] reprit l'étude du gallium. Il confirma le groupe spatial, mais il trouva des valeurs légèrement différentes pour les constantes du réseau et les coordonnées réduites. Voici ses valeurs :

$a = 4,5259 \pm 0,0001$ Å $\quad b = 4,5199 \pm 0,0001$ Å

$c = 7,6603 \pm 0,0002$ Å

$x = 0,0785 \pm 0,0005 \quad z = 0,1525 \pm 0,0005$

La figure 6 représente la projection du centre

des atomes composant quatre mailles sur le plan 100. Les chiffres représentent les cotes des atomes suivant l'axe a. Ceux-ci sont placés aux sommets d'hexagones déformés.

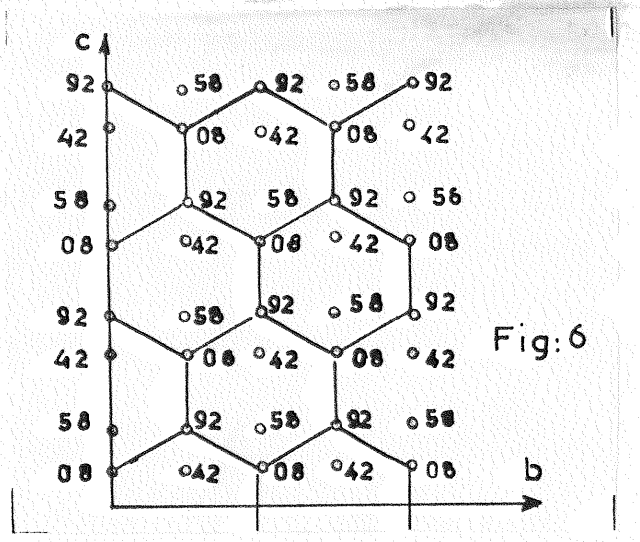


Fig: 6

La longueur de la maille dans la direction de a est choisie comme unité de longueur.

La figure 7 montre l'arrangement des atomes dans le plan (010)

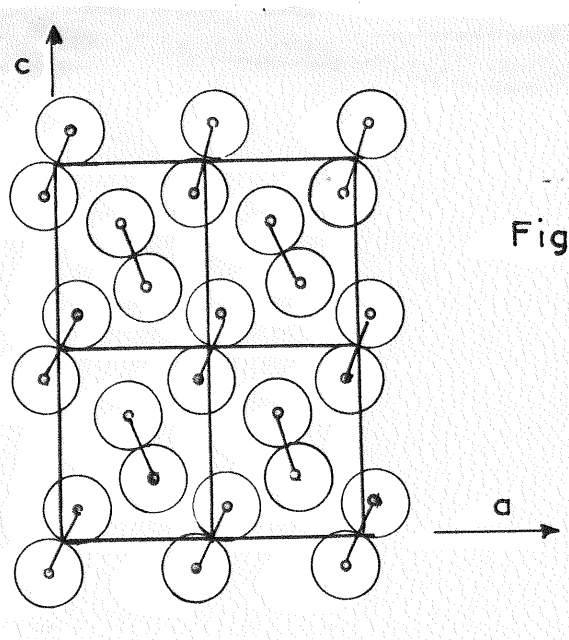


Fig: 7

Dans ce plan les atomes occupent les sommets d'hexagones déformés mais plans. Cette figure montre également

que chaque atome a un seul proche voisin, ce qui a suggéré à LAVES l'idée de l'existence de molécules Ga_2. Leurs axes seraient parallèles aux plans (010) et feraient un angle $\pm$ 17° avec l'axe cristallographique c.

Tout récemment, en 1962, BRAHAMA, SHARMA et DONOHUE [15] ont repris l'étude de la structure du gallium. Ils ont utilisé la méthode de Weissenberg. L'échantillon irradié était une goutte monocristalline de 0,1 mm de rayon, ce qui leur a permis de faire de bonnes corrections d'absorption.

Voici les valeurs qu'ils ont trouvées pour les coordonnées réduites :

$$x = 0{,}0810 \pm 0{,}0006 \qquad z = 0{,}1549 \pm 0{,}0008$$

Ils ont utilisé les paramètres de SWANSON et FUYAT [16]. Leurs résultats montrent également que chaque atome de gallium possède :

1 voisin à 2,484 $\pm$ 0,012 Å
2 voisins à 2,691 $\pm$ 0,007 Å
2 voisins à 2,730 $\pm$ 0,003 Å
2 voisins à 2,788 $\pm$ 0,007 Å

II - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE D'UNE PREMIERE PHASE CRISTALLINE METASTABLE DU GALLIUM : LE GALLIUM II

Ce travail a été effectué par H. CURIEN, A. RIMSKY et A. DEFRAIN [11]. Nous décrirons brièvement leur méthode expérimentale et nous rappellerons rapidement comment ils ont déterminé le réseau et les paramètres de la maille. Nous donnerons des détails complémentaires à ce sujet au chapitre 5, à propos de l'étude que nous avons faite de l'autre phase instable du gallium : le gallium γ, les méthodes utilisées dans les deux cas étant

à peu près identiques. Nous insisterons par contre davantage sur les raisonnements qui leur ont permis de déterminer la structure proprement dite.

La phase solide métastable gallium II est obtenue à partir du gallium en surfusion. On chauffe au-dessus de son point de fusion (29,78°C), une masse de métal d'une dizaine de grammes environ, que l'on refroidit ensuite. Deux processus peuvent alors se produire :

- la surfusion cesse à une température supérieure à -16° : le liquide cristallise alors suivant la forme stable,
- la surfusion se maintient et ne cesse qu'à une température comprise entre -17 et -20°C: on peut alors constater le phénomène suivant : la température du système vient se fixer sur un palier à -16,3°C pendant un temps variable, atteignant parfois une heure. Cette partie de l'expérience correspond à la solidification progressive du liquide surfondu en la forme instable Ga II. Mais le plus souvent, on observe avant la fin du palier un phénomène exothermique qui résulte du passage à l'état solide de la phase instable à la phase stable.

Pour réaliser l'étude cristallographique de cette nouvelle phase il a donc fallu mettre au point un dispositif permettant d'obtenir le cristal à étudier directement dans la chambre de diffraction (chambre de Weissenberg). Par ailleurs, n'ayant aucune action sur l'orientation du cristal, il a fallu relever la totalité des informations sur la réflexion sélective des rayons X en une seule opération.

Mode opératoire.

Au porte-cristal de la chambre de Weissenberg est fixé un tube de plexiglass dont l'axe coïncide avec

l'axe de rotation et qui est fermé du côté opposé au support par une feuille de céllophane. Ce tube est rempli de gallium liquide par un orifice latéral. Un couple thermoélectrique permet de saisir l'apparition et la transformation de la phase instable. L'échantillon est placé dans un courant d'azote froid.

Un premier film est enroulé sur le cylindre diaphragme de la chambre, ouvert au maximum. Un second film est placé en position normale sur les deux demi-coques. Le premier film, fixe, permet de connaître la direction d'une réflexion ; la position de la préparation au moment de cette réflexion est donnée par le second film.

Comme il était impossible de travailler avec le faisceau tangent à la surface de la préparation, la chambre a été inclinée d'un angle de 20° par rapport à la direction du faisceau incident comme il est indiqué sur la figure suivante :

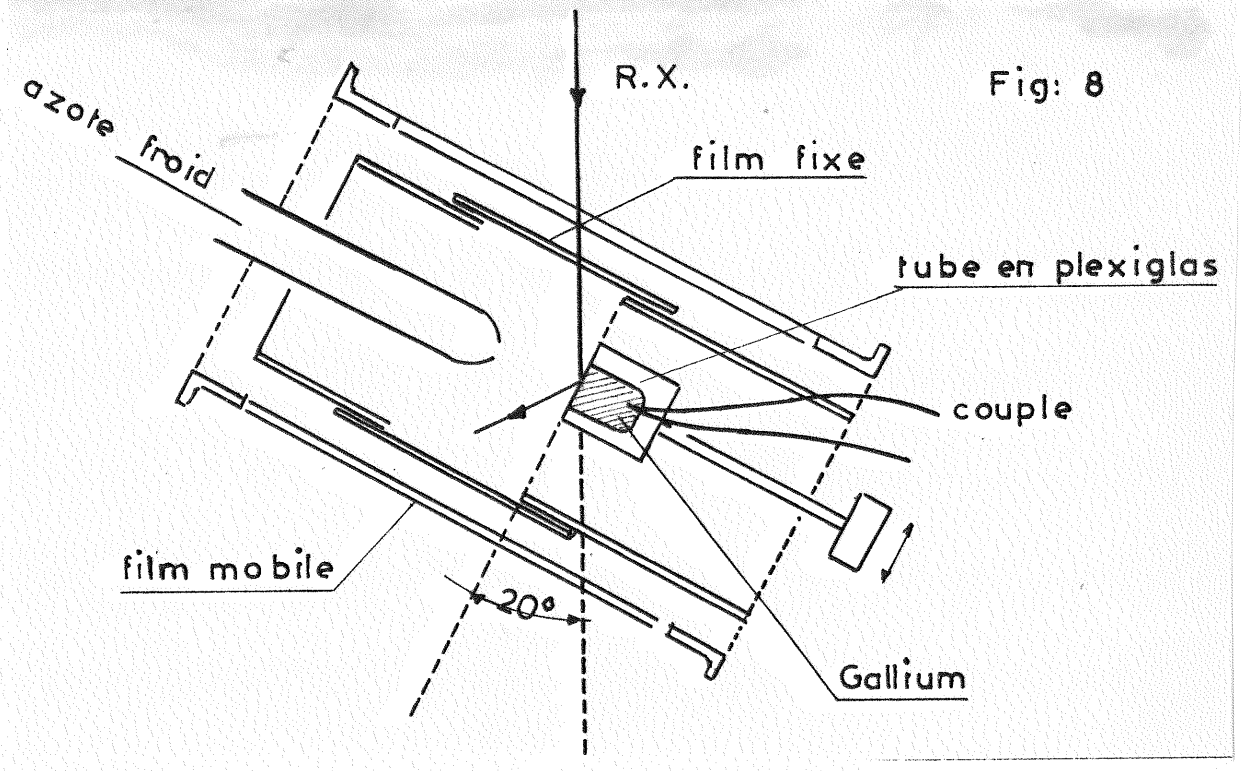


Fig: 8

Sept expériences distinctes ont été effectuées.
Le dépouillement des clichés a permis de reconstituer l'espace réciproque du cristal. Les intensités des réflexions ont été mesurées et corrigées de l'absorption, du coefficient de Lorentz et de la polarisation.
Le coefficient d'agitation thermique du cristal a pu être mesuré par l'étude de la corrélation logarithmique du facteur de structure unitaire en fonction de $\sin^2\theta/\lambda^2$.
Cette étude a également permis l'ajustement des valeurs observées aux valeurs calculées par la détermination - pour chacune des expériences - du facteur d'échelle.

Réseau et maille

La maille réciproque étant déterminée, il est facile de remonter à la maille directe. Celle-ci est orthorhombique avec un réseau du type c. Ses paramètres sont :

$$a = 2{,}90\ \text{Å} \pm 0{,}03 \qquad b = 8{,}13\ \text{Å} \pm 0{,}03$$
$$c = 3{,}17\ \text{Å} \pm 0{,}03$$

Nombre Z d'atomes par maille La formule

$$Z = \frac{V \times D \times N}{M}$$

dans laquelle : V est le volume de la maille
N le nombre d'Avogadro
M la masse de l'atome-gramme de gallium
et D la densité de la phase instable:
$6{,}23\ g/cm^3$ à $-16{,}3°$

donne $Z = 4$ atomes par maille.

Groupe spatial.

Les réflexions hkl n'existent que pour

$$h + k = 2n$$

Un cristal orthorhombique dont le réseau est du type C peut appartenir à l'un des quinze groupes spatiaux :

$D_{2h}^{17\ a22}$ D_2^5 D_2^6 $C_{2v}^{11\ à\ 17}$. Une discussion, tenant compte des possibilités offertes par chacun de ces groupes a donc été faite.

A un atome placé, dans la maille, en position générale correspond un certain groupe spatial. Si cet atome est placé en position spéciale, les éléments de symétrie qui font passer d'un atome aux atomes équivalents peuvent être caractéristiques d'un groupe de symétrie plus simple dont les extinctions ne sont plus les mêmes : c'est ce qui se passe dans les "complexes réticulaires".

Or, dans la plupart des groupes envisagés, les positions de multiplicité deux ou quatre forment justement des complexes réticulaires. De ce fait les seuls groupes à retenir sont : D_{2n}^{17} D_{2h}^{19} et D_{2h}^{21}. Examinons successivement chacun de ces groupes.

1 - <u>Groupe D_{2h}^{21}</u>

Si le gallium II appartenait à ce groupe, les réflexions enregistrées devraient obéir aux deux conditions :

$h + k = 2n$ pour hkl et $h = 2n$ pour hko

Or les réflexions 190 et 1 11 0 ont été observées. Le groupe D_{2n}^{21} peut donc être immédiatement éliminé.

2 - <u>Groupe D_{2h}^{19}</u>

Les éléments de symétrie de ce groupe, projetés sur le plan xy, se répartissent ainsi :

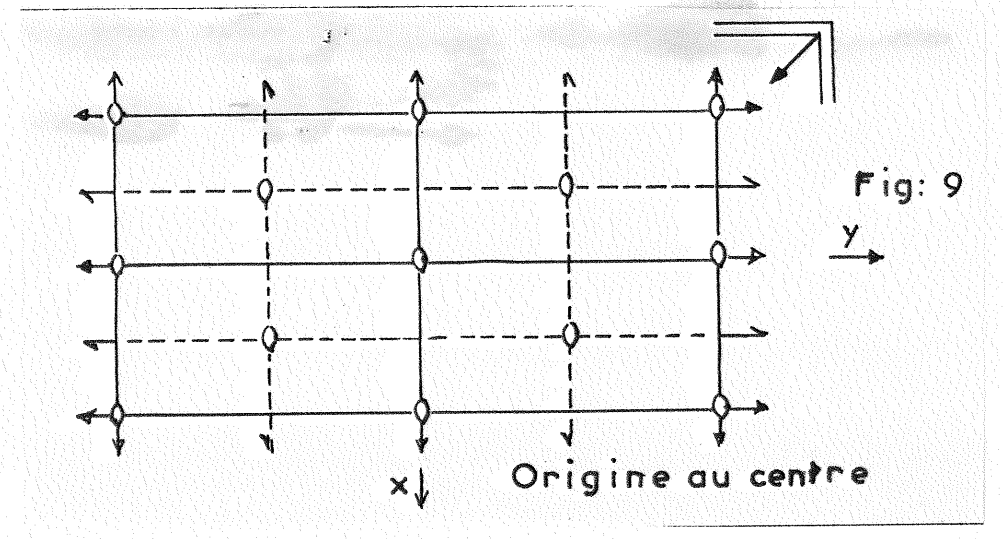


Fig: 9

Les positions des atomes peuvent être les suivantes :

16	r	1	xyz	$\bar{x}\bar{y}z$	$x\bar{y}\bar{z}$	$\bar{x}y\bar{z}$
			$\bar{x}\bar{y}\bar{z}$	$xy\bar{z}$	$\bar{x}yz$	$x\bar{y}z$
4	l	mm	0 1/2 z	0 1/2 $\bar{z}$		
4	k	mm	0 0 z	0 0 $\bar{z}$		
4	j	mm	0 y 1/2	0 $\bar{y}$ 1/2		
4	f	2/m	1/4 1/4 1/2	1/4 3/4 1/2		
4	e	2/m	1/4 1/4 0	1/4 3/4 0		
2	d	mmm	0 0 1/2			
2	c	mmm	1/2 0 1/2			
4	i	mm	0 y 0	0 $\bar{y}$ 0		
4	h	mm	x 0 1/2	$\bar{x}$ 0 1/2		
4	g	mm	x 0 0	$\bar{x}$ 0 0		
2	b	mmm	1/2 0 0			
2	a	mmm	0 0 0			

Le nombre d'atomes par maille étant 4, deux cas sont possibles :

- la maille comprend deux atomes indépendants, chacun d'eux étant répété une fois par les éléments de symétrie,
- la maille comprend un atome indépendant qui est répété trois fois par les éléments de symétrie.

A - La maille possède deux atomes indépendants

L'occupation simultanée de deux ensembles de positions de multiplicité deux conduit soit à des complexes réticulaires du type Pmmm ou Fmmm [occupation de 2(a) + 2(b) ou de 2(a) + 2(c) ou de 2(c) + 2(d) ou de 2(b) + 2(d)] soit à un complexe réticulaire du type Cmmm mais à maille deux fois plus petite pour [2(a) + 2(d) ou 2(b) + 2(c)].

Donnons un exemple de complexe réticulaire du type Fmmm : soit 2(b) + 2(d). Les atomes se placent alors comme l'indiquent les figures 10 et 11.

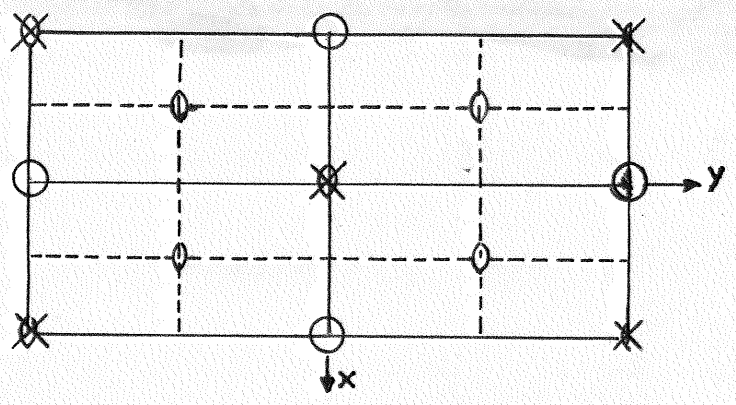


Fig: 10

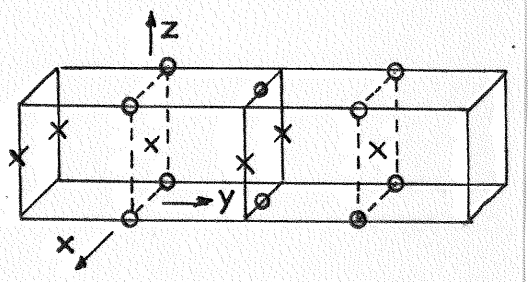


Fig: 11

en projection sur le plan xyo

o : atome au niveau zéro

x : atome au niveau 1/2

et dans l'espace. On voit sur cette figure qu'on a bien affaire à une maille (représentée en traits) dont toutes les faces sont centrées donc du type Fmmm.

- Etudions maintenant un exemple de complexe réticulaire du type Cmmm soit 2(a) + 2(d). On obtient bien cette fois une maille orthorhombique avec un réseau du type C, mais cette maille est deux fois plus petite ;

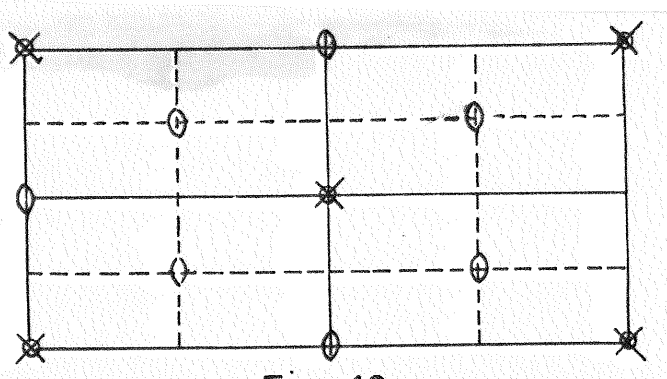
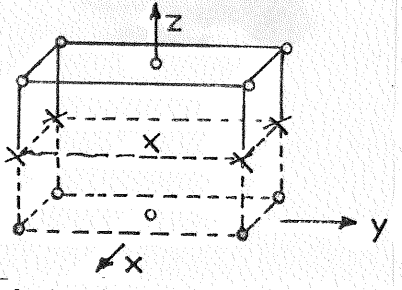


Fig: 12

Fig: 13



La véritable maille est ici dessinée en traits.

L'hypothèse selon laquelle la maille comprendrait deux atomes indépendants est donc à rejeter.

B - La maille comprend un seul atome indépendant

Parmi les positions de multiplicité 4, les positions 4(e) et 4(f) forment un complexe réticulaire du type Pmmm et sont donc à éliminer. En effet, prenons par exemple la position 4(e) :

Fig: 14

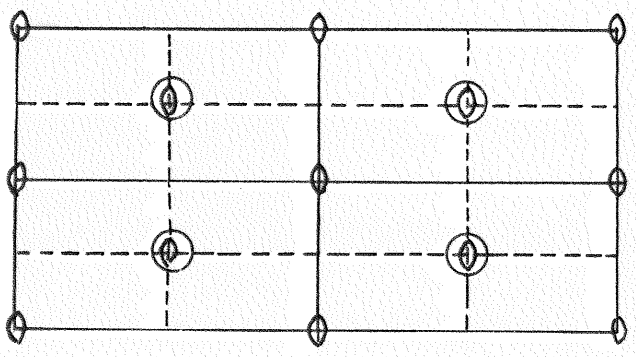
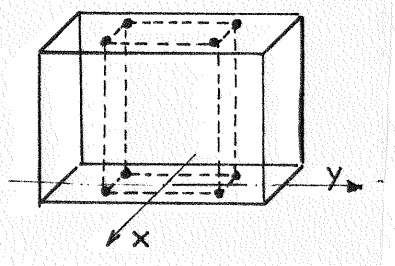


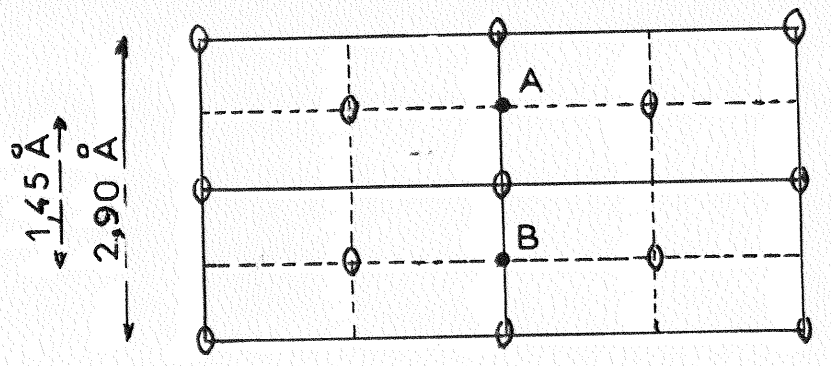
Fig: 15



On obtient bien un complexe réticulaire du type Pmmm représenté en pointillé sur la fig.15

Les ensembles 4(g) et 4(h) sont équivalents à un changement d'origine près de même que les ensembles 4(i) et 4(j) et les ensembles 4(k) et 4(l). Examinons donc d'abord les possibilités offertes par le groupe 4(g). La distance entre deux atomes de coordonnées xoo et $\bar{x}$oo sera maxima si ces atomes se placent aux points A et B du schéma suivant : (fig.16)

Fig: 16



Puisque a = 2,90 Å, la distance AB vaudra donc 1,45 Å. Or la distance minima entre premiers voisins dans le gallium normal est 2,44 Å. Cette hypothèse 4(g) est donc à éliminer. Pour des raisons analogues la position 4(k) n'est pas valable non plus.

De l'ensemble des positions possibles pour le groupe D_{2n}^{19}, il n'en reste par conséquent qu'une seule : la position 4(i) : [oyo] [oȳo] .

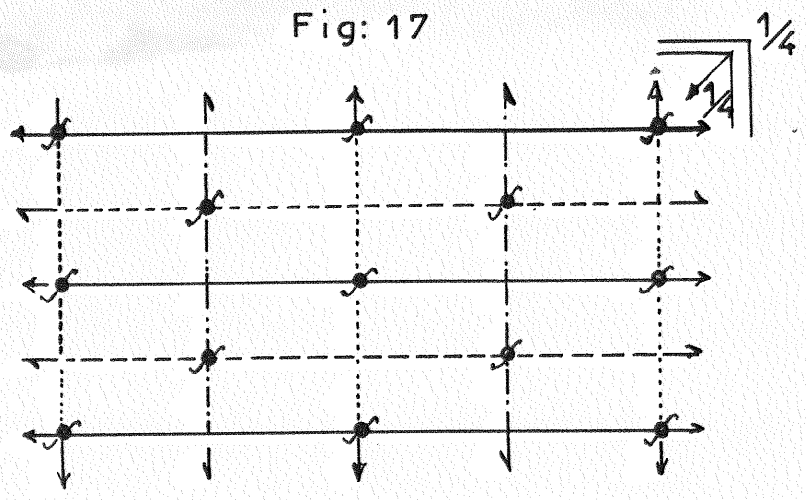
3 - Groupe D_{2n}^{17}

Dans ce cas, les réflexions hkl n'existent que pour h + k = 2n et les réflexions hol uniquement pour l = 2n. Représentons en projection sur le plan xy la position des éléments de symétrie à l'intérieur de la maille (fig. 17) :

Le nombre des atomes par maille étant 4, les atomes ne peuvent donc se trouver qu'en position spéciale c'est-à-dire dans les positions a b c de la notation

de Wyckoff

Fig: 17



4	c	mm	0 y 1/4	0 $\bar{y}$ 3/4
4	b	2/m	0 1/2 0	0 1/2 1/2
4	a	2/m	0 0 0	0 0 1/2

Mais deux de ces positions 4(a) et 4(b) sont à éliminer. En effet, du fait de la présence d'un miroir horizontal au niveau 1/4, une couche d'atomes située au niveau zéro se reproduira d'une manière absolument identique au niveau 1/2. La période suivant z ne serait plus alors c mais $\frac{c}{2}$, ce qui est incompatible avec les données expérimentales.

Il ne reste donc pour ce groupe que la possibilité 4(c).

L'ensemble de la discussion qui vient d'être faite montre que deux hypothèses peuvent être retenues :

a) le groupe D_{2h}^{19} (Cmmm) les atomes étant en 4(i)

b) le groupe D_{2h}^{17} (Cmcm) les atomes étant en 4(c)

Le fait que sur aucun diagramme l'on n'ait

observé de réflexions h0l avec l impair milite en faveur de l'hypothèse II.

Cependant, c'est la mesure de la valeur absolue des facteurs de structure qui a permis de faire un choix définitif entre ces deux solutions.

La partie géométrique A du facteur de structure s'écrit :

$$(1)\quad A = 4 \cos 2\pi ky \qquad \text{pour } D_{2n}^{19}$$

$$(2)\quad \begin{aligned} A &= 4 \cos 2\pi ky && \text{si } l = 4n \\ &= -4 \sin 2\pi ky && \text{si } l = 4n + 1 \\ &= -4 \cos 2\pi ky && \text{si } l = 4n + 2 \\ &= 4 \sin 2\pi ky && \text{si } l = 4n + 3 \quad \text{pour } D_{2n}^{17} \end{aligned}$$

On s'aperçoit que le facteur de structure, dans la première hypothèse ne dépend que de k ; dans la seconde il dépend de k et de l. Or l'expérience montre que les facteurs de structure observés dépendent de k et de l. Le groupe spatial du gallium II est donc le groupe D_{2n}^{17}. Ceci reçoit d'ailleurs une nouvelle confirmation, par l'exécution sur le plan 0yz d'une projection de Patterson, réalisée au moyen du photosommateur de Von Elle.

Les formules (1) et (2) montrent que les facteurs de structure sont indépendants de h. Il est donc possible de reconstituer entièrement le plan 0kl qu'il s'agisse du groupe D_{2n}^{17} ou du groupe D_{2n}^{19}. Pour un k et un l donnés, en effet, toutes les réflexions hkl auront la même intensité.

La photosomme obtenue [11] permet de constater la présence de pics de coordonnées (y, 1/2) ce qui élimine définitivement le groupe D_{2n}^{19}. Dans ce cas les pics auraient dû se trouver en (y,0).

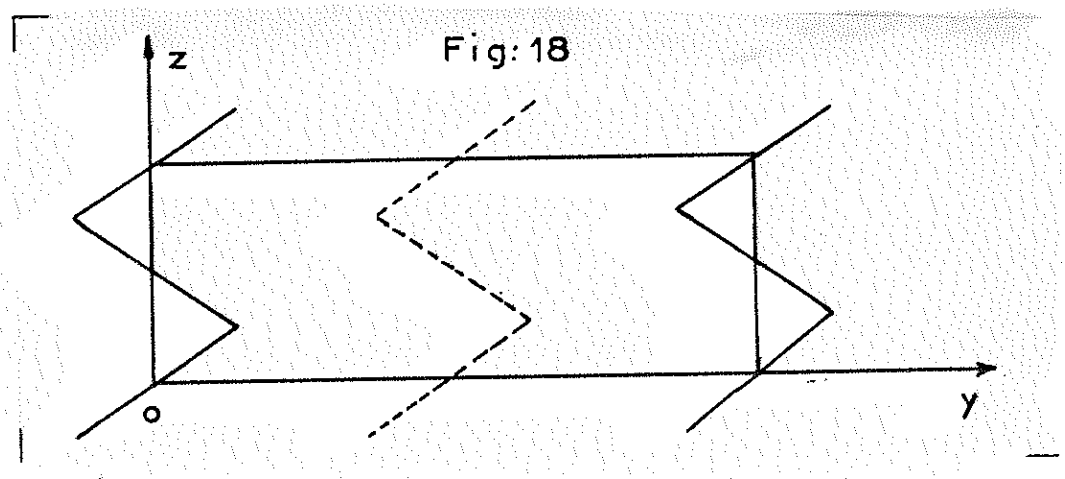
Le groupe spatial est donc bien le groupe D_{2n}^{17}.

Structure

La photosomme montre également que la coordonnée y est voisine de 0,125. Cette valeur permet la détermination des signes des facteurs de structure, grace à la formule (2), et la réalisation d'une projection de Fourier de la structure sur le plan Oyz. Un pointé plus précis de la position de l'atome peut alors être fait et donne pour y la valeur 0,133.

Le facteur de reliabilité $R = \frac{\sum|Fo - Fc|}{\sum|Fo|}$ grace auquel on peut apprécier la précision d'une structure est ici égal à 0,12. Dans cette expression Fo représente les facteurs de structure observés et Fc les facteurs de structure calculés. La précision est évidemment d'autant meilleure que le facteur R est plus petit; cependant, une structure dont le coefficient de reliabilité est 0,12 est considérée comme étant connue avec une très bonne précision.

La structure de la phase instable est donc la suivante : les atomes de gallium sont disposés suivant des chaînes en zig-zag, dont la direction générale est parallèle à l'axe Oz. La distance entre deux proches voisins vaut 2,68 Å et l'angle Ga-Ga-Ga est de 72°30'. Chaque atome possède quatre voisins plus lointains à 2,87 Å, deux autres à 2,90 Å, les deux suivants étant à 3,17 Å. Le schéma suivant représente la projection des atomes sur le plan Oyz :



Les chaînes en trait plein sont au niveau zéro
Les chaînes en pointillé sont au niveau 1/2

CHAPITRE III

LES CONDITIONS D'OBTENTION D'UNE DEUXIEME FORME CRISTALLINE METASTABLE DU GALLIUM: Ga γ - ETUDE DE LA SURFUSION DU GALLIUM -

La phase I du gallium a été obtenue à partir de masses de métal de plusieurs grammes, maintenues en surfusion. Comme nous l'avons dit au chapitre I, c'est l'étude de petites gouttes de gallium qui a permis la mise en évidence de la phase γ.

Nous allons maintenant décrire la façon dont on obtient ces gouttes et l'appareillage utilisé pour les étudier. Nous donnerons ensuite quelques uns des résultats auxquels les expériences ont permis d'aboutir.

I - LES EMULSIONS

De nombreux émulsionnants ont été essayés : palmitate de sodium, acide laurique, laurate de polyethylène glycol, stéarate de sodium... Mais c'est surtout l'oléate de sodium qui a été utilisé.

Le mode opératoire est le suivant : le gallium est d'abord chauffé bien au-dessus de son point de fusion (T_I = 29,78°C) - à 100° - dans de l'eau distillée additionnée d'acide chlorhydrique, puis séché, versé dans un tube contenant une solution alcoolique d'oléate de sodium et vigoureusement agité. Le traitement préalable par l'acide a pour objet de détruire partiellement l'oxyde au sein de la masse métallique. On obtient ainsi de fines gouttelettes de gallium liquide, enrobées d'un film d'oléate qui les

protège contre l'oxydation. Les diamètres des gouttes sont compris entre 100 et 800μ. Une gouttelette est ensuite extraite de l'émulsion et étudiée par analyse thermique différentielle.

II - APPAREILLAGE.

Le dispositif employé a été mis au point par L. BOSIO et A. DEFRAIN [17].

Il s'agit essentiellement d'un couple thermoélectrique différentiel dont le schéma de principe est donné sur la figure 19

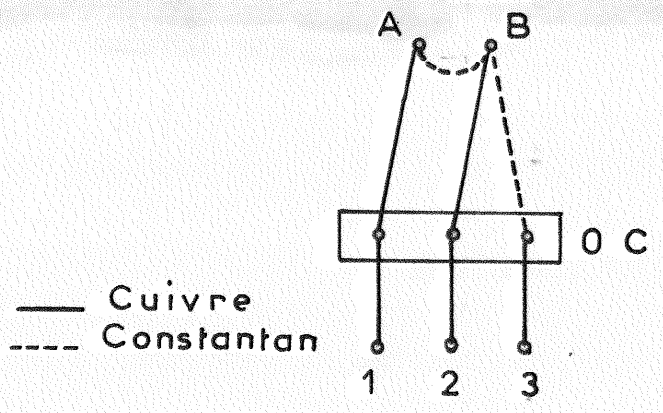


Fig : 19

Il comporte une chaîne cuivre-constantan dont les extrémités sont branchées aux bornes d'un millivoltmètre et qui sert à déterminer la température de la soudure triple par rapport à une température de référence qui est celle de la glace à 0°. Une autre chaîne cuivre-constantan-cuivre dont les extrémités sont branchées aux bornes d'un galvanomètre associé à un suiveur de spot enregistreur, permet de déceler les différences de température entre les deux soudures chaudes. La goutte est placée sur la soudure triple. Il est donc possible de connaître sa température à chaque instant. D'autre part, au moment d'une cristallisation ou d'une fusion,

la libération ou l'absorption de chaleur provoque entre les deux soudures un écart de température qui se traduit par un signal sur le thermogramme. Afin d'éviter, en l'absence de phénomène thermique dû à un changement de phase de l'échantillon métallique, une différence de température entre les soudures A et B, celles-ci sont logées dans deux cavités C_1 et C_2 ménagées dans un cylindre en laiton, muni d'un couvercle E (fig. 20).

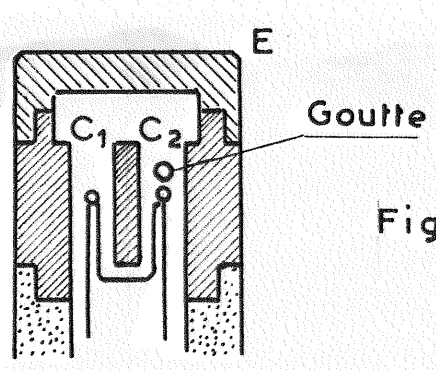
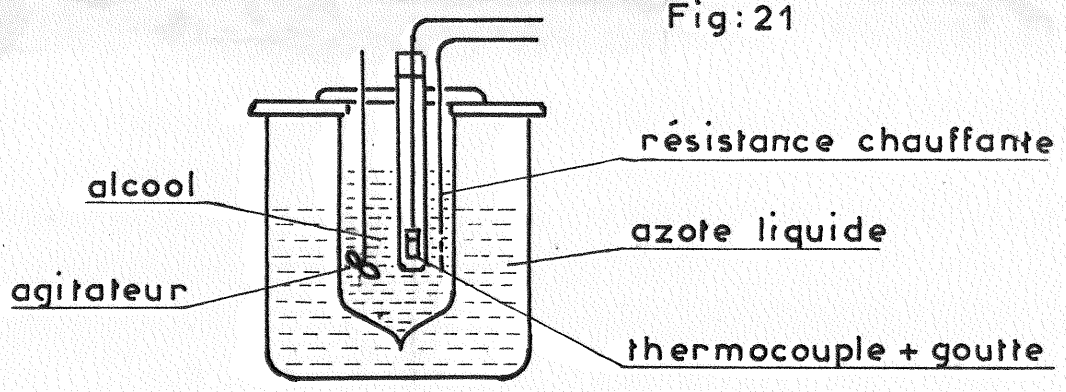


Fig: 20

Ce dispositif peut être utilisé dans un intervalle de température compris entre -150 et +450°C. Il permet de détecter des phénomènes thermiques correspondant à l'absorption ou à la libération d'une quantité de chaleur de l'ordre de 10 microcalories. Les températures de cristallisation des gouttes sont repérées à ± 0,05°C, celles des fusions à ± 0,3°C.

L'échantillon est refroidi par un bain d'alcool placé lui-même dans un bain d'azote liquide. Le réchauffement est assuré par une résistance chauffance R plongeant dans l'alcool (fig. 21)



III - MARCHE D'UNE EXPERIENCE.

On sélectionne une goutte que l'on dépose sur la soudure triple du thermocouple. On met celui-ci dans un tube à essai et on plonge le tout dans l'alcool. La température de l'échantillon diminue. A une température qui est presque toujours inférieure à -50°, on observe sur l'enregistreur un pic exothermique correspondant à la cristallisation. On arrête alors le refroidissement et on chauffe le système au moyen de la résistance R. Plusieurs cas sont alors possibles :

1°) On observe un pic endothermique à -16,3°C : la goutte a donc cristallisé suivant la phase II du gallium qui fond à -16,3°C.

2°) On remarque un pic endothermique à -35,6°C qui correspond à la fusion du gallium γ : la goutte a donc cristallisé en la forme Ga γ.

3°) Après la cristallisation, on note un second pic exothermique. Si ce signal est petit par rapport à celui de la solidification, il correspond à la transformation gallium $\gamma \longrightarrow$ gallium II, car le dégagement de chaleur mis en jeu dans cette transformation est très faible. Dans ce cas, la fusion a lieu à -16,3°C.

Si au contraire, ce second pic est plus grand, il s'agit d'une transformation gallium $\gamma \longrightarrow$ gallium I ou gallium II $\longrightarrow$ gallium I. La fusion s'observe alors à 29,78°C.

IV - RESULTATS.

L'analyse thermique différentielle d'un grand nombre de gouttes nous a permis de constater que l'apparition de la phase I est excessivement rare. Dans les émulsions, la phase stable semble être la phase II. Ceci confirme le rôle joué par l'oxyde. Nous avons dit, en effet, plus haut que le gallium II, en masse de plusieurs grammes se transforme spontanément en gallium normal, et que cette transformation est favorisée par la présence de galline β. Dans les émulsions, la probabilité d'obtenir des gouttes exemptes d'impuretés, ou tout au moins en contenant très peu est considérablement augmentée. Il est donc normal, dans ces conditions, d'obtenir la phase II plus facilement et surtout de la maintenir plus longtemps.

Si la phase II peut être facilement obtenue, l'apparition de la phase γ est, par contre, beaucoup plus aléatoire.

C'est ainsi que sur 417 gouttes étudiées, 246 ont cristallisé suivant la phase II, 144 suivant la phase γ et 27 seulement suivant la phase I. Ce qui donne le pourcentage suivant :

59 % pour le gallium II

34,5 % pour le gallium γ

6,5 % pour le gallium I.

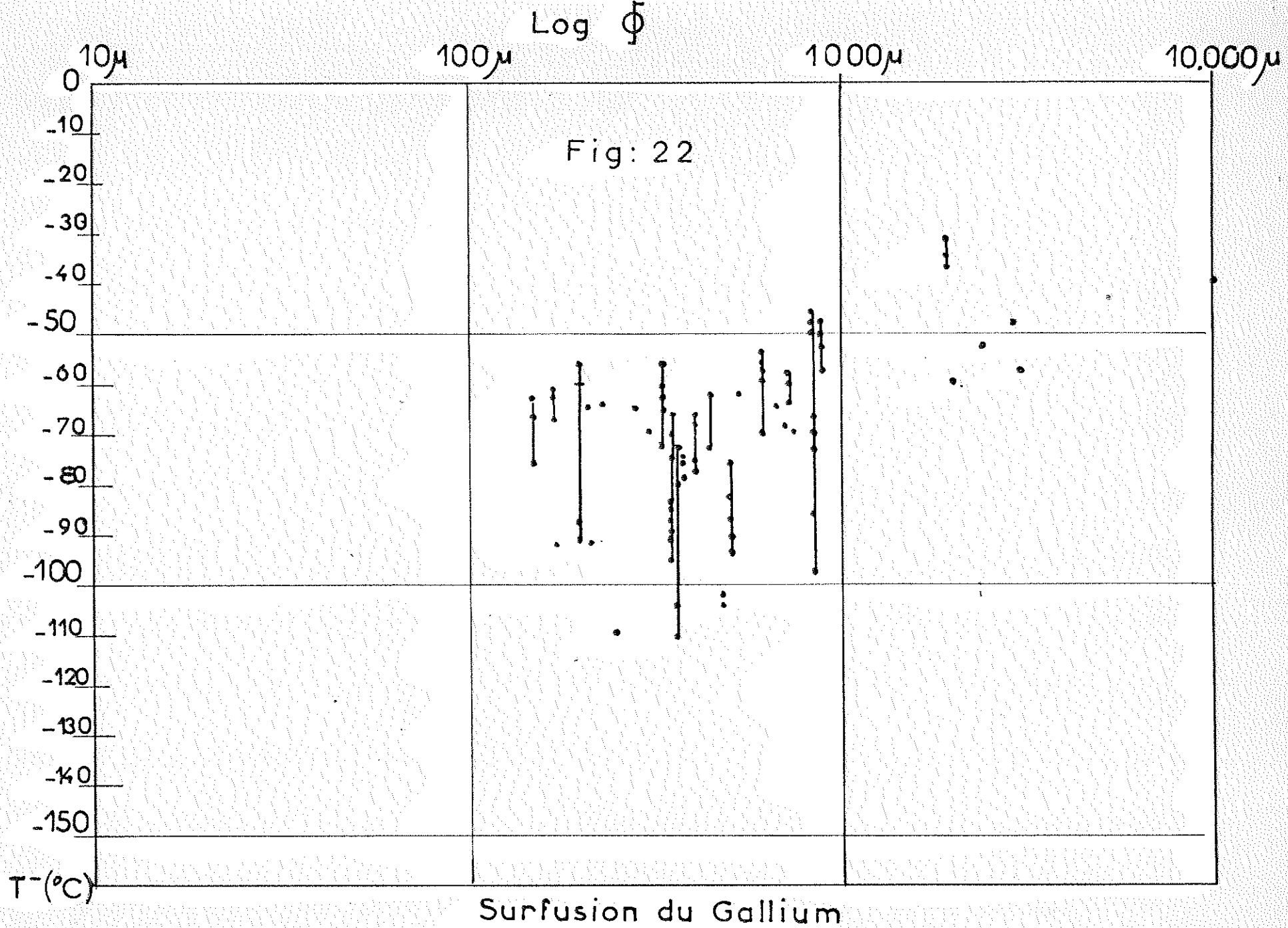
Il convient de remarquer cependant qu'une même goutte cristallisant suivant la phase γ peut, au cours d'une autre analyse thermique différentielle cristalliser suivant

une autre phase et "analysée" de nouveau redonner la phase γ. Donnons l'exemple d'une goutte ayant été cristallisée et fondue plusieurs fois :

Température de cristallisation	Température de fusion	Phase
- 63,8°C	- 35,6°	γ
- 63,8	- 35,6	γ
- 77,8	- 16,3	II
- 63,8	- 35,6	γ
- 64,4	- 16,3	II
- 62,4	- 35,6	γ
- 62	- 16,3	II

Dans la statistique donnée plus haut, cette goutte a été comptée parmi les 144 ayant cristallisé suivant la phase γ, bien que la phase II soit également apparue. Les gouttes ayant cristallisé plusieurs fois de suite suivant la phase γ et n'ayant cristallisé que sous cette forme sont excessivement rares. De telles gouttes ont cependant été "analysées" et recueillies. Mais tous les essais qui ont été faits pour rassembler plusieurs de ces gouttes et obtenir un échantillon d'un volume plus important ont échoué.

La plus basse température de cristallisation observée a été -108°C ce qui correspond à une surfusion de 138°. Mais la plupart des gouttes cristallisent entre -50° et -75°C. On peut noter à ce sujet que la surfusion augmente lorsque le diamètre des gouttes diminue, ce qui vérifie la théorie de la germination (fig.22). Sur cette figure, nous avons porté en abscisse le logarithme du


Log Φ
10μ
100μ
1000μ
10.000μ
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
-100
-110
-120
-130
-140
-150
T⁻(°C)
Fig: 22
Surfusion du Gallium

diamètre des gouttes et en ordonnée la température T^- à laquelle cesse la surfusion. Les points reliés par des traits verticaux correspondent à plusieurs expériences réalisées sur une même goutte.

L'utilisation de gouttes a permis d'augmenter considérablement la durée de vie du gallium II. Mais c'est surtout la durée de vie du gallium γ qui nous intéressait. L'expérience nous a montré que, fort heureusement, celui-ci peut être conservé plusieurs heures. L'étude de cette nouvelle phase par les rayons X s'est donc révélée possible. Les prochains chapitres vont être consacrés à cette étude.

CHAPITRE IV

METHODE ET DISPOSITIF EXPERIMENTAUX POUR L'ETUDE AUX RAYONS X DU GALLIUM γ.

La méthode de diffraction utilisée est la même que celle employée par H. CURIEN, A. DEFRAIN, A. RIMSKY (chapitre II). Ces derniers se sont d'ailleurs inspirés d'une méthode proposée par GUINIER et REGOURD qui, pour étudier des grains d'orientation quelconque, enregistraient successivement sur le même film, dans une chambre de Weissenberg, un diagramme de cristal tournant et un diagramme de Weissenberg [18].

Certaines différences existent cependant entre notre manière d'opérer et celle qui a permis la détermination de la structure du gallium II : nous avons, en effet, utilisé comme échantillon des gouttes de quelques centaines de microns de diamètre ; nous avons pu, de ce fait, travailler par transmission.

I - APPAREILLAGE.

Dans ces gouttes, le gallium se trouve à l'état surfondu. Il faut avant tout le solidifier ce qui nécessite deux dispositifs annexes :

- l'un assurant le refroidissement de l'échantillon
- l'autre permettant de suivre les transformations au cours du refroidissement ou du réchauffement.

A - Dispositif expérimental assurant le refroidissement de l'échantillon.

La goutte est placée dans un courant d'azote gazeux. Celui-ci est obtenu à partir de l'appareil schématisé sur la figure 23.

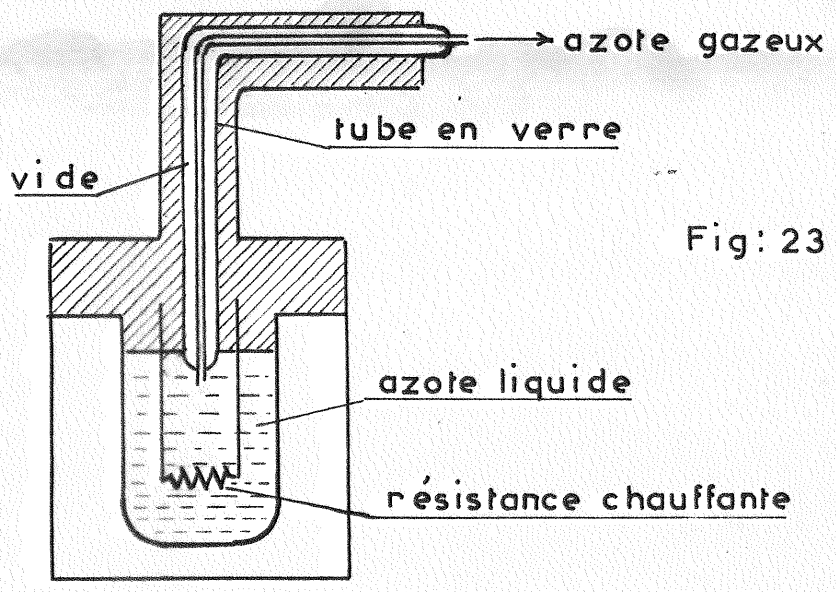


Fig: 23

Un vase Dewar de grande capacité, fermé par un bouchon en polystyrène expansé, est rempli d'azote liquide. Une résistance chauffante variable plonge dans l'azote. Lorsque la résistance chauffe, l'azote bout et le gaz est conduit vers l'échantillon par un tube en verre à double paroi.

B - Le couple thermoélectrique différentiel

Il permet de connaître à chaque instant la température de l'échantillon, ainsi que le moment précis de la cristallisation ou de la fusion.

Le principe est exactement le même que celui décrit au chapitre précédent. La réalisation due à

L. BOSIO est cependant un peu différente : les soudures sont en effet placées l'une au dessous de l'autre dans un tube de polyéthylène. La goutte métallique est protégée par un manchon de cellophane comme il est indiqué sur la figure 24.

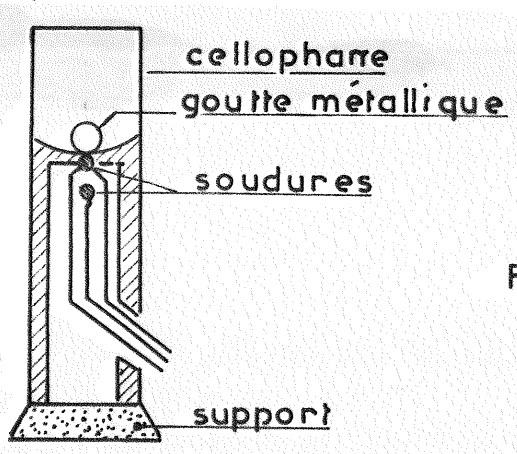


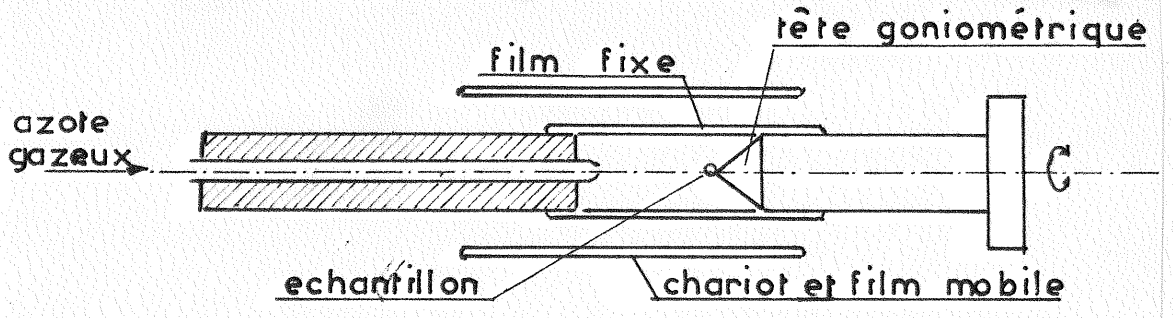
Fig: 24

Le support du couple est constitué par la tête goniométrique.
- La goutte peut cristalliser à n'importe quel moment et le cristal obtenu peut être orienté dans n'importe quelle direction ce qui implique l'utilisation d'une méthode de diffraction particulière.

C - Description de la méthode de diffraction

On opère avec une chambre de Weissenberg Wiebenga(Nonius) et on réalise en même temps et avec le même échantillon un diagramme de cristal tournant et un diagramme de Weissenberg. Pour cela, on enroule un premier film sur le cylindre diaphragme de rayon R_A, qui est ouvert au maximum. Ce film reste fixe, Le deuxième film est placé en position normale sur les deux demi-coques de rayon R_B. Celles ci sont solidaires d'un chariot animé d'un mouvement de translation proportionnel à la rotation du porte cristal. Les rayons X arrivent perpendiculairement à la direction de l'axe de la chambre.

Fig: 25



II - MARCHE D'UNE EXPERIENCE.

On extrait d'une émulsion une goutte de gallium d'environ 500 microns de diamètre. On la dépose sur la soudure triple du couple puis on place le manchon en cellophane. La tête goniométrique, à l'extrémité de laquelle est fixée le thermocouple est ensuite vissée sur son support, dans la chambre. On règle alors la position de la goutte de façon à ce qu'elle se trouve à la fois suivant l'axe de rotation du porte échantillon et dans le faisceau incident des rayons X.

Après avoir placé les films on refroidit la goutte par un courant d'azote gazeux. Au bout d'un quart d'heure la température de l'échantillon est d'environ -60°C. On note la température de cristallisation à laquelle correspond un signal exothermique et on règle le courant d'azote pour conserver le métal à l'état solide pendant toute la durée de l'expérience. Immédiatement après la solidification, on enclanche le mécanisme de la chambre et on irradie l'échantillon pendant plusieurs heures. On arrête ensuite le rayonnement ainsi que le mouvement de la chambre et le courant d'azote. La goutte se réchauffe et on note sa tempéra-

ture de fusion. Deux cas sont alors possibles :

- la fusion se produit à -16,3°C ou à 29,78°C. Les clichés correspondent à la phase II ou à la phase I et ne présentent par conséquent pas d'intérêt pour nous.
- la fusion se produit à -35,6°C ; la goutte à donc cristallisé suivant la phase γ. Il ne reste plus qu'à développer les clichés et à les interpréter.

Remarque :

La difficulté de ces mesures est grande car très souvent la goutte cristallisée en Ga γ ne se conserve pas sous cette forme pendant le temps nécessaire à l'obtention de clichés convenables.

CHAPITRE V

INTERPRETATION DES DIAGRAMMES

On réalise simultanément, et avec le même échantillon, un diagramme de cristal tournant et un diagramme de Weissenberg. L'interprétation de ces deux clichés permet de reconstituer le réseau réciproque du cristal étudié.

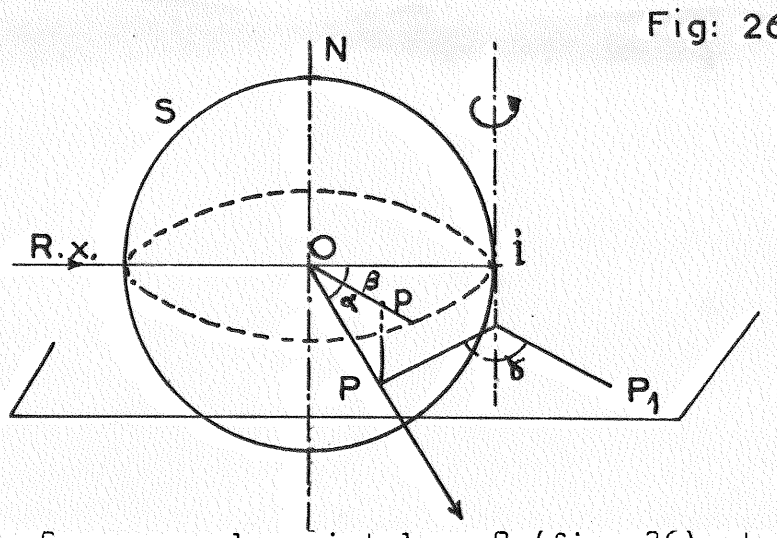


Fig: 26

Supposons le cristal en O (fig. 26) et soit S sa sphère de réflexion. Si le cristal tourne autour d'un axe ON, son réseau réciproque tourne autour d'un axe parallèle au premier, et passant par I point d'intersection du faisceau incident et de la sphère de réflexion. Lorsque l'un des noeuds P du réseau réciproque traverse la sphère de réflexion, la condition de Bragg est réalisée et il se produit une réflexion dans la direction OP. Toutes les méthodes uti-

lisées dans la recherche des structures par les rayons X ont pour but de reconstituer le réseau réciproque du cristal. Dans le cas présent, le problème consiste donc, d'une part à déterminer la position de P sur la sphère de réflexion, et d'autre part à repérer l'angle γ dont ce noeud a tourné à partir d'une position origine du réseau réciproque, position arbitraire mais fixe. Si l'on peut déterminer tous les angles γ correspondant à tous les nocuds P, on connaîtra ainsi l'emplacement de tous ces noeuds les uns par rapport aux autres. Il faut donc mesurer les trois angles α, β, γ.

a) Détermination de α.

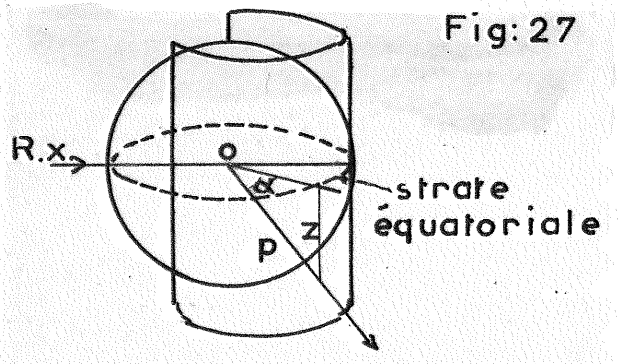


Fig: 27

Elle se fait grâce au diagramme de cristal tournant. La figure 27 montre la position du film fixe par rapport à la sphère de réflexion.
En mesurant la distance d'une tache à la strate équatoriale fig.2B, on détermine z et par conséquent : $tg\alpha = \frac{z}{R_B}$, R_B étant le rayon de la chambre de Weissenberg.

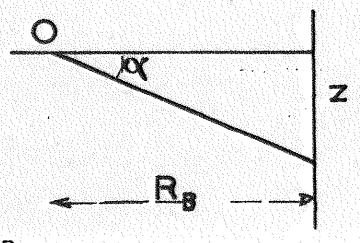


Fig: 28

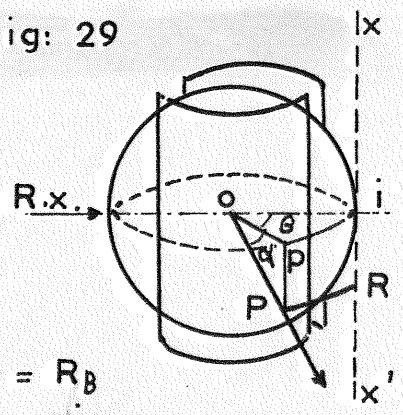
Remarque

On prend R_B rayon de la chambre de Weissenberg et non R_A, rayon du cylindre diaphragme autour duquel est enroulé le premier film, car on fait subir à celui-ci un agrandissement dans le rapport $\frac{R_B}{R_A}$, de façon à pouvoir comparer direc-

tement les deux films.

b) Détermination de β

Fig: 29



$op = R_B$

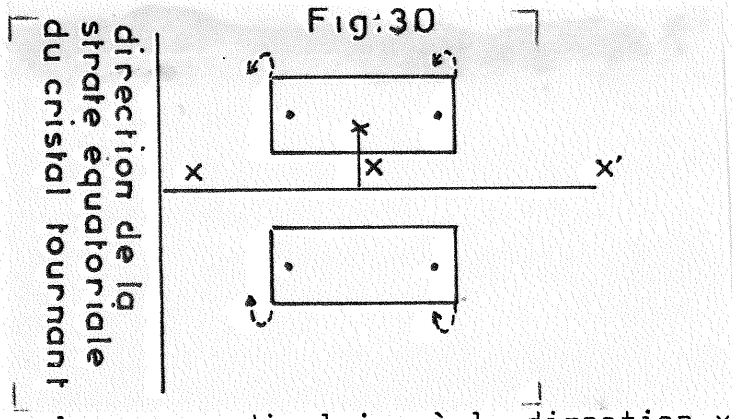
$PR = pi = x$

On peut la faire sur le cristal tournant, mais il est plus commode de se servir du diagramme de Weissenberg.

Les deux moitiés de film sont placées par rapport à la sphère de réflexion comme l'indique la figure 29.

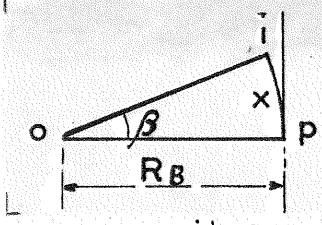
Si l'on déroule les deux moitiés du cliché sur un plan, on obtient la figure 30.

Fig:30



et dans un plan perpendiculaire à la direction xx' de la figure précédente (fig. 31).

Fig: 31



sur cette figure on voit que $x = R_B \beta$ d'où $\beta = \frac{x}{R_B}$

avec $R_B = \frac{180}{2\pi}$ (par construction)

$$\beta = \frac{2\pi x}{180} \quad \frac{180}{\pi}$$

$$\beta \text{ (degré)} = 2x \text{(mm)}$$

On peut donc maintenant placer le point P sur la sphère de réflexion : on trace, dans le plan équatorial, une droite faisant au point O un angle β avec la direction du faisceau incident. A partir de O on prend sur cette droite un segment Op égal à $\cos\alpha$, α étant l'angle défini en a. A partir de p, on trace une perpendiculaire au plan équatorial, sur laquelle on prend la distance $\sin\alpha$ = pP.

c) Détermination de γ

Elle se fait par l'étude comparée des deux diagrammes. Au moment où se produit la réflexion, les deux taches sont confondues si l'on rapporte les deux films au même rayon R_B. Mais l'un des films est animé d'un mouvement de translation proportionnel à la rotation du cristal. La deuxième tache va donc se trouver décalée par rapport à la première d'une distance proportionnelle à l'angle dont a tourné le cristal, donc le réseau réciproque, depuis l'instant où s'est produit la réflexion. Nous allons donc nous fixer une origine sur chacun des deux diagrammes et toutes les mesures seront faites par rapport à cette origine. On pourra ainsi déterminer les angles γ correspondant aux différents noeuds, à partir d'une position arbitraire, mais fixe du réseau réciproque. Pour faire ces mesures, nous plaçons les clichés de la façon suivante (fig. 32) :

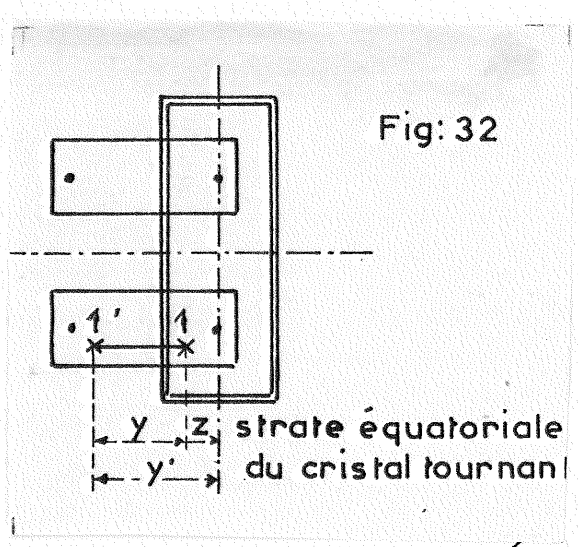


Fig: 32

Ce que nous cherchons, c'est l'angle γ correspondant à un noeud P ayant donné naissance aux taches 1 et 1'. Cet angle est proportionnel à la distance y séparant les deux taches. On voit sur la figure que :

$$y = y' - z$$

y' étant la distance de 1' à la ligne repère du diagramme de Weissenberg et z la distance définie en a.
Et comme le facteur de proportionnalité reliant la translation et la rotation est 2, nous avons :

$$\gamma = 2y$$

d) <u>Méthode pratique permettant la construction du réseau réciproque.</u>

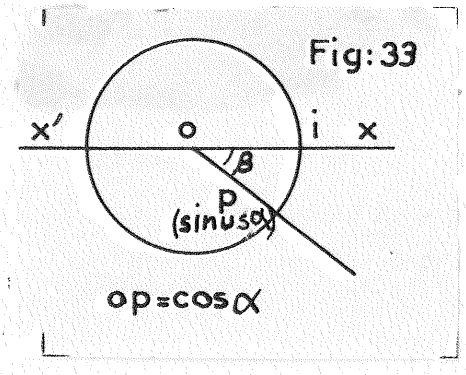
Il faut d'abord identifier, sur les deux clichés, les taches provenant de la même réflexion et les affecter du même numéro d'ordre.

On détermine ensuite les coordonnées de chacune d'entre elles : x et y' sont lues directement sur le diagramme de Weissenberg. Le cliché de cristal tournant nous donne z' qu'il faut multiplier par $\frac{R_B}{R_A}$ pour obtenir z et ramener ainsi les 3 coordonnées à la même échelle.

On passe ensuite de x y' z à $\alpha\ \beta\ \gamma$ en utilisant les formules données aux paragraphes précédents.

Puis on construit un tableau donnant pour chaque réflexion β, $\cos\alpha$, $\sin\alpha$ et γ.

On utilise ensuite la projection, sur son plan équatorial, d'une sphère de réflexion de rayon 10 cm, la direction Ox servant d'origine pour les angles β.



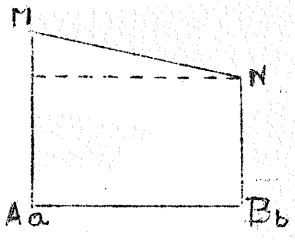
On superpose à cette projection une feuille de papier transparent sur laquelle on reporte, de la manière indiquée au paragraphe c, tous les points P, en plaçant à côté de chacun d'eux la cote $\sin\alpha$ correspondante.

Il suffit ensuite, en prenant une autre feuille de papier transparent, de faire tourner autour du point I, chaque point de l'angle γ qui lui correspond.

On obtient ainsi la projection du réseau réciproque, chacun des points de ce réseau étant affecté de sa cote.

L'origine de ce réseau est le point I. Les 3 droites qui passent par ce point sont les axes du réseau réciproque.

Le problème suivant est la détermination des paramètres et des angles de la maille réciproque, dont on connait la projection. Soit AB la projection de l'un des paramètres, A étant affecté de la cote a et B de la cote b. La vraie grandeur MN de ce paramètre dans l'espace est donnée par la formule:

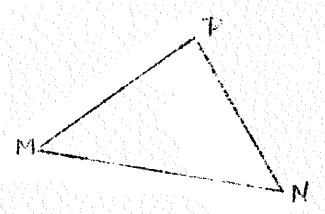


$$(MN)^2 = (a-b)^2 + (AB)^2$$

d'où l'on tire MN.

De la même façon, pour connaître dans l'espace, l'angle entre deux paramètres, dont on connaît la vraie grandeur MP et MN, il suffit d'appliquer la formule :

$$(PN)^2 = (MP)^2 + (MN)^2 - 2(MP)(MN)\cos(MP,MN)$$



Pour avoir une meilleure précision, on doit mesurer les paramètres du plus grand nombre possible de mailles et en faire ensuite la moyenne.

Les formules habituelles de la cristallographie nous permettent ensuite de passer des éléments de la maille réciproque à ceux de la maille directe.

Enfin, on indexe toutes les réflexions enregistrées et on déduit, des extinctions systématiques, le groupe spatial du cristal étudié.

CHAPITRE VI

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Malgré les difficultés expérimentales une quinzaine de clichés correspondant à la phase γ du gallium a pu être réalisée. Tous, cependant ne sont pas exploitables. Certains comportent beaucoup trop de taches pour être utilisés : ils correspondent à un échantillon polycristallin. D'autres ont dû être éliminés car nous n'avons pu retrouver sur les clichés de Weissenberg des taches déjà faibles sur le cristal tournant. Pour ces différentes raisons une demi-douzaine de clichés seulement se sont révélés exploitables. Nous en avons dépouillé 5. L'un d'entre eux ne nous a rien appris : le nombre de réflexions enregistrées était en effet trop faible pour nous permettre de reconstituer le réseau réciproque.

A titre d'exemple, nous allons donner les résultats que le dépouillement d'un des clichés, désigné par CJ4, nous a permis d'obtenir. Les mesures faites sur le réseau réciproque nous ont donné pour la maille réciproque les paramètres suivants :

$$A = 28{,}45 \text{ mm} \quad B = 22{,}52 \text{ mm} \quad C = 29{,}13 \text{ mm}$$

Nous avons ensuite mesuré la longueur des diagonales (AB)(AC)(BC) des parallélogrammes construits sur les paramètres $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$.

Nous constatons que :

$$(AB)^2 = 1322 \quad (AC)^2 = 1623 \quad (BC)^2 = 1350$$

Or

$$A^2+B^2 = 1316 \quad A^2+C^2 = 1658 \quad B^2+C^2 = 1355$$

Les angles compris entre $\vec{A}$ et $\vec{B}$, $\vec{B}$ et $\vec{C}$, $\vec{C}$ et $\vec{A}$ sont donc aux erreurs de mesure près, des angles droits. Le réseau réciproque est donc un réseau orthorhombique.

Dans ce cas les constantes a, b, c du réseau direct, également orthorhombique se calculent très simplement par application des formules :

$$aA = bB = cC = R\lambda$$

dans lesquelles R représente le rayon de la sphère de réflexion et λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

Dans notre cas : R = 100 mm et λ = 1,540 Å

ce qui donne

C.T.4 a = 10,83 Å b = 13,68 Å c = 5,29 Å.

Le dépouillement des autres clichés, désignés respectivement par C.T 4, C.T 5, C.T 6 nous a permis d'obtenir les paramètres suivants :

C.T.15	a = 10,68 Å	b = 13,49 Å	c = 5,28 Å
C.T.5	a = 10,67	b = 13,84	c = 5,20
C.T.6	a = 10,76	b = 13,65	c = 5,37

Nous constatons d'autre part qu'il s'agit d'une maille **face centrée.**

<u>Nombre d'atomes par maille</u>

Nous nous heurtons là à une nouvelle difficulté car la densité de la phase γ du gallium n'a pas encore été mesurée directement. Cette mesure est en effet rendue délicate par le fait que cette phase ne peut être obtenue que sur des échantillons de très faible volume.

La chaleur latente de fusion de Gaγ a par contre été déterminée récemment [19]. Elle est de 8,35 $\pm$ 0,15 cal/g. Cette valeur permet le calcul indirect de la densité si l'on admet que Gaγ et Ga III sont identiques. En effet, la pente

$\frac{dT}{dP}$ de la courbe de fusion de Ga III au point triple est de 2,75°C/Kbar. Si Ga γ et Ga III sont identiques, cette valeur de $\frac{dT}{dP}$ peut être utilisée pour calculer la densité de Ga γ par application de la formule de Clapeyron . Dans ces conditions, on trouve pour Ga γ une masse volumique D de l'ordre de 6,30 g/cm^3. Cette valeur serait assez éloignée de la densité de la phase stable (5,92 g/cm^3), mais très voisine par contre de celle de l'autre phase instable (6,23 g/cm^3).

Nous admettrons que D = 6,30 g/cm^3 pour le calcul du nombre Z d'atomes par maille :

$$Z = \frac{NVD}{M}$$

avec M, masse de l'atome-gramme de gallium = 69,72 g

N le nombre d'Avogadro et V le volume de la maille.

Nous obtenons pour chaque cas les résultats suivants:

C.T.5	V = 768 Å^3	Z = 41,47 at/maille
C.T.15	V = 761	Z = 41,09
C.T.4	V = 780	Z = 42,12
C.T.6	V = 789	Z = 42,63

Nous constatons que le nombre d'atomes se situe aux alentours de 42. Etant données l'incertitude sur la densité et la faible précision sur le volume, le nombre d'atomes par maille peut être 40, 42 ou 44.

Groupes spatiaux possibles.

Nous avons fait figurer dans le tableau I les indices de toutes les réflexions enregistrées.

On remarque que les réflexions hkl ne sont observables que pour :

$$h + k = 2\,n$$

Le cristal est orthorhombique et possède donc un réseau du type C. S'il n'existe aucune autre relation entre les indices des plans réflecteurs, le cristal peut appartenir à l'un des quinze groupes spatiaux suivants :

C_{2v}^{11} à 17 $\quad D_2^5 \quad D_2^6 \quad D_{2h}^{17}$ à 22

Nous remarquons cependant, dans le tableau, que les réflexions hol (qui ont été soulignées) n'existent que pour l pair. Nous avons donc un miroir de translation $\frac{c}{2}$ perpendiculaire à l'axe b.

Des quinze groupes possibles, seuls les suivants vérifient cette nouvelle condition :

$C_{2v}^{12}(Cmc2_1)$ $\quad C_{2v}^{13}(Ccc2)$ $\quad C_{2v}^{16}(C2cm)$ $\quad C_{2v}^{17}(C2cb)$

$D_{2h}^{17}(Cmcm)$ $\quad D_{2h}^{18}(Cmca)$ $\quad D_{2h}^{20}(Cccm)$ $\quad D_{2h}^{22}(Ccca)$

- Si le gallium γ appartenait aux groupes D_{2h}^{20} D_{2h}^{22} ou C_{2v}^{13} les réflexions okl ne devraient exister que pour l pair. Or nous observons les réflexions 0 4 1 0 6 1 0 8 1 0 12 1 et 0 4 3. Ces 3 groupes sont donc à éliminer.
- L'observation des réflexions 1 5 0 1 13 0 3 5 0 3 13 0 5 13 0 ..... interdit le groupe C_{2v}^{17}.
- Le groupe D_{2h}^{18} est également à rejeter. Il comporte en effet un miroir avec glissement du type a. La condition hko avec h = 2n devrait donc être vérifiée. Nous venons de voir qu'ell ne l'est pas.

L'ensemble de cette discussion laisse donc le choix entre trois hypothèses seulement :

$C_{2v}^{12}(CmC2_1)$, $C_{2v}^{16}(C2cm)$ $\quad D_{2h}^{17}(Cmcm)$

Ces trois groupes ne possèdent pas de position

TABLEAU I

h	k	l
0	12	0
0	14	0
1	5	0
1	13	0
2	$\bar{2}$	0
2	$\bar{4}$	0
2	6	0
2	8	0
2	10	0
2	12	0
3	$\bar{3}$	0
3	$\bar{5}$	0
3	13	0
4	$\bar{2}$	0
4	$\bar{4}$	0
4	8	0
4	10	0
5	$\bar{1}$	0
5	$\bar{5}$	0
5	7	0
5	9	0
5	13	0
5	15	0
6	0	0
6	$\bar{4}$	0
6	6	0
6	8	0

h	k	l
6	10	0
7	$\bar{1}$	0
7	$\bar{3}$	0
7	5	0
7	7	0
7	13	0
8	0	0
8	$\bar{2}$	0
8	4	0 $(8\bar{4}0)$
8	10	0
8	12	0
9	3	0
9	5	0
9	7	0
9	9	0
10	4	0
10	10	0
11	3	0 $(11\bar{3}0)$
11	5	0
11	7	0
12	2	0
13	3	0

h	k	l
0	4	1
0	6	1
0	8	1

h	k	l
0	12	1
1	3	$\bar{1}$
1	9	1
2	4	1
2	6	1
2	8	1
3	1	$\bar{1}$ $(3\bar{1}\bar{1})$
3	3	1
3	5	$\bar{1}$
3	9	1
3	11	1
4	2	1
4	4	1
4	8	1
4	10	1
4	16	$\bar{1}$
5	1	1
5	5	1
5	7	1
5	11	1 $(511\bar{1})$
5	13	1 $(513\bar{1})$
6	4	$\bar{1}$
6	6	$\bar{1}$
6	8	1
7	$\bar{1}$	$\bar{1}$
7	3	$\bar{1}$
7	7	1 $(77\bar{1})$

h	k	l
7	9	1
7	13	1 $(713\bar{1})$
8	6	$\bar{1}$
8	8	1 $(88\bar{1})$
8	12	$\bar{1}$
9	1	$\bar{1}$
9	3	$\bar{1}$ $(9\bar{3}1)$ $(9\bar{3}\bar{1})$
9	9	$\bar{1}$
9	11	$\bar{1}$
10	4	1 $(104\bar{1})$
10	6	1
10	8	$\bar{1}$
11	3	1
11	5	$\bar{1}$
12	2	1
12	4	1
12	6	1

h	k	l
0	0	$\bar{2}$ (002)
0	2	2
0	4	2
0	6	2
1	$\bar{1}$	2 $[(\bar{1}12)(112)(\bar{1}\bar{1}2)(1\bar{1}2)]$
1	3	2 $[(1\bar{3}\bar{2})]$
1	5	2
1	7	2
1	9	2

h	k	l
2	0	$\bar{2}$
2	$\bar{2}$	$\bar{2}$
2	4	2
2	6	2
2	10	2
2	12	2
3	$\bar{1}$	$\bar{2}(31\bar{2})$
3	3	2
3	5	2
3	9	2
3	11	2
4	$\bar{2}$	$\bar{2}(42\bar{2})$
4	4	$\bar{2}(442)$
4	6	2
4	8	2
4	10	2
5	$\bar{1}$	$\bar{2}$
5	$\bar{3}$	$\bar{2}$
5	5	2
5	7	2
5	9	2
6	0	$\bar{2}$
6	$\bar{2}$	$\bar{2}$
6	$\bar{4}$	$\bar{2}$
6	6	2
6	10	2
6	14	$\bar{2}$
7	1	$\bar{2}$
7	$\bar{3}$	$\bar{2}$
7	5	$\bar{2}$
7	7	2
7	13	$\bar{2}$

h	k	l
8	0	$\bar{2}$
8	2	$\bar{2}$
8	4	$\bar{2}$
8	6	$\bar{2}$
8	12	$\bar{2}$
9	1	$\bar{2}$
9	3	$\bar{2}$
9	5	$\bar{2}$
9	7	$\bar{2}$
9	9	$\bar{2}$
10	4	$\bar{2}$
10	6	2
11	$\bar{1}$	$\bar{2}$
11	$\bar{3}$	$\bar{2}$
11	7	$\bar{2}$
12	0	2
0	4	3
1	3	$3(\bar{1}33)$
2	2	3
2	4	3
2	6	3
3	1	$3(3\bar{1}3)(31\bar{3})(3\bar{1}\bar{3})]$
3	$\bar{3}$	$\bar{3}[(333)(3\bar{3}3)]$
4	$\bar{2}$	$\bar{3}$
5	1	$\bar{3}$
5	13	$\bar{3}$
7	$\bar{1}$	$\bar{3}$
7	3	$\bar{3}$
8	6	$\bar{3}$
9	1	$\bar{3}$
9	3	$\bar{3}$

h	k	l
9	9	$\bar{3}$
11	3	3
0	0	4
1	5	4
2	4	4
3	$\bar{1}$	4
3	3	$4(33\bar{4})$
3	5	4
4	0	$4(40\bar{4})$
4	2	4
4	4	4
5	5	$\bar{4}$
5	7	$\bar{4}$
6	0	4
6	4	4
6	10	$\bar{4}$
7	3	$\bar{4}$
7	5	4
7	7	$\bar{4}$
8	0	4
9	3	4
9	5	$\bar{4}$
10	0	4
3	$\bar{1}$	5
3	$\bar{3}$	5
4	2	5
4	4	5
5	1	$\bar{5}(5\bar{1}\bar{5})$
6	6	$\bar{5}$
6	8	$\bar{5}$
7	1	5
7	3	5

spéciale de multiplicité 2. Le nombre d'atomes par maille ne peut donc être que 40 ou 44.

Remarque

Ces conclusions reposent sur le fait que les réflexions hol n'existent que pour l pair. Or toutes les réflexions hol que nous avons observées (une quinzaine environ) n'existent que pour l pair. Il semble donc que cette condition soit générale et que par conséquent le groupe spatial soit bien l'un des trois sélectionnés plus haut. Dans ces conditions, si on admet l'holoédrie, le groupe spatial est D_{2h}^{17}. S'il s'agit d'un cristal hémièdre nous avons le choix entre les deux groupes C_{2v}^{16} et C_{2v}^{12} qui, tout en appartenant à la même classe, possèdent les mêmes extinctions.

Structure

Les intensités des taches appartenant à 2 clichés ont été mesurées au microdensitomètre. Elles ont été corrigées de la polarisation et du coefficient de Lorentz. Nous avons ensuite appliqué la méthode de Wilson et nous avons constaté un écart que nous avons éliminé par une correction d'absorption pour un échantillon sphérique. Le diamètre de cette sphère, auquel le calcul nous a conduit est de l'ordre de grandeur du rayon réel de l'échantillon (250 μ). La corrélation logarithmique nous a montré que le facteur de température pouvait être négligé et nous a donné le coefficient d'échelle absolue.

Ces valeurs nous ont permis d'exécuter des projections généralisées de Patterson le long de l'axe c en utilisant les plans de l'espace réciproque hko hk1 hk2. Nous avons également réalisé une section du cristal de Patterson au niveau z = 0 dans le plan ab, en utilisant toutes les réflexions enregistrées. Mais celles-ci ne forment souvent qu'un

ensemble lacunaire et ne permettent pas la reconstitution complète des plans réciproques. L'interprétetion des photosommes devient dans ces conditions très délicate.

Cependant, si on admet le groupe D_{2h}^{17} et 40 atomes par maille, les photosommes obtenues pourraient être interprétées partiellement par la structure représentée figure 36: il y aurait une chaîne comportant trois atomes indépendants situés en position 8(g) qui se répéteraient par le miroir central, celui-ci contiendrait alors 2 atomes indépendants placés en 8(f) dans la notation de Wyckoff.

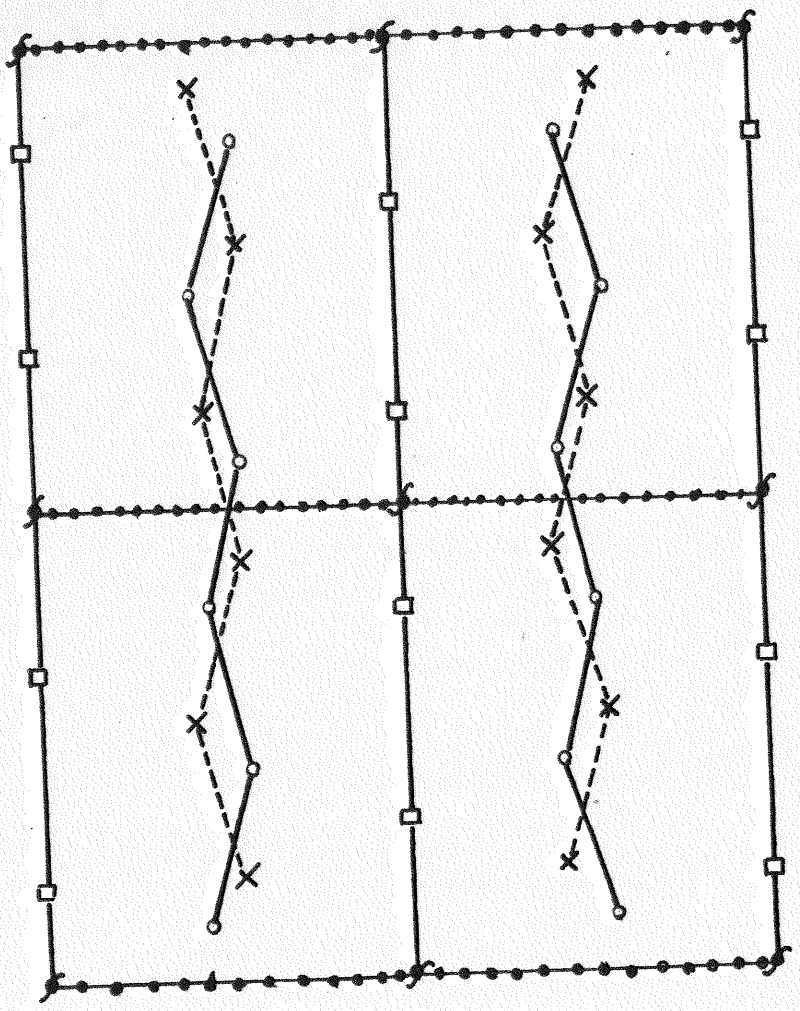
Nous avons relevé les coordonnées des atomes puis calculé les facteurs de structure. Nous avons ensuite affecté aux facteurs observés les signes calculés et réalisé une projection de Fourier sur le plan xyo. Le résultat obtenu pourrait nous faire croire que l'hypothèse de structure envisagée est assez proche de la structure réelle. Malheureusement la corrélation entre valeurs observées et valeurs calculées pour cette hypothèse reste très mauvaise.

Remarque

Si on ne peut être très affirmatif en ce qui concerne la description de la structure, on peut cependant préciser la position des atomes suivant la direction z. Le paramètre c est petit (5,28 Å); par ailleurs la plus courte distance Ga-Ga est 2,44 Å. Si on admet le groupe D_{2h}^{17} les atomes ne peuvent donc être placés qu'aux cotes 0 1/4 1/2 ou 3/4 - pour ne pas aboutir à un empêchement stérique par pénétration intératomique.

La détermination précise de la structure demande des informations complémentaires et doit faire l'objet de travaux ultérieurs.

Fig: 36



o atomes en x y $\frac{1}{4}$

X atomes en x y $\frac{3}{4}$

□ atomes en o y o

C O N C L U S I O N

Dans ce mémoire nous avons étudié du point de vue cristallographique les diverses phases solides du gallium.

Après un rappel de la structure de la forme solide stable, et une description détaillée des techniques utilisées dans la détermination de la structure de la première phase métastable, nous avons apporté quelques renseignements sur les conditions d'obtention de l'autre phase instable Gaγ. En particulier, nous avons contribué à conserver cette forme très peu stable, pendant plusieurs heures, ce qui nous a permis la réalisation d'une quinzaine de clichés de diffraction des rayons X.

Le dépouillement de ces clichés nous a montré que le gallium γ est orthorhombique. La maille est définie par les paramètres suivants (qui constituent les valeurs moyennes résultant de l'étude de 4 clichés).

$a = 10,73 \pm 0,08$ Å $b = 13,66 \pm 0,17$ Å $c = 5,28 \pm 0,08$ Å.

On peut constater que ces paramètres sont très différents de ceux des 2 autres formes cristallines du gallium.

Comme nous ne connaissons pas encore la valeur exacte de la densité, nous n'avons pu donner qu'un ordre de grandeur du nombre d'atomes par maille. Ce nombre est voisin de 40. La nature du groupe spatial a également été discutée : il pourrait s'agir du groupe D_{2h}^{17}.

L'étude de la structure proprement dite ne nous a conduit à aucun résultat certain. Nous n'avons pu faire que des hypothèses.

B I B L I O G R A P H I E

[1] A.H. COTRELL - Metallurgie structurale théorique p.155

[2] P.W. BRIDGMAN - Phys. Rev. (1935) - 48 - 893

[3] A. DEFRAIN - Thèse d'Etat (1960) - Métaux et Corrosion

[4] A. DEFRAIN - Métaux, Corr. Industrie - (1962) N°438 - 1

[5] L. BOSIO, A. DEFRAIN et I. EPELBOIN - J. Phys. Rad. (1962) - 23 - p. 878

[6] A. JAYARAMAN, W. KLEMENT, R.C. NEWTON et G.C. KENNEDY J. Phys. Chem. Solids - (1963) - 24 - p.7

[7] LAWSON et RILEY A.N. 1949 - An X-Ray Camera for obtaining powder pictures at high pressure. Rev. Scient. Instrument - 20 - p. 763-765

[8] LAWSON et TANG - (1950) - A diamond bomb for obtaining powder pictures at high pressure. Rev. Scient. Inst. 21 - p. 815

[9] JAMIESON,-J.Geology - (mai 1957) - 65 - 3 - p? 334 - High pressure polymorphisme by X-Ray diffraction.

[10] D.B. Mac WHAN et W.L. BOND - (mai 1964) - Rev. Scient. Inst. - p. 626 - Simple High Pressure X-Ray Powder Camera.

[11] H. CURIEN - A. RIMSKY, A. DEFRAIN - Bull. Soc. Franç. Minera. Crist. - (1961) - 84 - p. 260.

[12] F. LAVES - Z. Kristallog. (1933) - 84 - p. 256

[13] R.M. JAEGER, P. TORPSTRA, H.G.K. WESTENBRINK - Z. Kristallog. - (1928) - 66 - p. 195 - Kon. Akad. Amsterdam (1926-1927) - 29 - 1193.

[14] A.J. BRADLEY - Z. Kristallogr. (1935) - 91 - p. 302

[15] BRAHAMA, D. SHARMA et Jerry DONOHUE - Department of Chemistry - University of Southern California - (1962) - Los Angeles. (A refinement of the crystal structure of Ga)

[16] H.E. SWANSON et R.K. FUYAT - Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns, V.S. Depart. of Commerce - (1953) - 2 - 9.

[17] L. BOSIO et A. DEFRAIN - C.R. Acad. Sci. (1963) - p. 901

[18] GUINIER A. et REGOURD - (1960) - Bull. Soc. Franç. Min. et Crist. - 83 - XXXVII

[19] L. BOSIO et A. DEFRAIN - C.R. Acad. Sci.-(1964) sous presse.

Je témoigne toute ma gratitude à Monsieur le Professeur J. WYART, membre de l'Institut, et à Monsieur le Professeur H. CURIEN qui ont bien voulu m'accueillir dans leur troisième cycle.

Ce travail a été effectué dans le groupe de Recherche de Monsieur I. EPELBOIN, Directeur de Recherche, qui m'a proposé ce sujet et que je remercie très vivement pour ses précieux conseils.

Que Monsieur A. DEFRAIN, Maître de Recherche, qui m'a guidé avec compétence soit assuré de toute ma reconnaissance.

Je remercie très sincèrement Monsieur A. RIMSKY, Maître de Recherche au Laboratoire de Minéralogie, qui m'a conseillé pour les études aux rayons X.

Je remercie également pour leur sympathie tous mes collègues du Laboratoire de Physique des Liquides et d'Electrochimie et tout particulièrement Monsieur L. BOSIO qui m'a beaucoup aidé dans mon travail.