

Un nouveau composé intermétallique très timide: AgGa

P. Feschotte et P. Bass

*Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne, 3 Place du Château,
CH-1005 Lausanne (Switzerland)*

(Reçu Janvier 23, 1991)

Résumé

L'existence d'un nouveau, mais timide composé intermétallique AgGa (structure B2) est prouvée par analyse thermique différentielle et diffraction des rayons X. Il est stable en dessous de 305 °C, mais se décompose très facilement sous l'action de la pression au dessus de 26 °C, en produisant une phase liquide très riche en gallium et la phase de Hume-Rothery Ag₃Ga (26-32 at.% Ga).

Abstract

A new, intermetallic compound AgGa (with B2 structure) was found by differential thermal analysis and X-ray diffraction. It is stable below 305 °C but decomposes peritectically very quickly under pressure above 26 °C, producing a gallium-rich liquid phase and the Hume-Rothery Ag₃Ga compound (26-32 at.% Ga).

1. Introduction

La récente compilation de ref. 1 concernant le système binaire Ag-Ga montre (Fig. 1) que le côté riche en gallium, auquel les premières mesures de ref. 2 avaient rattaché une phase intermédiaire à 60 at.% Ga, n'est pas encore bien connu.

Les travaux ultérieurs plus récents de refs. 3-5 notamment, n'ont en effet pas permis d'identifier d'autres phases dans le binaire Ag-Ga que les deux composés assez bien connus du point de vue structural, de formules un peu arbitraires Ag₃Ga (stable au dessus de 425 °C) et Ag₇₂Ga₂₈ (forme de basse température, de structure caractéristique pour une phase β de Hume-Rothery, type AgZn). L'existence d'un palier thermique vers 300 °C nous a conduits à reprendre une étude plus détaillée de la zone comprise entre 30 et 85 at.% Ga.

2. Partie expérimentale

L'essentiel de nos résultats a été obtenu par analyse thermique différentielle (Adamel-ATD 69) et les températures contrôlées par étalons internes (aluminium, or) placés comme les alliages (0,8-1,0 g) dans des creusets d'alumine (Degussa), sous protection d'argon. Les structures cristallines et les éventuelles variations de

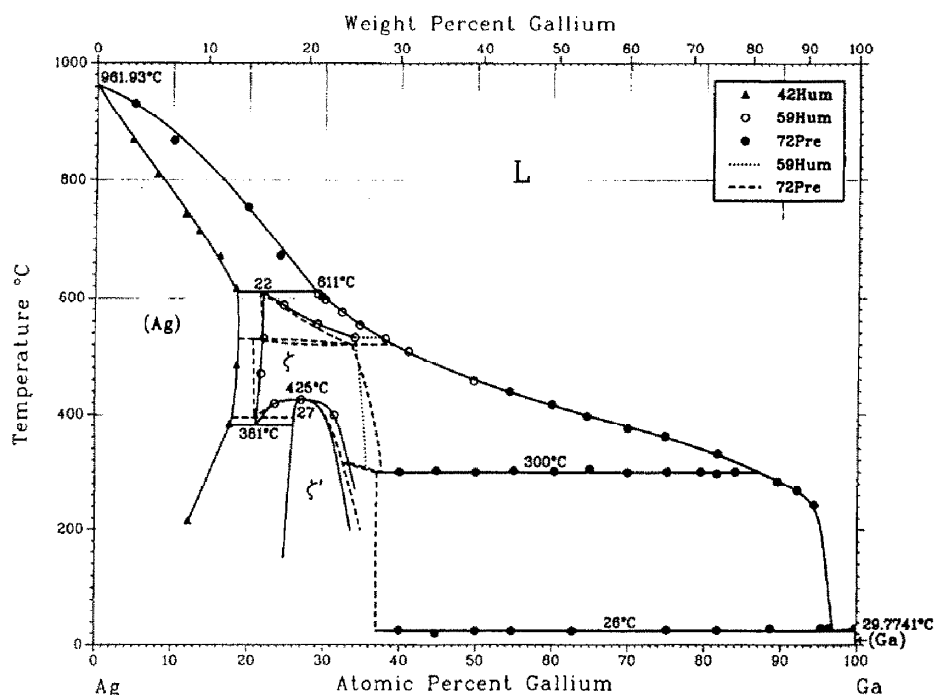


Fig. 1. Diagramme Ag-Ga selon [1]. Il manque une justification expérimentale du palier à 300 °C et le raccord à la phase Ag_3Ga de basse température.

paramètres ont été suivies par diffractométrie automatique (Philips) sur des poudres ($\text{Ag}_{50}\text{Ga}_{50}$) ou des plaquettes minces (zone 10–25 at.% Ga).

Enfin la microsonde (ARL-EMX-SM) nous a permis de confirmer le domaine d'existence de la seule phase intermédiaire détectable par cette méthode, soit Ag_3Ga . En effet, la préparation des pastilles supportant l'alliage (Fig. 2) conduit inévitablement à la disparition du composé AgGa recherché, ce qui fera l'objet de la discussion.

3. Résultats

(1) L'analyse thermique détaillée du système AgGa entre 30 et 85 at.% Ga conduit à la Fig. 3. Grâce aux paliers de Tammann déduits de la hauteur des pics (ATD sur mêmes creusets, effet thermique rapporté à 1,0 g d'alliage), on obtient une excellente concordance du maximum à 50 at.% Ga, tant au chauffage qu'au refroidissement. Le composé détecté correspond donc à une phase intermédiaire absolument certaine, soit AgGa .

Sa formule suggère en effet une structure cubique simple du type B2, cubique centrée. Nous en avons sans difficulté détecté les raies de diffraction X carac-

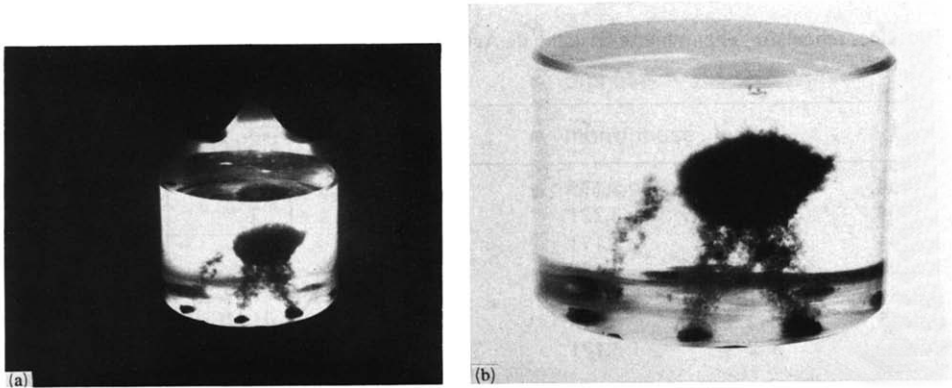


Fig. 2. De très fines gouttelettes de gallium s'échappent en brouillard de la surface de l'échantillon au cours de la polymérisation sous pression de la pastille.

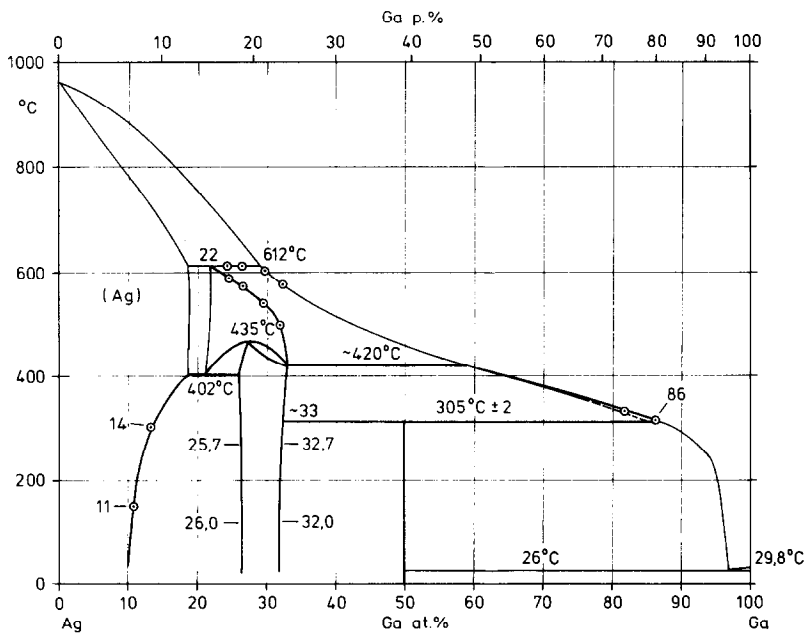


Fig. 3. Diagramme Ag-Ga selon les résultats de ce travail. Mise en évidence du composé AgGa et jonction avec la phase à 28-32 at.% Ga.

téristiques, reportées sur le Tableau 1. On trouve effectivement pour le côté de la maille cubique centrée de AgGa

$$a = 3,171 \text{ \AA} \quad \text{volume atomique moyen: } 5,94 \text{ \AA}^3$$

avec des intensités relatives correctes et d'autres raies caractérisant soit le gallium,

TABLEAU 1

Distances réticulaires et paramètre cristallin de AgGa de part et d'autre de la composition idéale Ag₅₀Ga₅₀

$d(\text{Å})$	$h\ k\ l$	$a(\text{Å})$
2,2454	1 1 0	3,175
1,6104	2 0 0	3,221
1,2944	2 1 1	3,171
1,1206	2 2 0	3,170
1,0084	3 1 0	3,189
0,9115	2 2 2	3,158
0,8474	3 2 1	3,171

Le composé semble stoechiométrique, le paramètre d_{321} ne varie pratiquement pas (0,05%) de part et d'autre de 50 at.% Ga.

soit la phase Ag₃Ga. Les interférences du gallium sont faciles à éliminer en chauffant l'alliage à 30 °C et en utilisant ensuite l'aptitude de ce métal à rester en surfusion vers 23–25 °C, température du laboratoire. Aucune variation du paramètre de AgGa n'a pu être décelée en se plaçant à gauche ou à droite de la composition théorique (Tableau 1).

(2) L'analyse par diffraction X de la zone plus riche en argent, sur des alliages soigneusement recuits et équilibrés à températures définies comprises entre 120 et 400 °C, nous a permis enfin une nouvelle détermination et la comparaison avec les résultats antérieurs de la solubilité α du gallium dans l'argent en fonction de la température (Fig. 4).

4. Discussion

La raison pour laquelle, depuis [2] le composé riche en gallium n'a jamais pu être trouvé, ni identifié, se trouve dans le fait que:

(1) AgGa se forme à 305 °C par réaction péritectique de Ag₃Ga (forme basse température) avec du gallium liquide. Le retard à la transformation, lors du refroidissement, est assez reproductible, de sorte qu'on dispose de deux effets thermiques (formation ou décomposition péritectique) bien reproductibles.

(2) La pression (2–3 atm) provoque instantanément la décomposition de AgGa selon la réaction



inévitablement avec une forte diminution de volume, puisqu'il y a production de gallium liquide au dessus de l'eutectique, situé à 25 °C. Conformément au principe de Le Chatelier, la pression, notamment celle qu'on utilise pour pastiller l'échantillon et peut-être même celle, beaucoup plus faible, intervenant en surface lors du

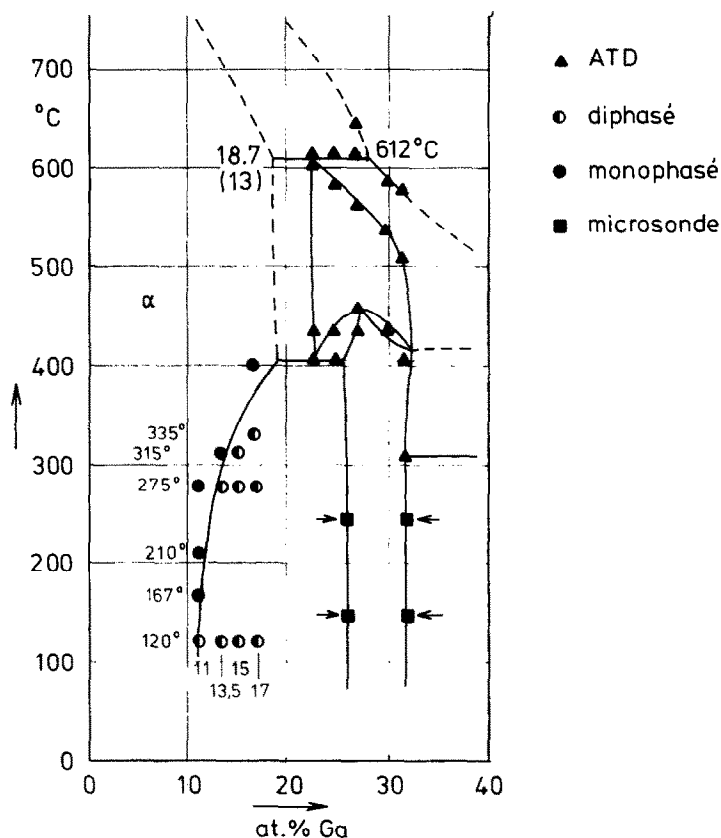


Fig. 4. Révision du domaine de solubilité α du gallium dans l'argent par détection des phases aux rayons X.

polissage (micrographie), suffit à expulser de l'échantillon de très fines gouttelettes de gallium fondu (Fig. 2).

(3) Enfin, la zone du diagramme comprise entre 27 et 32 at.% Ga telle qu'elle est représentée sur la Fig. 3 est compatible avec nos résultats par ATD et diffraction X.

5. Conclusions

Le diagramme de phase AgGa tel qu'il résulte de la plus récente compilation [1] doit donc être complété et légèrement corrigé selon les indications de la Fig. 3.

L'existence d'une phase étroite AgGa est maintenant certaine et les conditions de sa disparition, jusqu'ici inexplicables, en font un composé que l'on pourrait qualifier de timide. En effet, dès qu'on cherche à l'étudier par d'autres méthodes que l'analyse thermique au cours de laquelle il se forme sans contrainte, il disparaît

instantanément en produisant de gallium liquide, forcément hors équilibre si on revient ensuite à la pression normale.

Un tel phénomène s'appliquant en principe à tous les alliages de gallium riches en ce métal, pouvant être sensible à la pression, il est possible que les recherches faites jusqu'à présent aient laissé échapper le phase intermédiaire la plus riche en gallium si elle se forme par réaction péritectique. La bonne vieille méthode d'analyse thermique reste irremplaçable.

Remerciements

Notre reconnaissance va à MM. G. Burri et G. Troillet du Laboratoire de Microsonde de Institut de Physique Expérimentale, Université de Lausanne pour leurs mesures soigneuses et précises, ainsi que pour le cliché de la pastille.

Références

- 1 M. R. Baren, *Bull. Alloy Phase Diag.*, 11 (1990) 334.
- 2 F. Weibke, R. Meisel et L. Weigels, *Z. Anorg. Chem.*, 226 (1936) 201.
- 3 W. Hume-Rothery et K. W. Andrews, *J. Inst. Met.*, 68 (1942) 133.
- 4 W. Hume-Rothery et K. W. Andrews, *Z. Metallk.*, 50 (1958) 661.
- 5 B. Predel et D. W. Stein, *Acta Metall.*, 20 (1972) 681.