

G

GALIJ (Gallium, Ga, at. br. 31, at. tež. 69,72), kemijski element, treći po redu u IIIa (borovoj) podskupini periodskog sustava dugih perioda.

Kao i, kemijski mu najrodniji element, aluminij, u prirodi se nalazi isključivo vezan i vrlo je raširen (npr. sadržaj galija u litosferi približno je jednak sadržaju olova ili molibdena, tri puta veći od sadržaja bora, a trinaest puta od sadržaja žive u litosferi). Usprkos tome, galij se smatra rijetkim elementom, jer koncentracije njegovih spojeva u litosferi praktički nigdje nisu veće od onih o kojima se obično govori kao o tragovima. Zbog toga ni nema galijskih ruda, već su prirodni izvori za dobivanje galija rude drugih metala. Na prvom su mjestu to boksiti. U njima se nalazi glavni dio mase galija u litosferi. Ta okolnost lako je objašnjiva tijesnom srodnošću aluminija i galija, posebno malim razlikama njihovih ionskih polumjera. Sadržaj vezanog galija u boksitu jest 0,002...0,040%. Veliki dio mase galija u litosferi nalazi se i u sfaleritnim rudama. Sfaleriti sadrže do 0,1% galija. To se objašnjava kristalnom izomorfijom galij-sulfida i cink-sulfida.

Također su i minerali galija rijetki. Najpoznatiji je galit, CuGaS_2 , koji je pratilac germanita, $\text{Cu}_3(\text{Fe, Ge})_4\text{S}_4$. Sadržaj galija u germanitu jest do 1,8%. Zajedno sa spojevima germanija, spojevi galija nalaze se i u nekim ugljenima, najviše u nekim engleskim.

Postojanje galija predkazao je već D. I. Mendeljejev 1869. Dvije godine kasnije, kad je pobliže opisao periodni zakon i pri tom nadijevao imena tada nepoznatim elementima za koje je tvrdio da se nalaze u prirodi, nazvao ga je *ekaaluminijem*, što znači prvi aluminij (prema sanskrtskom *eka*, jedinica, prvi), htijući time podvući predviđanja njegove kemijske srodnosti s aluminijem. Ime *gallium* nadjenulo mu je, u čast Francuske (Galije), L. de Boisbaudran koji ga je otkrio (1875). Pokazalo se da se Mendeljejevljeva predviđanja svojstava ekaaluminija vrlo dobro podudaraju sa stvarno utvrđenim svojstvima galija.

Donedavna značenje galija za tehniku bilo je neznatno. Međutim, u novije vrijeme (vrlo čisti) galij postao je izvanredno važan materijal za dobivanje specijalnih poluvodiča, posebno elektroluminescentnih tvari važnih za elektroniku, naročito optoelektroniku.

ELEMENT GALIJ

Prirodni galij smjesa je dvaju postojanih izotopa: ^{69}Ga i ^{71}Ga . Njen prosječni sadržaj prvoga jest 60,16, a drugoga 39,84 atomskih postotaka. Osim tih, poznati su i izotopi u nizu od ^{62}Ga do ^{68}Ga , izotop ^{70}Ga i izotopi u nizu od ^{72}Ga do ^{80}Ga , s vremenima poluraspada od pola minute do nekoliko sati. Od tih su najvažniji ^{67}Ga i ^{72}Ga . Upotrebljavaju se kao izotopski obilježivači.

Elektronska konfiguracija atoma galija jest $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$. Kao i u drugim elementima IIIa skupine i u galiju eksperimentima utvrđene činjenice o vezama među atomima u suprotnosti su s očekivanjima na temelju analize te konfiguracije.

Dimenzije atoma galija neočekivano su male: kovalentni polumjer (0,125 nm) jednak mu je kao i u aluminiju, a po-

lumljer Ga^{3+} (0,063 nm) vrlo je blizak polumjeru Al^{3+} (0,057 nm). Međusobna udaljenost atoma galija u kristalnoj rešetki mnogo je veća nego što odgovara njihovim dimenzijama. Zbog toga je talište galija neočekivano nisko.

Ion Ga^+ pojavljuje se vrlo rijetko. Naprotiv, usprkos očekivanju, ion Ga^{3+} često se susreće. Postoje stanoviti dokazi i o postojanju kompleksnog iona $[\text{Ga-Ga}]^{4+}$. Normalni potencijal reakcije Ga/Ga^{3+} jest $-0,52\text{V}$ (prema normalnoj vodikovoj elektrodi). Elektronegativnost galija (1,6) mala je.

Fizikalna svojstva galija. Čisti galij u čvrstom stanju mek je metal sa srebrnastoplavkastim sjajem; u kapljevitom stanju sličan je živi. Temperaturno područje egzistencije kapljevitog galija izvanredno je veliko: talište mu je 29,8, vrelište 2230°C. Osim toga vrlo se lako pothlađuje; u stanovitim uvjetima i do -40°C . Drugo izvanredno svojstvo galija jest ekspanzija pri skrućivanju: gustoća kapljevitog galija na talištu jest 6,095, a (na 20°C) čvrstog $5,904\text{gcm}^{-3}$.

Galij kristalizira u ortorompskom (pseudotetragonalnom) sustavu s konstantama rešetke $a = 0,45258\text{ nm}$, $b = 0,45198\text{ nm}$, $c = 0,76602\text{ nm}$. Zbog toga je anizotropija termičkih i električnih svojstava kristala galija također izvanredna: npr. koeficijenti termičke ekspanzije kristala galija u smjerovima tih osi jesu $1,65 \cdot 10^{-5}$, $1,13 \cdot 10^{-5}$, $3,1 \cdot 10^{-5}$, a (na 0°C) električni otpori $17,5 \cdot 10^{-6}$, $8,20 \cdot 10^{-6}$, $55,3 \cdot 10^{-6}\ \Omega\text{cm}$. Na 1,09 K galij postaje supravodljiv.

Toplina taljenja galija jest $80,22\text{Jg}^{-1}$, toplina isparavanja $3895,3\text{Jg}^{-1}$, toplinski kapacitet (u blizini Celzijeve nule) $0,409\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Za izračunavanje tlaka galijevih para izveden je obrazac

$$\log p = \left(-\frac{A}{T} + B + C \log T \right), \quad (1)$$

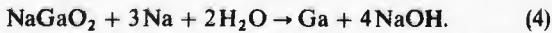
gdje su A , B , C konstante (npr. za rezultat u mbar: $A = 14700$, $B = 10,19483$, $C = -0,5$).

Kemijska svojstva galija. U skladu sa strukturnim karakteristikama i svojstvima atoma galija njegovi spojevi obično su stupnja oksidacije +3, mnogo rjeđe stupnja oksidacije +1. Postojanje spojeva galija stupnja oksidacije +2 objašnjava se nastajanjem ekvimolarnih smjesa spojeva stupnja oksidacije +3 i +1, ili kao posljedica stvaranja navedenog kompleksnog iona.

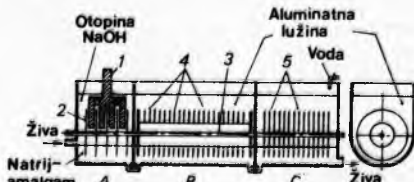
Kao i aluminij, i galij je amfoteran. Međutim, galij-hidroksid, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, kiseliji je od aluminij-hidroksida: dok se pri taloženju iz jako bazičnih otopina aluminij-hidroksid počinje izlučivati kad se pH smanji na 10,6, galij-hidroksid se počinje izlučivati tek kad se pH smanji na 9,7. Osim toga, za razliku od aluminij-hidroksida, u jako bazičnim otopinama alkalijski galij-hidroksid može stvarati galate zamjenom dvaju atoma vodika.

Galij se također na zraku oksidira na površini, pri čemu nastaje sloj koji ga štiti od dalje oksidacije do 260°C . U

Izdvajanje galata iz aluminatne lužine cementacijom zasniva se na redukciji galata natrij-amalgamom, pri čemu se odvija reakcija



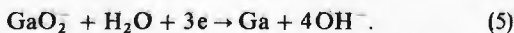
U suvremenom kontinualnom postupku to se izvodi pomoću reaktora s tri komore (sl. 3), od kojih jedna služi za dobivanje natrij-amalgama elektrolizom otopine natrij-hidroksida sa živinom katodom, druga za cementaciju, a treća za razlaganje cementacijom dobivenog galij-natrij-amalgama.



Sl. 3. Shema reaktora za kontinualno izdvajanje galija iz aluminatne lužine cementacijom. A komora za dobivanje natrij-amalgama, B komora za cementiranje, C komora za razlaganje galij-natrij-amalgama; 1 anoda, 2 katoda, 3 vratilo, 4 cementacijske ploče, 5 ploče za razlaganje galij-natrij-amalgama

Reaktor je paralelopipedno korito s pregradama komora u kojem polako rotira vratilo sa željeznim kružnim pločama. Na tim pločama stvaraju se tanki slojevi žive i amalgamâ u komorama, i na taj način velika dodirna površina s otopinama potrebna za brzo odvijanje procesa. Ploče su u komorama za dobivanje natrij-amalgama i razlaganje galij-natrij-amalgama izravno učvršćene na vratilo, a u komori za cementaciju posredstvom bubnja. Tok žive i amalgamâ po dnu reaktora jest kontinualan: komori za elektrolizu kontinualno se privodi živa, komori za cementaciju natrij-amalgam (iz prethodne komore), komori za razlaganje (opet iz prethodne komore) galij-natrij-amalgam. U komori za razlaganje regenerirana živa recirkulira se u proces. Kontinualan je i tok otopina i vode kroz reaktor. Komori za cementiranje privodi se aluminatna lužina protustrujno natrij-amalgamu i sa suprotnog kraja vraća u proces raščinjavanja boksita. Komori za razlaganje protustrujno galij-natrij-amalgamu privodi se voda, a s drugog kraja iz nje se izvodi lužina s galatima na elektrolizu radi izdvajanja galija i potom recirkulira u proces (za dobivanje natrij-amalgama).

Elektrolitičko izlučivanje sirovog galija iz otopina galata u lužini, dobivenih izdvajanjem iz aluminatnih lužina opisanim postupcima, izvodi se u reaktoru s katodama od nerđajućeg čelika i anodama od čelika ili nikla. Proces se odvija nizom elektrodnih reakcija analognih reakcijama (2) i (3), kojemu je rezultat sumarna reakcija redukcije galat-iona



Ovom glavnom procesu također konkuriraju procesi razvijanja kisika na anodi (opet kao posljedica odvajanja elektrona od ionâ OH^-) i vodika na katodi, koje je još i posljedica neutralizacije ionâ Na^+ . Budući da ti ioni velikim dijelom nastaju i disocijacijom prisutnog natrij-hidroksida, o njegovoj koncentraciji, tj. bazicitetu otopine, ovisi iskorištenje struje za proces (5).

Reaktor je plastificirano korito s nagnutim dnom na najnižem mjestu sa sabirnikom i naizmjenično smještenim listovima katoda i anoda s uređajima za separatno odvođenje plinova. Već prema koncentraciji galata, radi se s gustoćama katodne struje $0,3 \dots 1,5 \text{ A cm}^{-2}$. Zbog toga što su za proces potrebne mnogo manje gustoće anodne struje ($\sim 0,1 \dots 0,3$ katodne), površina anode je mnogo veća. Obično se proces izvodi na $50 \dots 70^\circ\text{C}$, pa se galij izlučuje u kapljevitom stanju, cijedi niz listove katoda i po dnu otječe u sabirnik.

Glavne otopljene primjese tako dobivenog galija jesu bakar, cink, olovo, kositar. Osim toga, on sadrži i nešto elektrolita i suspendiranih mehaničkih primjesa, od čega se čisti pranjem vrućom vodom i filtracijom. Time se dobiva sirovi galij koji sadrži $0,1 \dots 2\%$ primjesa, već prema čistoći sirovina.

Dobivanje galija iz anodne legure od elektrolitičke rafinacije aluminija. Sadržaj galija anodne legure koja se ispušta iz reaktora za elektrolitičke rafinacije aluminija dostiže do $0,3\%$. Iz nje se galij izdvaja alkalnim ili kiselim postupcima.

U *alkalnom* postupku anodna se legura najprije izlučuje vrućom otopinom natrij-hidroksida. Pri tome se otapaju aluminij i galij uz nastajanje aluminata i galata, a bakar i željezo zaostaju u neotopljenom materijalu. Iz tako dobivene otopine galij se izdvaja sličnim postupkom, kao i pri izdvajanju iz aluminatne lužine.

Za izlučivanje anodne legure *kiselim* postupcima upotrebljavaju se otopine solne ili sumporne kiseline. U postupku s otopinom solne kiseline bakar i veći dio silicija zaostaju u neotopljenom materijalu. Vrlo povoljan je elektrolitički postupak izlučivanja anodne legure otopinom sumporne kiseline, jer tada ne treba usitnjavati anodnu leguru. Pri tome se otapa i bakar i odmah izdvaja iz otopine katodnim izlučivanjem. Od drugih soli (uglavnom su to soli aluminija i željeza) iz otopina dobivenih kiselim izlučivanjem anodne legure soli galija odvajaju se ekstrakcijom (v. *Ekstrakcija*, TE3, str. 537). Proces se zasniva na topljivosti kompleksnog spoja $\text{GaCl}_3 \cdot \text{HCl}$ u ketonima, eterima i esterima. Za formiranje $\text{GaCl}_3 \cdot \text{HCl}$ u otopinama dobivenim izlučivanjem sa otopinom sumporne kiseline dodaje im se natrij-klorid. Najčešće se za ekstrahent upotrebljavaju butil-acetat i amil-acetat. Pri tome se, pod uvjetom da je kiselost otopine povoljna, postiže visok učin razdvajanja (npr. omjeri koeficijentata raspodjele galija i aluminija u ekstraktu i sekundarnoj otopini do $10^6:1$).

Iz ekstrakta se galijeve soli obično izlučuju otparavanjem ekstrakta, pa se otape u lužini natrij-hidroksida, iz koje se izdvaja sirovi galij, kao i iz otopina galata.

Rafinacija galija

Operacije koje stoje na raspolaganju za uklanjanje primjesa galija mogu biti operacije rafinacije soli i metala. Međutim, vrlo čisti materijal, nužan za suvremenu primjenu (sa $99,9999\%$ Ga), može se dobiti samo procesima koji se sastoje od niza tih operacija.

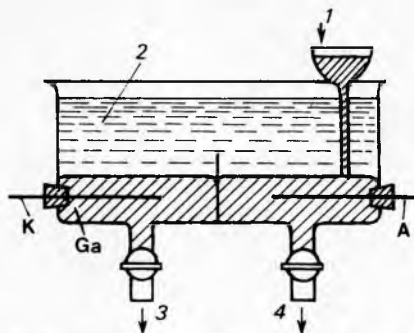
Rafinacija metala. Najviše se galij rafinira u metalnom stanju procesom koji se sastoji od operacija obrade kiselinama i bazama, zatim otparavanja, elektrolize te konačno zonalnog taljenja (v. *Germanij*) ili izvlačenja kristala.

Čišćenje galija kiselinama i bazama, u stvari, jest selektivno otapanje primjesa. Obično se najprije čisti solnom, pa dušičnom kiselinom, čime se iz galija najprije ekstrahiraju aluminij, magnezij i cink, pa željezo, olovo, nikal i bakar. Pri tome se otapa vrlo malo galija. Dalje se galij čisti otopinom natrij-hidroksida, čime se ekstrahiraju olovo i cink. Pri tome se gubi $\sim 5\%$ galija.

Čišćenje otparavanjem sastoji se u višesatnom grijanju galija na $650 \dots 1050^\circ\text{C}$ u vrlo visokom vakuumu. Time se uklanjaju otopljeni plinovi i smanjuje sadržaj otopljenih metala s većim naponom para (npr. žive, kadmija, cinka, bakra, olova, alkalnih i zemnoalkalnih metala), te se obično dobiva materijal s više od $99,9\%$ Ga.

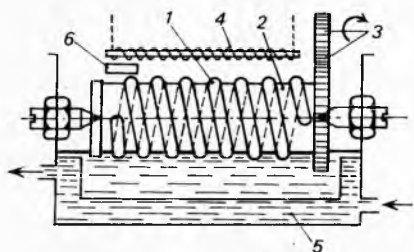
Elektrolitičko čišćenje izvodi se kontinualno, najprije s alkalnim, a zatim s kiselim elektrolitom. Za čišćenje s alkalnim elektrolitom služe reaktori (sl. 4) od plastične mase s anodnom komorom za galij dobiven prethodnom operacijom i katodnom komorom za procesirani galij. Anoda je od nikla, katoda od volframa, elektrolit $15 \dots 20\%$ otopina vrlo čistog natrij-hidroksida. Proces se vodi na $50 \dots 55^\circ\text{C}$ i malim gustoćama struje. Pri tome se galij anodno otapa zajedno s primjesama koje pod tim uvjetima imaju od njega negativniji elektrodni potencijal (npr. aluminij, berilij, natrij, zemno-alkalni metali) i preferencijalno se izlučuje na katodi. Materijal koji se time dobiva može sadržavati do $99,999\%$ Ga. Najveći dio primjesa koje pod tim uvjetima imaju od galija negativnije elektrodne potencijale zaostaje u razmjerno malim količinama anodnog materijala, koji se vraća na ponovnu rafinaciju od početka (sadržava $\sim 99,94\%$ Ga).

Za elektrolit pri kiselom elektrolitičkom čišćenju galija služi 3...4N otopina vrlo čiste solne kiseline. Proces se sastoji u anodnom otapanju primjesa koje imaju od galija negativniji elektroodni potencijal strujama gustoće $\sim 0,02 \text{ A cm}^{-2}$



Sl. 4. Princip elektrolitičke rafinacije galija s alkalnim elektrolitom. A anoda, K katoda; 1 dovod galija, 2 elektrolit, 3 ispust rafiniranog galija, 4 ispust ostatka od rafinacije

Čišćenje zonalnim taljenjem. Zbog niskog tališta galija i njegove sklonosti pothlađivanju, za kristalizaciju galija pri rafinaciji zonalnim taljenjem nužno je prinudno hlađenje. Najprikladniji su za to aparati (sl. 5) za grijanje i hlađenje galija u hermetički zatvorenim cijevima. Pošto se napune i zatvore, te se cijevi namotaju na plašt u aparatu polako rotirajućeg cilindra (s podesivim brzinama rotacije, obično tako da se brzina gibanja rastaljenih zona može regulirati od $1,3 \cdot 10 \text{ cm h}^{-1}$).



Sl. 5. Princip rafinacije galija zonalnim taljenjem. 1 cijev od polietilena, 2 rotirajući cilindar, 3 prenosnik, 4 grijalo, 5 bazen s vodenim plaštem, 6 zaslon

Grijač za taljenje smješten je iznad cilindra. Za prinudno hlađenje cilindar je plitko zaronjen u bazen s vodom, koja se hladi protočnom vodom u dupliciranom plaštu. Kraj cilindra na kojem završava put rastaljenih zona zaslonjen je da bi se ubrzalo konačno hlađenje. Nakon završetka operacije odrežu se krajevi cijevi s materijalom u kojem su se koncentrirale primjese. Taj se materijal vraća na ponovnu rafinaciju. Ostatak je

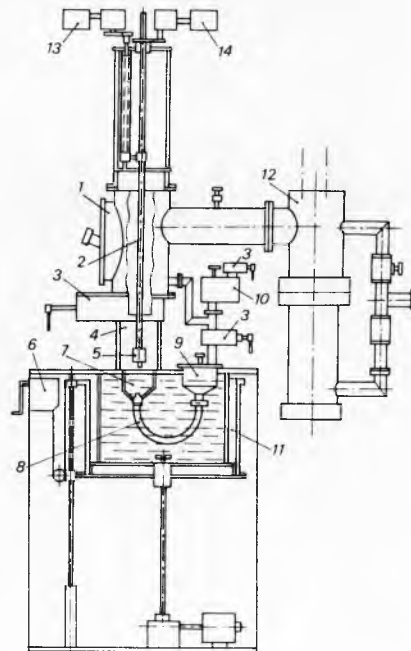
Tablica 1

SREDNJE VRIJEDNOSTI KOEFICIJENATA RASPODJELE PRIMJESA GALIJA U ČVRSTOJ I KAPLJEVITOJ FAZI GALIJA

| Primjesa | Ag | Sn | In | Cu | Zn | Fe |
|-------------|-------|------|-------|-----|------|-----|
| Koeficijent | 0,009 | 0,01 | 0,016 | 0,1 | 0,17 | 0,3 |

rafinirani galij. Kad se ovom operacijom čisti materijal s 99,999% Ga, a koeficijenti raspodjele primjesa u rafiniranom i materijalu koji se vraća u proces (tabl. 1) dovoljno razlikuju od 1, rafinirani materijal obično sadrži 99,9999% galija. Iscrpak je obično $\sim 50\%$.

Izvlačenje monokristala galija uspješna je metoda čišćenja galija. Može se uspješno izvesti postupkom prema J. Czochralskome, npr. u aparaturi na sl. 6. Pri tome se rastaljeni galij održava na $30,10^\circ \text{C}$. Iz taline se izvlači monokristal pomoću hladnog šiljka, koji polako rotira (brojem okretaja od 20 min^{-1}) i nakon početnog dodira s talinom podiže se brzinom od $0,6 \text{ mm min}^{-1}$. Na taj se način mogu dobiti monokristali znatnih dimenzija i vrlo velike čistoće (tabl. 2).



Sl. 6. Uređaj za polukontinualno izvlačenje monokristala galija u vakuumu s reguliranim temperaturnim gradijentom. 1 gornja komora, 2 vratilo, 3 vakuumski zasun, 4 donja komora, 5 hladilo, 6 mehanizam za premještanje termokontakta, 7 posuda za talinu galija, 8 spojna cijev, 9 uređaj za hranjenje talinom, 10 vakuumska posuda za zagrijavanje, 11 termosta, 12 vakuumski uređaji, 13 i 14 zagonski sklopovi za okretanje i podizanje vratila

Rafinacija soli. Od postupaka rafinacije galija posredstvom soli najprikladniji su postupci rafinacije galij(III)-klorida (kloridni postupak) i smjese galij(I)-klorida i galij(II)-klorida (supkloridni postupak).

Kloridni postupak prikladan je zbog toga što se galij(III)-klorid jednostavno dobiva kloriranjem na $160 \cdot 190^\circ \text{C}$ i što je razmjerno vrlo hlapljiv, pa se lako odjeljuje iz smjesa destilacijskim operacijama.

Postupak obuhvaća kloriranje uvođenjem vrlo čistog klora u kapljeviti galij uz istovremeno ukapljivanje galij(III)-klorida iz struje klor koji napušta reaktor, rektifikaciju ukapljenog i elektrolizu otopine rektificiranog galij(III)-klorida u čistoj vodi s katodom od kapljevito galija. Na kraju se dobiva materijal s do 99,999% Ga.

Galij(III)-klorid može se rafinirati i zonskim taljenjem, jer su efektivni koeficijenti raspodjele cirkonija, željeza, mangana, natrija, bakra, nikla i magnezija u njemu (ako su im sadržaji na početku $10^{-3} \cdot 10^{-6}$) mali (0,02...0,5).

Supkloridni postupak zasniva se na reverzibilnim reakcijama



kojima je u blizini vrelišta galij(III)-klorida ravnoteža obilježena

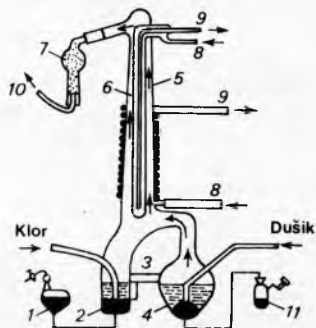
Tablica 2

SADRŽAJ NEKIH PRIMJESA MONOKRISTALA GALIJA DOBIVENOG IZVLAČENJEM METODOM CZOCHRALSKOG

| Primjese | Sn | In | Cu | Co | Ag | Fe | Se | Zn |
|-----------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|---------------------|-------------------|-----------|
| Maseni postotak | $4 \cdot 10^{-7}$ | $5 \cdot 10^{-7}$ | $< 5 \cdot 10^{-8}$ | $4 \cdot 10^{-7}$ | $< 2 \cdot 10^{-7}$ | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | $4 \cdot 10^{-8}$ | 10^{-8} |

pretežno nastajanjem, a na 300–350°C pretežno raspadom nižih klorida.

Princip kontinualnog izvođenja procesa (sl. 7) sastoji se u nepotpunom kloriranju galija na početku u jednoj komori reaktora, u kojoj se onda odvijaju reakcije (3) i (4) u smjeru nadesno, uz prelijevanje time nastajuće smjese nižih klorida u drugu komoru gdje se izvode povratne reakcije u inertnoj atmosferi. Galij(III)-klorid koji nastaje raspadom nižih klorida ukapljuje se i recirkulira u proces. Galij koji se izvodi iz reaktora vrlo je čist.



Sl. 7. Princip rafinacije galija supkloridnim postupkom. 1 posuda za sirovi galij, 2 komora za kloriranje i reakcije Ga(III)-Cl₂ sa Ga, 3 preliv, 4 posuda za razlaganje nižih klorida galija, 5 hladilo, 6 unutrašnje hladilo, 7 adsorber za odušne plinove, 8 ulaz, 9 izlaz sredstva za hlađenje, 10 ispušni otvor para, 11 posuda za prihvatanje galija

Upotreba galija

Danas se galij najviše upotrebljava za dobivanje spojeva s elementima Va skupine periodskog sustava. Vjerojatno će se uskoro znatne količine galija trošiti i za dobivanje isto tako čistih spojeva, odnosno legura, i s drugim elementima, posebno ternarnih spojeva s elementima od kojih je jedan, kao i galij iz IIIa, a drugi opet iz Va skupine periodskog sustava.

Zbog toga je svjetska proizvodnja galija (vjerojatno više od 20t/god) osobito usmjerena na dobivanje maksimalno postizive čistoće (~98% od te proizvodnje jest materijal s najmanje 99,9999% Ga; nešto od toga je i materijal sa 99,99999% Ga). U to je uključena i potrošnja za znanstvena istraživanja (vjerojatno 1,5–2% od svjetske proizvodnje).

Razmjerno male količine galija (~1% od svjetske proizvodnje) troše se za svrhe za koje zadovoljava materijal sa 99,99% Ga. Materijali sa sadržajem galija manjim od navedenog nevažni su na tržištu.

Male količine galija troše se kao termometarska kapljevinna u izradbi ekspanzijskih termometara za visoke temperature (400–1200°C), jer mu je, za razliku od žive, u tim uvjetima tlak para još uvijek dovoljno nizak.

SPOJEVI I LEGURE GALIJA

Za proizvodnju spomenutih vrlo čistih spojeva i legura galija potrebno je imati na raspolaganju i druge, također vrlo čiste komponente tih spojeva, posebno fosfor, arsen, antimon, aluminij, indij, nikal, vanadij, niobij, cirkonij. Proizvodnja svih tih, tzv. ultračistih (elektronički čistih) materijala rapidno se širi (v. *Poluvodiči*).

Osim tih spojeva i legura, stanovitu tehničku važnost imaju i spojevi galija s kisikom i galij(III)-klorid.

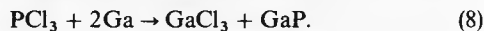
Spojevi galija s elementima Va i IIIa skupine. Osnovni i najvažniji od ovih spojeva galija jesu binarni spojevi s elementima Va skupine, posebno galij-fosfid (GaP) i galij-arsenid (GaAs). Ti su spojevi sami izvanredno važni bazični poluvodiči, posebno za izradbu elektroluminescentnih i telekomunikacijskih dioda. (Tako npr. galij-arsenid služi za izradbu dioda za lasere u infracrvenom području, tunelske diode za generiranje elektromagnetskih valova u području GHz uz tipične snage od ~1W.) Osim toga, oni služe i za izradbu niza dotiranih poluvodiča (npr. GaP:N, GaP:Zn,O, GaAs:Zn). Izgleda da će za iste svrhe uskoro jednako biti važan i galij-nitrid (GaN).

Za slične svrhe upotrebljavaju se i ternarni spojevi galija s elementima iz Va skupine, npr. spojevi koji odgovaraju formulama GaAs_{0,6}P_{0,4}, GaAs_{0,67}P_{0,33}, te ternarni spojevi galija s aluminijem i arsenom, s aluminijem i antimonom i s indijem i antimonom. Oni su već postali nezamjenjivi u optoelek-

tronici (npr. spojevi Al_xGa_{1-x}As, koji emitiraju svjetlo u narančastožutom području, spojevi In_xGa_{1-x}As, od kojih se izrađuju laseri za valno područje 0,9–3,2μm). Spojevi iz ove skupine s emisijom na 1,1μm imaju sve veće značenje u optičkoj telekomunikaciji.

Poluvodički spojevi galija, npr. GaAs i GaP sintetiziraju se iz vrlo čistih elemenata na povišenim temperaturama. Jedan od postupaka za to jest tzv. metoda reguliranog tlaka para isparljive komponente. Pri tome se galij neko vrijeme zagrijava na temperaturi nešto iznad tališta spoja koji treba sintetizirati, a arsen (ili fosfor) na temperaturi na kojoj tlak para odgovara ravnotežnom tlaku stehiometrijske taline na talištu.

Za sintezu tih spojeva vrlo je važna metoda epitaksijalnog rasta kristala iz elemenata u parnom stanju. Da bi se kristali zaštitili od štetnog djelovanja kisika, proces se izvodi u ultravisokom vakuumu, ili, alternativno, u plinskoj ili plazmatskoj fazi aktivacijom kemijskih reakcija, kao što je



Osim toga GaAs i GaP dobivaju se još i kristalizacijom iz taline nestehiometrijskog sastava.

Oksidi galija. Galij(I)-oksid postojan je samo na suhom zraku. Na 700°C disproporcionira u galij i galij(III)-oksid. Galij(III)-oksid bezbojan je prah. Nalazi se u više modifikacija. Njegov α-oblik ima strukturu korunda. Postojan je do ~450°C. Iznad toga (do 1725°C) postojan je njegov (monoklinski) β-oblik. Upotrebljava se za dobivanje specijalnih stakala.

Miješani oksidi galija i magnezija, željeza, gadolinija, itrija i litija imaju strukturu granata ili spinela (v. *Drago kamenje, umjetno*, TE3, str. 392) i magnetska svojstva zbog kojih dolaze u obzir za upotrebu (kao magnetski materijali).

Galij(III)-klorid bezbojna je kristalna tvar (talište 77,8°C, vrelište 201,2°C). Dobivanje galij(III)-klorida zasniva se na njegovoj već opisanoj topljivosti u organskim otapalima koja omogućava da se ekstrahira iz otopina u razrijeđenoj solnoj kiselini. Osim kao fazni proizvod, pri dobivanju galija ima stanovito značenje i kao katalizator za alkiliranje (v. *Alkiliranje*, TE1, str. 210), jer za to u nekim slučajevima djeluje povoljnije od drugih katalizatora.

Legure galija. Zbog supravodljivosti (v. *Elektrotehnički materijali*, TE5, str. 62, *Elektrotehnika*, TE5, str. 115) već na razmjerno visokim temperaturama binarne legure galija s niklom, cirkonijem, vanadijem i niobijem vjerojatno će uskoro postati za elektroniku važni materijali. (Npr. legure sa sastavom koji odgovara formulama V₃Ga, Nb₃Ga i ZrGa₃ postaju supravodljive već na 16,8, 14 i 10,5K respektivno.)

Male količine nekih drugih binarnih legura galija upotrebljavaju se za različite druge svrhe, npr. legure s indijem (do 10% In) i s kositrom (do 60% Sn) također u termometriji za iste svrhe kao i galij, legura s titanom sa sastavom koji odgovara formuli Ti₃Ga namjesto titana za specijalne svrhe kad je potreban tvrdi materijal (tvrdoća je 400–500HV, titana samo ~200HV), legura s 71,4 atomskih postotaka mangana kao feromagnetski materijal. Binarne legure galija s kositrom (s talištem ~20°C) upotrebljavaju se i za izradbu električnih rastalnih osigurača.

Neke ternarne legure galija, npr. legura od 62,5% galija, 21,5% indija i 16% kositra, s talištem od 10,7°C i legura od 27% galija, 65% indija i 8% zlata s talištem od 30°C, upotrebljavaju se kao specijalna sredstva za lemljenje u elektrotehnici.

Zbog tvrdoće (128HV) dolazi u obzir za primjenu za specijalne svrhe i kvarterni legura sa 18% galija, 65% zlata, 16% bakra i 1% cinka. Legure galija s bakrom, srebrom, zlatom i niklom očvršćuju na običnim temperaturama, a tale se na temperaturama do 100°C. To omogućava njihovu upotrebu za hladno spajanje metala, te stakla ili keramike s metalima.

LIT.: M. Siting, Pure chemical elements for semiconductors. Noves Develop Corp., Park Ridge, N. J., 1969. — P. B. Иванова, Химия и технология галлия, Металлургия, Москва, 1973.