

Acta Cryst. (1969). **B25**, 995

Structure cristalline du gallium β . Par L. BOSIO et A. DEFRAIN, *Groupe de Recherche 'Physique des Liquides et Electrochimie' du C.N.R.S., associé à la Faculté des Sciences de Paris* et H. CURIEN et A. RIMSKY, *Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, Paris*

(Reçu le 22 novembre 1968)

An X-ray powder diffraction study of the structure of small crystals of the metastable β phase of gallium showed the unit cell to be monoclinic with $a=2.766 \pm 0.008$, $b=8.053 \pm 0.024$, $c=3.332 \pm 0.010$ Å, $\beta=92^\circ 02' \pm 05'$; space group $C2/c$. The gallium atoms are arranged in chains parallel to the axis Oz , the distance between nearest neighbours in the chain being 2.68 Å. The structure of the β phase obtained by the solidification of liquid metal droplets is identical with that obtained by crystallization, on heating, of the amorphous solid.

Des gouttelettes de gallium, provenant de la dispersion du métal liquide dans un agent émulsifiant, peuvent cristalliser en diverses formes métastables à la pression atmosphérique:

– les formes Ga β et Ga γ , dont les températures de fusion sont respectivement $-16,3$ et $-35,6^\circ\text{C}$;

– deux autres phases signalées récemment (Bosio, Defrain, Epelboin & Vidal, 1968) que nous proposons d'appeler Ga δ et Ga ε et fondant à $-19,4$ et $-28,6^\circ\text{C}$;

– une forme décelée plus récemment encore et ayant une température de fusion voisine de $-25,3^\circ\text{C}$.

Bien que l'existence de ces trois dernières variétés n'ait pas encore été confirmée par des études de diffraction de rayons X, des mesures de supraconductibilité montrent que certaines transitions supraconductrices ne peuvent être attribuées qu'à d'autres formes que Ga β et Ga γ (Bosio, Cortes, Defrain & Epelboin, 1967).

Une première étude cristallographique de la phase solide Ga β a déjà été effectuée (Curien, Rimsky & Defrain, 1961), les expériences ayant été réalisées sur des monocristaux d'une dizaine de grammes, obtenus directement dans la chambre de diffraction à partir du liquide en surfusion. Dans ces conditions, l'apparition de Ga β était très aléatoire et l'orientation quelconque des monocristaux avait exigé la réalisation simultanée d'un diagramme de cristal tournant et d'un diagramme de Weissenberg; la précision des mesures était alors très médiocre. Depuis ces travaux, l'obtention de la forme cristalline Ga β est devenue aisée par l'emploi d'échantillons de faible masse et l'on a pu ainsi réaliser dans de bonnes conditions des diagrammes de poudre permettant une étude précise de la maille et de la structure de cette phase métastable.

La maille de Ga β est monoclinique avec un réseau du type C ; les paramètres, à -25°C , sont:

$$a = 2,766 \pm 0,008, b = 8,053 \pm 0,024, c = 3,332 \pm 0,010 \text{ \AA}; \\ \beta = 92^\circ 02' \pm 05'.$$

La maille contient quatre atomes et les réflexions hkl n'existent que pour $h+k=2n$ tandis que les réflexions $h0l$ n'existent que pour $l=2n$. Ga β appartient donc au groupe spatial $C2/c$ (C_{2h}^2), les atomes étant en position spéciale $4(e)$:

$$0, y, \frac{1}{4}; 0, \bar{y}, \frac{3}{4}$$

(la description de la structure dans le groupe Cc , les atomes étant alors en position générale $4(a)$ avec $x=0$ et $z=\frac{1}{4}$ est équivalente). La mesure des intensités, effectuée sur les diagrammes de poudre, a permis de déterminer le seul paramètre inconnu y ; sa valeur, ajustée par la méthode des moindres carrés et par un calcul de corrélation linéaire entre valeurs observées et calculées, est $y=0,131$. Le facteur de reliabilité $R = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o|$ est égal à 0,08.

Ces résultats confirment la structure approchée donnée en 1961 (Curien *et al.*) bien que la précision médiocre sur la mesure des angles ait conduit alors à admettre un réseau orthorhombique.

Dans la phase solide β , les atomes de gallium sont donc groupés en chaînes en zigzag dont la direction générale est parallèle à l'axe Oz ; la distance entre deux atomes voisins dans une chaîne vaut 2,68 Å. On trouve ensuite deux deuxièmes voisins à 2,77 Å, deux troisièmes voisins à 2,87 Å et deux quatrièmes voisins à 2,92 Å.

Signalons enfin que l'on peut obtenir des dépôts de gallium amorphe par condensation de la vapeur sur un support refroidi à 4°K (Buckel & Hilsch, 1954; Buckel & Gey, 1963); au réchauffement, ces dépôts cristallisent vers 20°K en une phase métastable qui elle-même se transforme en gallium stable α vers 70°C . Les diagrammes de diffraction électronique que W. Buckel nous a obligeamment confiés montrent une nette orientation préférentielle des dépôts de 220 Å d'épaisseur; nous avons pu cependant déterminer les distances réticulaires et montrer que la phase métastable obtenue par Buckel *et al.* par cristallisation de dépôts amorphes est identique à la forme β que nous obtenons à partir du liquide maintenu en surfusion.

References

- BOSIO, L., CORTES, R., DEFRAIN, A. & EPELBOIN, I. (1967). *C.R. Acad. sci. Paris*, **264**, 1592.
 BOSIO, L., DEFRAIN, A., EPELBOIN, I. & VIDAL, J. (1968). *J. Chim. Phys.* **65**, 719.
 BUCKEL, W. & HILSCH, R. (1964). *Z. Phys.* **138**, 109.
 BUCKEL, W. & GEY, W. (1963). *Z. Phys.* **176**, 336.
 CURIEN, H., RIMSKY, A. & DEFRAIN, A. (1961). *Bull. Soc. Franç. minér. Crist.* **84**, 260.