

С.С. Коровин, В.И. Букин,
П.И. Федоров, А.М. Резник

РЕДКИЕ И РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ

III

Под общей редакцией
проф. докт. хим. наук

С.С. КОРОВИНА

Допущено Министерством образования Российской Федерации
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности «Химическая технология редких
и рассеянных элементов и материалов на их основе»
направления подготовки дипломированных специалистов
«Химическая технология материалов современной энергетики».

МОСКВА • МИСИС • 2003

Глава 15. ГАЛЛИЙ

ХИМИЯ ГАЛЛИЯ

15.1. Физико-химические свойства галлия

Структура. Полиморфизм. Галлий имеет кристаллическую структуру, существенно отличающуюся от структур других металлов. При давлении $1 \cdot 10^2$ кПа стабильной является полиморфная модификация α -Ga, структуру которой определяли неоднократно, сначала как тетрагональную, затем как ромбическую, но, по всей вероятности, ее следует отнести к орторомбической (псевдотетрагональной). Уникальность кристаллической структуры галлия обусловлена образованием атомных пар Ga—Ga (молекул Ga₂) с преимущественно прочной ковалентной связью и относительно слабой связью атомов каждой пары с шестью атомами других пар элементарной кристаллической ячейки ($Z = 8$). Ее параметры равны: $a = 0,45258$, $b = 0,45186$, $c = 0,76570$ нм. В ячейке «гантели» Ga—Ga расположены попарно наискось к оси c под углом 16 град (рис. 15.7).

Кроме модификации α -Ga, обозначаемой также Ga_I, существует еще семь метастабильных модификаций, которые, как правило, образуются при высоких давлениях и пониженной температуре: Ga_{II}, Ga_{III}, β , γ , ϵ , ξ . Например, при давлении $\geq 1,2$ МПа и температуре 2,4 °C образуется Ga_{II}, который при атмосферном давлении плавится при $-29,8^\circ$ (структуря тетрагональная), при давлении ≥ 3 МПа и температуре 50 °C образуется Ga_{III}, при атмосферном давлении плавящийся при -42 °C. При конденсации паров галлия на подложке, охлажденной до 4,2К, конденсируется аморфный галлий. При высоких давлениях в метаста-

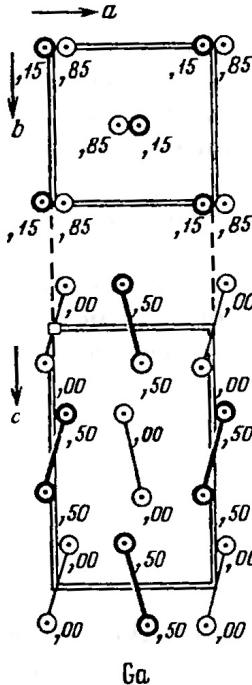


Рис. 15.7. Элементарная ячейка α -галлия (по К. Шуберту)

При охлаждении расплавленный галлий способен оставаться в жидком состоянии до -40°C . Переохлаждение мелких капель галлия было достигнуто до -122°C , но даже при таком переохлаждении вероятность гомогенного зарождения способных к росту зародышей кристаллов остается малой. Гетерогенное зарождение зародышей критического размера на поверхности твердых частиц примесей или продуктов окисления возможно уже при переохлаждении на 30°C и менее.

При плавлении галлия наблюдается перегрев на 1°C выше температуры его плавления ($29,76 \pm 0,02^{\circ}\text{C}$) в течение 5 с — плавление происходит в некотором интервале температур. В расплавленном состоянии галлий становится более «металлическим», уменьшается число ковалентных связей, координационное число увеличивается (предположительно до 8—11), структурные элементы теряют пространственную направленность, строение его становится более плотным. Однако существование остаточных ковалентных связей, а следовательно, молекул Ga_2 , возможно до температуры $\sim 570\text{ K}$.

бильных модификациях отсутствуют молекулы Ga_2 , структура их более плотная, более высокая температура перехода в сверхпроводящее состояние: $T_c = 6,1\text{--}8,9\text{ K}$ (для α -Га $T_c = 1,08\text{ K}$).

Плавление и кристаллизация. Структура и характер химической связи между атомами в твердом галлии обуславливает необычное изменение его свойств при плавлении и кристаллизации: увеличение плотности (с $5,0911$ до $6,0948\text{ g/cm}^3$) и уменьшение электрического со- /противления (с $44,9$ до $27,2\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$) при плавлении, перегрев расплава при равновесии с твердым галлием (наблюдается еще только у висмута), большое переохлаждение при кристаллизации и очень низкая температура плавления. Вследствие значительного уменьшения плотности твердого галлия по сравнению с расплавленным при кристаллизации твердые кристаллы галлия плавают на поверхности расплава, что в совокупности с переохлаждением расплава создает трудности при проведении процесса зонной перекристаллизации и выращивании моно- кристаллов.

При охлаждении расплавленный галлий способен оставаться в жидком состоянии до -40°C . Переохлаждение мелких капель галлия было достигнуто до -122°C , но даже при таком переохлаждении вероятность гомогенного зарождения способных к росту зародышей кристаллов остается малой. Гетерогенное зарождение зародышей критического размера на поверхности твердых частиц примесей или продуктов окисления возможно уже при переохлаждении на 30°C и менее.

При плавлении галлия наблюдается перегрев на 1°C выше температуры его плавления ($29,76 \pm 0,02^{\circ}\text{C}$) в течение 5 с — плавление происходит в некотором интервале температур. В расплавленном состоянии галлий становится более «металлическим», уменьшается число ковалентных связей, координационное число увеличивается (предположительно до 8—11), структурные элементы теряют пространственную направленность, строение его становится более плотным. Однако существование остаточных ковалентных связей, а следовательно, молекул Ga_2 , возможно до температуры $\sim 570\text{ K}$.

В парах галлий моноатомен, температура его кипения около 2500 K (2240°C), давление пара в интервале $1472\text{--}2500\text{ K}$ было получено экстраполяцией экспериментальных данных при более низких температурах:

Температура, $^{\circ}\text{C}$	925	1000	1200	1600	1900	2100
Давление, Па	0,14	0,66	17,1	$1,3 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^4$	$5,3 \cdot 10^4$

На воздухе галлий довольно устойчив, на его поверхности образуется тонкая пленка оксида, которая предохраняет его от дальнейшего окисления, даже при нагревании в кислороде до $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$ он окисляется незначительно. Из-за этой пленки галлий в отличие от ртути смачивает стекло. При комнатной температуре реагирует с F_2 , Cl_2 , с Br_2 уже при -35°C , а с I_2 — при нагревании.

15.2. Взаимодействие галлия с металлами

Взаимодействие галлия с металлами в значительной степени определяется его уникальной кристаллической структурой с ковалентным характером химической связи. В твердом состоянии это приводит к малой растворимости металлов в галлии и только к несколько большей растворимости галлия в других металлах. При плавлении увеличивается взаимная растворимость металлов. С учетом особенностей систем, образованных галлием с другими металлами, предложен ряд их классификаций. Ограничимся наиболее общей, согласно которой их можно разделить на:

- эвтектические системы с ограниченными областями твердых растворов;
- системы с областью расслаивания в жидком состоянии;
- системы с интерметаллическими соединениями (галлидами).

Для всех систем с галлием характерно отсутствие непрерывных твердых растворов замещения. Условиями их образования являются изоструктурность (подобие кристаллических структур) компонентов, близость атомных радиусов (размерный фактор), способность образовывать химические связи одинакового характера. Эти условия носят название правил Юм-Розери, обосновавшего некоторые их количественные значения. Размерный фактор — образование непрерывных твердых растворов — можно ожидать при $\Delta r_a \leq 14\text{--}15\%$, при больших значениях Δr_a — ограниченные их области, и чем больше Δr_a , тем они меньше. Третье условие включает необходимость учета многих факторов, которые не всегда можно выразить количественно. Для приближенной оценки можно использовать разность электроотрица-

Таблица 15.4. Характеристика некоторых эвтектик двойных систем галлия с металлами

Система Ga—M	Эвтектика		Растворимость, %	
	состав, %M	$T_{\text{пл}}$, °C	Ga в M	M в Ga
Ga—Al	~3	26,5	—	
Ga—In	20,5	15,8	3,1	0,47*
Ga—Sn	8,5**	20,5	7,1	0,028*
Ga—Zn	3,7	25,4	1,03**	0,85*

* При температуре эвтектики.
** В% (ат.).

тельностей, в случае образования непрерывных твердых растворов $\Delta\text{ЭО} \leq 0,2$. Ожидать образование непрерывных твердых растворов в системе можно только при одновременном выполнении всех трех условий. В системах с галлием они не выполняются.

Системы с эвтектиками Ga образует с Al, In, Sn, Zn, Si и Ge; для них характерны низкие температуры плавления эвтектик и малая растворимость компонентов друг в друге, в системах с Si и Ge эвтектики вырождены (табл. 15.4, рис. 15.8). В тройных системах, состоящих из перечисленных металлов, тройные эвтектические сплавы имеют температуры плавления еще ниже. Например, эвтектические сплавы, % (ат.): Ga 67, In 29, Zn 4, $T_{\text{пл}} = 13^{\circ}\text{C}$; Ga 82, Sn 12, Zn 6, $T_{\text{пл}} = 17^{\circ}\text{C}$.

Системы с расслаиванием в жидкой фазе галлий образует с K, Rb, Cs, Cd, Hg, Tl, Bi и Pb. Возникновение расслаивания объясняется тем, что во всех системах с галлием выше температуры плавления в расплаве сохраняются группировки из чистых компонентов вследствие неполного разрушения ковалентных связей, характерных для галлия. Расплавы с большими микронеоднородностями сохраняются до довольно высоких температур, после достижения которых образуются жидкие расплавы со статистическим распределением атомов разных сортов. Экспериментально установлено, например, что в системе Ga—In в зави-

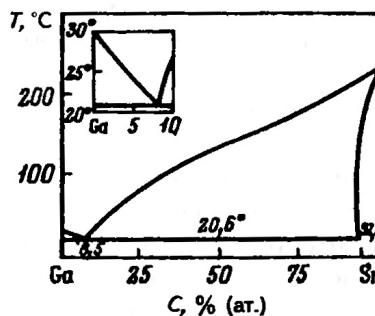


Рис. 15.8. Фазовая диаграмма системы Ga—Sn

симости от состава эта температура выше линии ликвидуса на 200—350 °C.

Из перечисленных можно выделить щелочные металлы, отличающиеся наиболее сильно выраженным металлическими свойствами, кроме лития, склонного к образованию ковалентных связей. Фазовые диаграммы систем K, Rb, Cs с Ga очень сходны между собой: их компоненты образуют по перитектической реакции по два интерметаллических соединения, имеют высокие температуры монотектики (590—620 °C). Эвтектики со стороны чистых компонентов вырождены, взаимная растворимость компонентов ничтожна. Растворимость галлия в жидком калии при 300, 400 и 500 °C соответственно равна, % (ат.): $5 \cdot 10^{-3}$, $9 \cdot 10^{-3}$, $14 \cdot 10^{-3}$. К этим системам в некоторой степени примыкает система Ga—Tl (рис. 15.9), в которой полная смешиваемость наступает выше 574 °C. В этом проявляется близость свойств таллия и щелочных металлов.

Для остальных систем этого типа характерно отсутствие интерметаллических соединений, низкие температуры монотектики и максимума на бинодальной кривой (300 °C), кроме системы Ga—Pb. Это свидетельствует о большей близости свойств этих металлов и галлия. Можно привлечь к оценке и данные ЭО: для пар Ga—ЩМ $\Delta\text{ЭО} = 1,0$, для остальных $\Delta\text{ЭО} = 0,12—0,2$.

Системы с интерметаллическими соединениями и фазами переменного состава галлий образует с металлами всех групп Периодической системы. Число соединений обычно велико (4—8), большей частью они образуются по перитектическим реакциям, имеют довольно высокие температуры плавления. При высоких температурах для всех металлов в твердом состоянии характерна довольно высокая растворимость галлия. Так, в системе Ti—Ga образуется восемь интерметаллических соединений (четыре из них плавятся конгруэнтно), при 1500 °C растворимость Ga в Ti равна 30%. При понижении температуры твердый раствор распадается с образованием соединения, растворимость галлия уменьшается до 10% (при 940 °C). Некоторые интерметаллиды обладают сверхпроводящими свойствами:

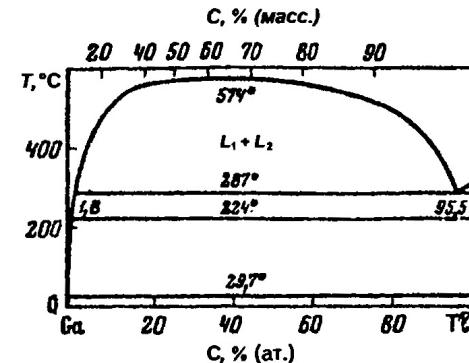
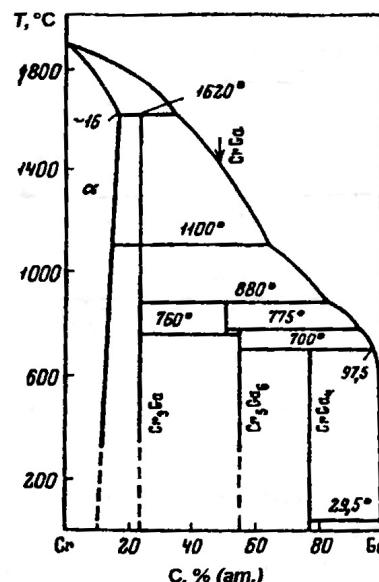


Рис. 15.9. Фазовая диаграмма системы Ga—Tl



Соединение	V ₃ Ga	Nb ₃ Ga	Zr ₃ Ga
T _c , K	16,6	20,3	10,5

На рис. 15.10 представлена фазовая диаграмма системы Ga—Cr — одна из наиболее простых систем.

В системах этого типа взаимодействие жидкого галлия с металлами в виде порошков существенно отличается от реакций с компактными. При температуре, немного превышающей комнатную, галлий активно взаимодействует с порошками с образованием тех или иных твердых интерметаллидов (главным образом в соответствии с отношением количеств взятых компонентов) с относительно высокими температурами плавления. Реакция завершается в течение нескольких часов, что свидетельствует о диффузионном характере лимитирующей стадии этого процесса.

Рис. 15.10. Фазовая диаграмма системы Ga—Cr

Растворимость и коррозия металлов в расплавленном галлии. Взаимодействие расплавленного галлия с твердыми металлами отличается своеобразием: галлий в отличие, например, от ртути хорошо смачивает большинство металлов, растворяет их, образует с многими интерметаллические соединения, в результате чего возникают серьезные трудности с подбором конструкционных и контейнерных материалов для работы с расплавленным галлием и его легкоплавкими сплавами. Явления, которые происходят при этом, отличаются сложностью и недостаточной изученностью. Большое значение имеют особенности смачивания жидкокометаллической средой твердого материала и изменение при этом поверхностного натяжения.

Известно, что обработка поверхности твердого материала поверхностью-активными веществами может привести к явлениям адсорбционного понижения прочности и облегчения деформации твердых тел. Например, монокристаллы цинка в присутствии жидкого галлия становятся хрупкими и разрушаются при напряжении, в 50—60 раз меньшем, чем в его отсутствие. Монокристаллы олова в жидком галлии претерпевают «перекристаллизацию»: приобретают поликристаллическую структуру, полностью утрачивают пластичность и прочность.

В присутствии жидкой среды возможны и противоположные явления, при которых прочность и пластичность возрастают. Это наблюдается, когда расплавленный галлий хорошо растворяет твердый металл. В результате дефекты поверхности — выходы скоплений дислокаций, трещины оказываются поглощенными расплавом прежде, чем они успеют распространиться¹.

Наиболее стойкими к воздействию расплавленного галлия являются, как правило, тугоплавкие металлы; они характеризуются минимальной растворимостью при выбранной температуре, которой почти всегда соответствуют и малые скорости коррозии. Из этой закономерности есть и исключения: бериллий не относится к тугоплавким металлам ($T_{пл} = 1287^{\circ}\text{C}$), но стоек до 600°C . Вольфрам надежно устойчив до 800°C , рений — до 700°C , tantal и ниобий практически не взаимодействуют с галлием до 400 — 450°C . Однако из платиновых металлов, которые имеют высокие температуры плавления, только осмий, рутений и иридий можно использовать для контейнеров до 500°C , остальные платиновые металлы неустойчивы к расплавленному галлию уже при 150 — 200°C . Ванадий, гафний и титан можно использовать в контакте с галлием до 400 — 450°C (табл. 15.5).

Меньшей коррозионной активностью обладают двойные эвтектические сплавы Ga—(In, Sn, Zn) и тройные сплавы Ga—In—Sn, Ga—In—Zn, Ga—Sn—Zn с температурами плавления ниже 20°C . По отношению к ним достаточно устойчивы до 250°C (коррозия меньше 0,1 мм/год) высокохромистые стали ЭИ 388, ЭИ 439, ЭИ 481 и др.

Механизм воздействия жидкого галлия на твердые металлы состоит из двух этапов. Первый этап — разрыв металлических связей в твердом металле M—M,держивающих атомы на его поверхности и замена их на связи M—Ga. Второй этап — удаление продуктов поверхностной реакции в объем жидкокометаллического раствора. По-видимому, этот этап является лимитирующим. Можно предполагать, что атомы растворимого металла удаляются в виде комплекса («сольваты») с атомами растворителя, тем более что в большинстве бинарных систем галлий образует интерметаллиды (кроме Zn, Cd, Hg, Ge, Be, Sn, In, Bi, Al).

Относительно устойчив к расплаву галлия плавленый кварц, ампулы с галлием выдерживают температуру 1160°C в течение нескольких сотен часов. Оксид бериллия устойчив до 1000°C , до такой же температуры устойчив оксид алюминия (алунд). Нитрид алюминия не вза-

¹ На этом основан механический способ предотвращения разрушения металлической конструкции высверливанием с тем, чтобы острое начало трещины сделать округлым.

Таблица 15.5. Растворимость и коррозия металлов в расплавленном галлии

Металл	Растворимость, % (ат.)		Коррозия, г/(м ² · ч)**		Твердая фаза
	400 °C	700 °C	400 °C	700 °C	
W	—	6 · 10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	2,6 · 10 ⁻³	?
Re	—	1,2 · 10 ⁻³	10 ⁻⁵	5 · 10 ⁻²	?
Be	—	6 · 10 ⁻²	10 ⁻⁴	0,2	Be
Ta	1,5 · 10 ⁻⁵	4 · 10 ⁻³	10 ⁻³	1,4	TaGa ₃
Nb	1,5 · 10 ⁻⁵	4 · 10 ⁻³	10 ⁻³	1,8	NbGa ₃
Mo	4,8 · 10 ⁻⁴	10 ⁻²	10 ⁻³	2,8	?
Os	4,4 · 10 ⁻⁵	10 ⁻²	10 ⁻³	2,8	OsGa ₃
V	2 · 10 ⁻³	0,12	10 ⁻³	8,4	VGa ₄
Hf	5 · 10 ⁻⁵	0,12	10 ⁻³	12,0	HfGa ₃
Cr	5 · 10 ⁻⁵	0,20	0,2	30,0	CrGa ₄
Zr	6 · 10 ⁻⁴	—	2,3	—	ZrGa ₃
Ti	9,5 · 10 ⁻³	0,23	10 ⁻²	20,0	TiGa ₃
Mg	45	86*	270	—	MgGa ₂
Al	49	68*	8 · 10 ⁻³	—	Al
Fe	2,3 · 10 ⁻²	0,12*	7,1	—	FeGa ₃
Ni	0,60	1,20*	200	—	NiGa ₄
Cu	15	28*	10 ³	—	CuGa ₂

* Данные при температуре 500 °C.

** Для характеристики скорости коррозии используются единицы: мм/год, определяющая толщину разрушенного материала. Этой характеристике примерно соответствует характеристика по массе: г/(м²· ч) или эквивалентная ей 10⁻¹ мг/(см²· ч).

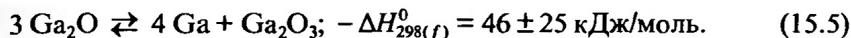
модействует с галлием до 1300 °C, а также исключительно стоеч к расплаву арсенида галлия, что позволяет использовать его для получения монокристаллов GaAs. Нитрид бора весьма устойчив по отношению ко многим жидким металлам, а к парам лития — до 2000—2500 °C, не взаимодействует с бором и азотом до 1000 °C, поэтому можно предполагать и высокую устойчивость к галлию.

Фторопласти устойчивы по отношению к галлию и его сплавам с индием и оловом до 250 °C. Полиэтилен также устойчив по отношению к галлию; тара из него очень удобна для галлия и его легкоплавких сплавов.

15.3. Соединения галлия с кислородом

Оксиды. Галлий образует с кислородом оксиды Ga₂O и Ga₂O₃. Оксид Ga₂O — аморфное вещество почти черного цвета, термодинамически нестабилен ($-\Delta H_{298(f)}^0 = 343$ кДж/моль), устойчив при комнат-

ной температуре, выше 500 °C в вакууме возгоняется, в интервале 700—900 °C диспропорционирует



В парах Ga₂O выше 1000 °C устойчив, не диспропорционирует, что свидетельствует об обратимости реакции (15.5). Для него приводятся приближенные данные по $T_{\text{пл}} = 650$ °C и $T_{\text{кип}} = 725$ °C, давление пара при температуре кипения 26 кПа. Оксид Ga₂O медленно реагирует с разбавленными кислотами и энергично с концентрированными; сильный восстановитель — восстанавливает сульфатную серу до сульфидной. Получить его можно нагреванием Ga₂O₃ до 950 °C в атмосфере H₂ или CO.

Оксид Ga₂O₃ имеет пять полиморфных модификаций (α , β , γ , δ , ϵ). Модификация α -Ga₂O₃ кристаллизуется в тригональной структуре, подобно α -Al₂O₃ (корунду), существует в интервале 300—600 °C. Наиболее устойчива β -модификация, имеющая моноклинную структуру; в нее α -форма переходит при нагревании выше 650 °C, все остальные при ≤ 1000 °C. В структуре оксида ионы галлия имеют как октаэдрическую, так и тетраэдрическую координацию. Большая устойчивость β -модификации обусловлена тем, что в ней координационные полиэдры имеют общие ребра, а в α -модификации и общие грани. Устойчивость β -модификации подтверждается термодинамическими данными:

	$-\Delta H_{298(f)}^0$, кДж/моль	$-\Delta G_{298(f)}^0$, кДж/моль	$T_{\text{пл}}$, °C	ΔE , эВ	d , г/см ³
α -Ga ₂ O ₃	—	—	—	—	6,453
β -Ga ₂ O ₃	1088	996	1740	4,6**	5,88

* n-типа.

Оксид Ga₂O₃ малолетуч, при температуре плавления не наблюдается заметного его разложения и улетучивания, давление пара 80—100 Па. Оксид Ga₂O₃ белого цвета можно получить термическим разложением гидроксида или солей галлия. В зависимости от температуры и других условий получения образуются различные модификации: прокаленные при 600 °C растворяются в HNO₃, HCl, H₂SO₄ и в растворах щелочей, прокаленные при ≥ 1000 °C плохо растворяются в кислотах, со щелочами взаимодействуют при сплавлении.

Галлаты и сложные оксиды. Из галлатов наиболее распространены метагаллаты M^IGaO₂, где M^I — ЩЭ, Cu, Ag, и M^{II}Ga₂O₄, где M^{II} — ЩЗЭ, Mg, Zn, Cd, оксиды некоторых тяжелых металлов в низшей степени окисления — эти галлаты кристаллизуются в структуре минерала

шпинели $MgAl_2O_4$ с кубической сингонией. В структуре шпинели в результате изовалентных изоморфных замещений образуются два ряда соединений, некоторые из них существуют в природе в виде минералов, а некоторые обладают полупроводниковыми свойствами. Для Li и Cu получены соединения $LiGa_5O_8$, кристаллизующиеся в той же структуре. Для щелочных металлов (кроме лития) известны соединения типа $M^I_2Ga_{12}O_{19}$ и нестехиометрические фазы $Na_2O \cdot (5,3-7,0) Ga_2O_3$ типа β -глинозема, обладающие высокой ионной проводимостью (суперионники), которые могут использоваться в ХИТах и сенсорных датчиках.

Ортогаллаты $M^{II}_3(GaO_3)_2$ и $M^{III}GaO_3$ получены для ЩЗЭ, Pb, In, Fe^{III} и РЗЭ. Ортогаллаты РЗЭ известны для всех лантаноидов, они изоструктурны ортоферритам $LnFeO_3$ и имеют ромбическую искаженную перовскитоподобную структуру. Ортогаллаты имеют относительно невысокие температуры плавления:

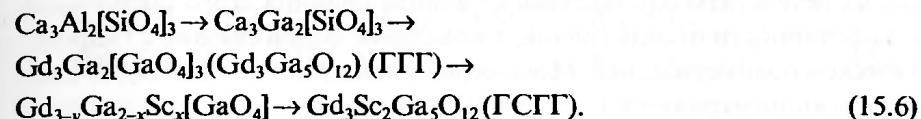
Галлат	$LaGaO_3$	$CeGaO_3$	$PrGaO_3$	$NdGaO_3$
$T_{пл}, ^\circ C$	1190	1290	1150	1140

Ортогаллаты тяжелых лантаноидов имеют более высокие температуры плавления (до 1700 °C). Ортогаллаты РЗЭ нерастворимы в H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , царской водке, в растворах щелочей. Получают их методами твердофазного синтеза, сплавлением и прокаливанием совместно осажденных цитратов и гидроксидов. Монокристаллы выращивают методом Чохральского с использованием иридевых тиглей.

Оксиды Ln_2O_3 и Ga_2O_3 образуют сложные соединения в соотношении 3 : 5 ($Ln_3Ga_5O_{12}$) со структурой минерала граната. Природные минералы имеют общую формулу $M^{II}_3M^{III}_2[SiO_4]_3(M^{II}_3M^{III}_2Si_3O_{12})$, где M^{II} — Ca, Mn^{II}, Fe^{II}; M^{III} — Al, Fe^{III}, Cr^{III}. В результате изоморфных замещений образуется два ряда разновидностей кубических гранатов. Структура граната построена из тетраэдров $[SiO_4]$ и октаэдров $[M^{III}O_6]$, в пространстве между координационными полиздрами расположены крупные ионы M^{II} или РЗЭ, их к. ч. 8. В элементарной ячейке граната восемь формульных единиц (160 атомов).

Галлиевые гранаты РЗЭ известны для всех Ln и Y, кроме La и Ce. Их генетическое родство с природными гранатами можно выяснить, рассматривая возможные изо- и гетеровалентные замещения в их структуре. В координационном тетраэдре $[SiO_4]$ кремний может полностью замещаться на Ge, Al (как в алюмосиликатах), Ga, либо частично на Sn и др. В координационном октаэдре M^{III} может замещаться многими элементами — Ti, Zr, Hf, Nb, Ta и др.

Переход от природного к галлий-гадолиниевому гранату, а затем и легированному скандием можно представить схемой



Рассмотрим возможные изоморфные замещения, опираясь главным образом на размерный фактор. Радиусы некоторых ионов приведены ниже (для к. ч. 6):

Ион	Ca^{2+}	Ln^{3+}	Gd^{3+}	Sc^{3+}	Al^{3+}	Ga^{3+}
r_{ii} , нм.	0,114	0,118—0,099	0,108	0,081	0,067	0,076

Первоначально можно получить большое число силикатных кальций-галлиевых гранатов, в которых ион алюминия был полностью замещен на галлий ($\Delta r_{ii} = 12\%$). Преобразование кремний-кислородного тетраэдра в галлий-кислородный должно происходить с одновременным замещением Ca^{2+} на ион Gd^{3+} ($\Delta r_{ii} = 5,3\%$) (15.6). При легировании ГГГ скандием экспериментально установлено, что значение $y \leq 0,03$, $x \leq 2,0$, скандий не замещает гадолиний ($\Delta r_{ii} = 25\%$), а замещает галлий ($\Delta r_{ii} = 6,6\%$), находящийся только в октаэдрической координации (частично или полностью). Это свидетельствует о том, что скандий, как элемент III группы Периодической системы, ближе к подгруппе алюминия, чем к лантаноидам.

В системе Nd_2O_3 — Ga_2O_3 из стехиометрических расплавов выращены монокристаллы гранатов $Nd_3Ga_5O_{12}$, получены также гранаты состава $(Y, Nd)_3Ga_5O_{12}$. Известны также многочисленные алюмогранаты РЗЭ, например $Y_3Al_5O_{12}$ (АИГ), изоморфные галлиевым, что позволяет создавать широкую гамму разнообразных материалов с определенными свойствами. Гранаты имеют высокие температуры плавления (1700—2000 °C). Большинство из них довольно устойчиво к воздействию кислот, но наиболее ценные их оптические свойства, что позволяет использовать их в лазерной технике. Для синтеза гранатов используются различные способы: классический твердофазный синтез при $T \geq 1400$ °C, метод совместного осаждения и различные варианты гетерофазного синтеза, позволяющие снизить температуру синтеза на 200—300 °C и ускорить его. Монокристаллы выращивают по методу Чохральского.

Известно также большое число сложных галлатов, являющихся структурными аналогами силикатов и алюмосиликатов, например $La_3Ga_5SiO_{14}$ (лангасит), $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ и др., обладающих сочетанием пьезоэлектрических, оптических свойств.

Гидроксиды галлия. Изучению гидролиза иона галлия, состава и свойств гидроксидов посвящено большое число работ, однако не всегда их результаты однозначны. Основная причина этого заключается в амфотерности оксида галлия, а поведение ионов связано с гидролитической полимеризацией. Мономерные ионы галлия существуют только при концентрации $\leq 1 \cdot 10^{-3}$ г-ат/л.

Состояние ионов галлия в водных растворах в значительной степени определяется комплексообразованием с молекулами H_2O и ионами OH^- , которые относятся к числу лигандов, обладающих способностью к образованию прочных комплексов. На это указывает их положение в спектрохимическом ряду (см. кн. II, п. 11.4). Для комплексов галлия в растворах характерно к. ч. 4, но с молекулами H_2O и ионами OH^- возможны также и к. ч. 5 и 6. Гидролиз солей галлия в разбавленных растворах становится заметным при pH 2—3 и может быть описан уравнениями



Завершается гидролиз образованием комплекса $[Ga(OH)_4]$, ступенчатые константы образования гидроксокомплексов соответственно равны $K_{1r} = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 3,2 \cdot 10^{-4}$, $K_3 = 4 \cdot 10^{-5}$, $K_{4r} = 2 \cdot 10^{-7}$.

На рис. 15.11 показано распределение ионных форм галлия в зависимости от pH раствора, которое в достаточной мере объективно отражает общие тенденции протекающих в системе процессов. Из него следует, что образованию $Ga(OH)_3$ соответствует интервал значений pH 4—6, а при pH 6—10 интенсивно идет образование доминирующего анионного комплекса $[Ga(OH)_4]^-$, и только при pH ≥ 12 образуется комплекс $[Ga(OH)_6]^{3-}$.

Свежеосажденный $Ga(OH)_3$ плохо растворяется в воде ($ПР = 1,4 \cdot 10^{-34}$), но растворяется в разбавленных растворах кислот, щелочей и аммиаке. Сопоставление констант диссоциации по кислотному (K_{1k}) и основному (K_{1o}) механизмам показывает, что кислотные свойства $Ga(OH)_3$ выражены сильнее, чем основные. Для технологии очень важно, что гидроксид галлия является более сильной кислотой, чем гидроксид алюминия, а

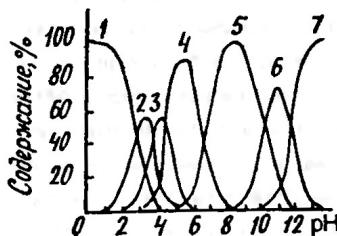
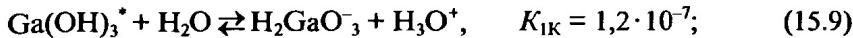
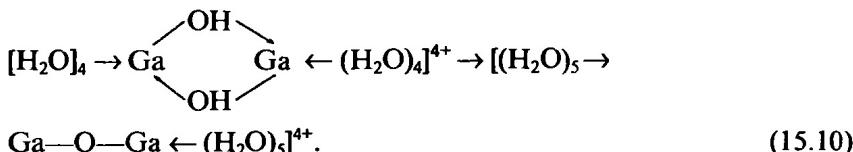


Рис. 15.11. Диаграмма распределения гидроксокомплексов галлия в зависимости от pH раствора:
1 — Ga^{3+} ; 2 — $[Ga(OH)]^{2+}$;
3 — $[Ga(OH)]^+$; 4 — $[Ga(OH)_3]$;
5 — $[Ga(OH)_4]^-$; 6 — $[Ga(OH)_5]^{2-}$;
7 — $[Ga(OH)_6]^{3-}$.

растворы галлатов устойчивее соответствующих алюминатов. Уравнения кислотной и основной диссоциации по первой ступени:



Из растворов с концентрацией галлия больше 10^{-3} г-ат/л выпадают белые гелеобразные осадки гидроксида галлия, состав которых сильно зависит от условий осаждения: концентрации раствора, температуры и др. (рис. 15.12). При осаждении образуются полиядерные комплексы, в которых атомы галлия связаны между собой гидроксомостики. Первоначально образовавшиеся линейные полимеры в дальнейшем таким же образом объединяются в двумерные и к моменту образования осадка — в трехмерные. При старении осадка гидроксомостики могут превращаться в оксомостики, что снижает его реакционную способность



Сложность изучения гидролиза соединений Ga связана с возможностью существования различной координации ионов галлия одновременно: $[Ga_2(OH)_2(H_2O)_2]^{2+}$ (к. ч. 4), $[Ga_2(OH)_8]^{2-}$ (к. ч. 6). Очевидно, их нужно рассматривать по отношению к группам OH^- , O^{2-} и молекулам H_2O , как соединениям переменного состава. Это справедливо и по отношению к гелеобразным осадкам гидроксид-оксидов, которые можно условно обозначать как гидраты $Ga_2O_3 \cdot nH_2O$.

Осаждение гидроксидов галлия происходит как при нейтрализации растворов солей щелочами (pH 3,0—9,7), так и из растворов гал-

* $Ga(OH)_3$ можно представить формулой H_3GaO_3 (ортогаллиевая кислота).

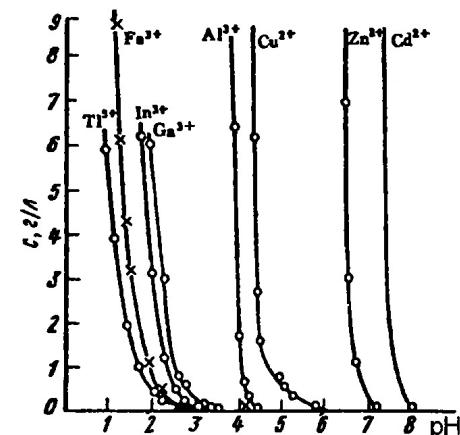


Рис. 15.12. Зависимость pH начала осаждения гидроксидов металлов из сульфатных растворов от концентрации

латов при действии на них растворов кислот (рН 9,7—4,1). Старение осадков под растворами, высушивание на воздухе и нагревание приводят к образованию продуктов различного состава:

—мелекристаллический $\text{Ga}(\text{OH})_3$ образуется при 20°C ($-\Delta H_{298(f)}^0 = 952 \text{ кДж/моль}$);

—нагревание до 400°C или обработка под давлением при 150 — 160°C приводит к образованию гидроксид-оксида GaOOH (HGaO_2) ($-\Delta H_{298(f)}^0 = 684 \text{ кДж/моль}$) со структурой аналогичного гидроксид-оксида алюминия — минерала диаспора;

—полное обезвоживание происходит при 550°C .

Поведение галлия в щелочных растворах. Осаждение галлия заканчивается при рН 9,7 при добавлении 2,8 г-экв щелочи. В то же время при рН 9,8 осадок начинает растворяться, т. е. при добавлении 3,0 г-экв щелочи растворение заканчивается при рН 4,0. В щелочной среде галлий находится преимущественно в виде комплекса $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ независимо от концентрации галлия, щелочи и их соотношения¹ α_k . Галлатные растворы более стабильны по сравнению с аналогичными алюминатными. Это подтверждается высоким значением энергии Гиббса образования иона $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ из элементов ($-\Delta G_{298(f)}^0 = 982 \text{ кДж/г-ион}$). Ион $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ по сравнению с ионом $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ меньше склонен

к полимеризации, и только при очень высоких концентрациях галлия и низких значениях каустического модуля образуется небольшое количество димеров $[(\text{OH})_3\text{Ga}—\text{O}—\text{Ga}(\text{OH})_3]^2-$, а его растворы являются истинными, а не коллоидными.

При увеличении концентрации щелочи растворимость $\text{Ga}(\text{OH})_3$ сначала увеличивается, а затем уменьшается. В системе $\text{Na}_2\text{O}—\text{Ga}_2\text{O}_3—\text{H}_2\text{O}$ при 20°C одна ветвь кривой растворимости (при меньших концентрациях Na_2O) соответствует равновесной твердой фазе $\text{Ga}(\text{OH})_3$, вторая —

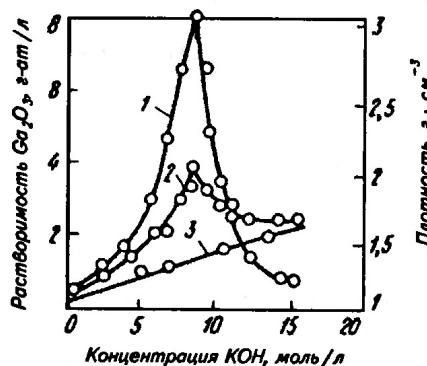


Рис. 15.13. Растворимость в системе $\text{Ga}_2\text{O}_3—\text{K}_2\text{O}—\text{H}_2\text{O}$ при 25°C :
1 — концентрация галлия в растворах;
2 — плотность растворов галлата калия;
3 — плотность растворов KOH при 25°C

¹ $\alpha_k^* = [\text{M}_2\text{O}] / [\text{Ga}_2\text{O}_3]$ — каустический модуль — отношение молярных концентраций.

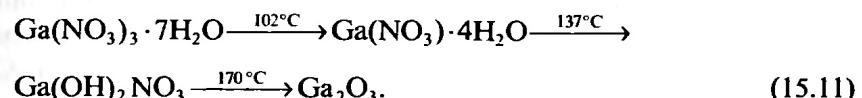
криSTALLизации галлата натрия $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Точка их пересечения (эвтоническая) соответствует максимальной растворимости Ga_2O_3 . Положение ее, по данным разных авторов, существенно различается. Аналогичная зависимость существует и в системе $\text{K}_2\text{O}—\text{Ga}_2\text{O}_3—\text{H}_2\text{O}$ (рис. 15.13). Упаривая растворы заданного состава, можно получить гидраты галлатов, а после обезвоживания и прокаливания — безводные кристаллические галлаты.

Галлаты большинства других металлов либо плохо растворимы (ЩЗМ), либо практически совсем не растворяются (РЗЭ и др.). Например, $\text{Ca}_3(\text{GaO}_3)_2$ заметно растворяется в воде (0,79% в пересчете на Ga_2O_3), что отличает его от практически нерастворимого алюмината кальция. Метод получения галлатов РЗЭ путем осаждения их растворами галлатов щелочных металлов может использоваться для получения галлатов со структурой граната ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и др.).

15.4. Соли галлия с кислородсодержащими кислотами

Соли галлия близки по своим свойствам к соответствующим солям алюминия, но менее устойчивы к гидролизу. Их водные растворы имеют рН ≤ 3 , поэтому не образуются средние соли галлия и слабых кислот, например H_2S , H_2CO_3 .

Нитраты. Нитрат галлия можно получить растворением металла или $\text{Ga}(\text{OH})_3$ в горячей концентрированной HNO_3 . При охлаждении раствора кристаллизуются прозрачные кристаллы $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. При обезвоживании их в вакууме получается кристаллогидрат с семью молекулами H_2O . Оба кристаллогидрата гигроскопичны, хорошо растворяются в воде и спирте, при нагревании обезвоживаются и разлагаются (15.11):



Сульфаты. Металлический Ga , Ga_2O_3 , $\text{Ga}(\text{OH})_3$ растворяются в серной кислоте. В системе $\text{Ga}_2\text{O}_3—\text{SO}_3—\text{H}_2\text{O}$ при концентрации $\text{SO}_3 \leq 16$ — 17% в равновесной твердой фазе — основные сульфаты различного состава, в интервале концентраций SO_3 17—35% — средний сульфат $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, выше 35% SO_3 — гидросульфаты $\text{GaH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и др. Безводный $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ получается при действии концентрированной H_2SO_4 на HGaO_3 при нагревании. Выше $\sim 500^\circ\text{C}$ сульфат начинает разлагаться, термически он менее стоек, чем сульфаты Al и Fe(III) . Сульфат гигроскопичен, хорошо растворяется в воде

(35,1% при 20 °C). Аморфные гидроксосульфаты образуются при длительном стоянии растворов сульфатов в результате гидролиза, при нагревании растворов и как промежуточные продукты — при осаждении гидроксида из сульфатных растворов. При термическом разложении полимерных осадков могут образовываться гидроксосульфаты типа $\text{Ga}(\text{OH})\text{SO}_4$ и $\text{Ga}_2(\text{O})(\text{SO}_4)_2$. С сульфатами K, Rb, Cs, Tl и аммония образуются квасцы типа $\text{KGa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, которые кристаллизуются из подкисленных растворов. От калия к цезию растворимость галлиевых квасцов уменьшается, но она выше растворимости соответствующих алюминиевых квасцов. Сульфат натрия с сульфатом галлия образует соли другого состава — $\text{NaGa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. При добавлении к растворам сульфата галлия сульфатов ЩМ осаждаются малорастворимые соли типа $\text{KGa}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Фосфаты. Из растворов солей галлия осаждаются в зависимости от условий осаждения (pН, концентрации и др.) кислые, средние, основные или двойные фосфаты. При $\text{pH} \sim 5$, избытке одно- и двузамещенных фосфатов ЩМ выпадает средний фосфат $\text{GaPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{ПР} = 1,0 \cdot 10^{-21}$). Он меньше растворим, чем ортофосфат алюминия. Аморфные гидратированные осадки обезвоживаются при 140 °C; образовавшийся GaPO_4 кристаллизуется при ~ 540 °C, его $T_{\text{пл}} = 1670$ °C, плотность $d = 8,26$ г/см³, имеет несколько полиморфных модификаций. Одна из них, аналогичная $\alpha\text{-SiO}_2$ (кварцу), обладает пьезоэлектрическими свойствами, монокристаллы ее выращивают гидротермальным способом при ~ 250 °C из концентрированных растворов фосфорной кислоты.

При взаимодействии Ga_2O_3 с фосфорной кислотой при ~ 95 °C образуется гидрофосфат $\text{Ga}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, осадок гидрофосфата разлагается водой с образованием ортофосфата $\text{GaPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При нагревании ортофосфата с 35—75%-ной фосфорной кислотой образуется более растворимый гидрофосфат состава $\text{GaPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

При действии на растворы солей галлия больших избытков фосфатов ЩМ образуются осадки двойных фосфатов разных типов: из кислых растворов — $\text{M}_2\text{HGa}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, из щелочных — $\text{MGa}(\text{OH})\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Дифосфат натрия выделяет из растворов солей галлия осадок среднего дифосфата $\text{Ga}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который растворяется в избытке осадителя. Однако через некоторое время осаждается двойной гидроксидифосфат $\text{Na}_2\text{Ga}(\text{OH})\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В кислых растворах образуется растворимый гидродифосфат GaHP_2O_7 .

Карбонаты. Галлий не образует средний карбонат и гидрогаллокарбонаты; известны гидроксогаллокарбонаты, преимущественно

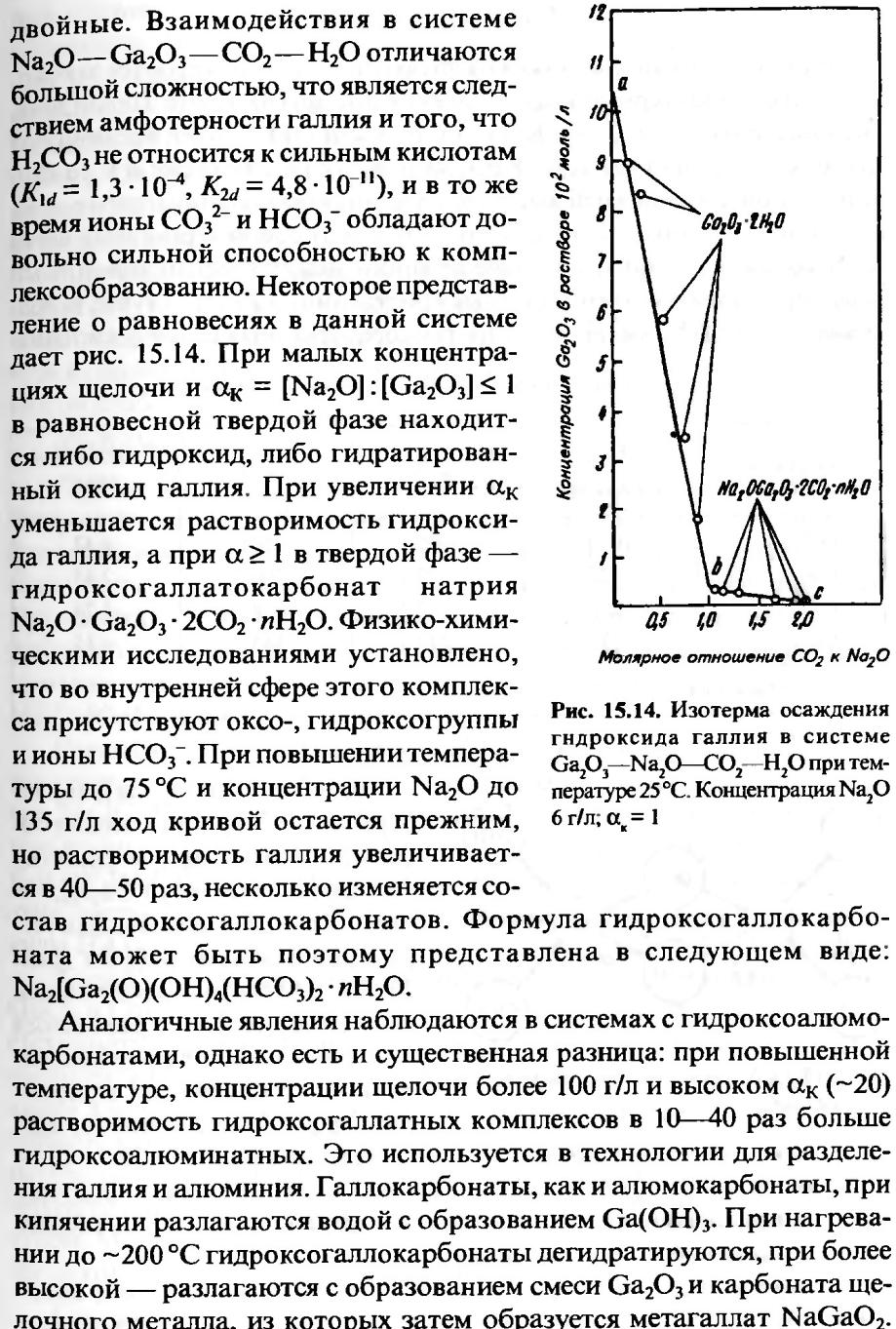


Рис. 15.14. Изотерма осаждения гидроксида галлия в системе $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 25 °C. Концентрация Na_2O 6 г/л; $\alpha_K = 1$

15.5. Галогениды галлия

В ряду галогенидов галлия от фтора до иода наблюдаются закономерности, характерные и для галогенидов других групп Периодической системы (табл. 15.6). Кристаллический GaF_3 имеет искаженную кубическую структуру типа ReO_3 , которую относят также и к ромбоэдрической. Галлий в ней имеет октаэдрическую координацию (к. ч. 6), а координационные полизэдры связаны между собой вершинами через мостиковые ионы фтора. Общие вершины между координационными полизэдрами имеют очень прочные кристаллические структуры, вследствие этого GaF_3 имеет высокие температуры плавления и кипения.

Таблица 15.6. Свойства галогенидов галлия

Соединение	$-\Delta H_{298(f)}^0$, кДж/моль	$T_{\text{пп.}}$, °C	$T_{\text{кип.}}$, °C	Плотность d , г/см ³
GaF_3	1070	> 1000	~950*	4,47
GaCl_3	525	77,8	200,5	2,47
GaBr_3	387	122,5	278	3,74
GaI_3	239	213	345	4,15

* Сублимация.

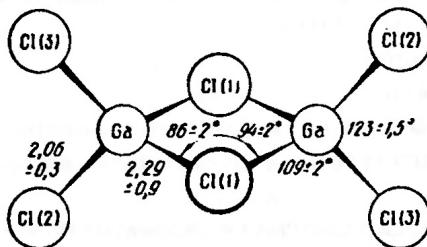


Рис. 15.15. Структура димера хлорида галлия Ga_2Cl_6

Для GaCl_3 , GaBr_3 , GaI_3 характерно к. ч. 4, в кристаллах они образуют молекулярную решетку из димерных молекул Ga_2X_6 , состоящих из двух искаженных тетраэдров с общим ребром (рис. 15.15). Это соответствует общей закономерности образования димерных молекул при ковалентной ненасыщенности мономеров: эффективность ионов, действующих в качестве мостиковых, уменьшается в ряду $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$. В таких структурах слабые межмолекулярные связи, поэтому перечисленные галогениды легкоплавки и легколетучи, хорошо растворяются в воде, химически активны.

Фториды. Безводный фторид GaF_3 — малогигроскопичное вещество, практически не растворяется в воде и разбавленных минераль-

ных кислотах ($\sim 2 \cdot 10^{-2}$ г/л), но растворяется в щелочах. В парах GaF_3 , мономерен. При нагревании до ≥ 200 °C разлагается с образованием оксофторида GaOF и Ga_2O_3 . При нагревании разрушает стекло, кварц, керамику; устойчивы к нему Ni, Pt и в меньшей степени Al_2O_3 (корунд). Безводный GaF_3 получают фторированием при нагревании до ≥ 500 °C галлия, Ga_2O_3 и других соединений газообразным F_2 или металлического галлия газообразным HF. Очистка — возгонкой в инертной атмосфере при ~ 900 °C.

При упаривании растворов галлия в плавиковой кислоте кристаллизуется $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, в его структуре ионы F^- и молекулы H_2O занимают координационные места октаэдра. Кристаллогидрат растворяется в плавиковой кислоте и в воде (4,1% при 25 °C). В водных растворах он слабо диссоциирован



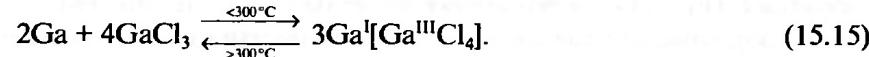
При нагревании в результате пирогидролиза образуется $\text{Ga}_2\text{F}_2(\text{OH})$. Фторид галлия как в безводных системах, так и в водных растворах с фторидами многих элементов образует комплексные соединения, в большинстве которых галлий имеет октаэдрическую координацию. При спекании GaF_3 с фторидами щелочных металлов образуются гексафторогаллаты типа $\text{M}_3[\text{GaF}_6]$. В качестве внешнесферных могут одновременно присутствовать ионы разных элементов — $\text{K}_2\text{Na}[\text{GaF}_6]$, $\text{Na}_2\text{Cu}[\text{GaF}_6]$ и др.

Гексафторогаллаты ЩЭ и ЩЗЭ плохо растворяются в воде: так, при добавлении NaF к растворам солей галлия выпадает осадок $\text{Na}_3[\text{GaF}_6]$ — аналог криолита Na_3AlF_6 . Кроме гексафторогаллатов из водных растворов получены пента- и тетрафторогаллаты $\text{K}_2[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{K}[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})]$; в них галлий имеет к. ч. 6, а комплексы этих составов получены в результате замещения ионов F^- на молекулы H_2O .

Хлориды. В системе $\text{Ga}—\text{Cl}_2$ установлено образование хлоридов GaCl_3 и GaCl и ряда соединений, состав которых не отвечает простым стехиометрическим отношениям. Трихлорид GaCl_3 образуется при хлорировании Ga_2O_3 газообразным хлором при нагревании (≤ 400 °C). Реакция хлорирования ускоряется в восстановительной атмосфере (например, в присутствии CO). В расплаве, парах при невысокой температуре GaCl_3 существует в виде димерных молекул. При высокой температуре они диссоциируют на мономеры с плоской треугольной структурой. Монохлорид GaCl образуется в газовой фазе в результате термической диссоциации GaCl_3 при 1100 °C



Монохлорид в твердом состоянии не существует, однако в некоторых твердых комплексных хлоридах Ga(I) может присутствовать, например в «дихлориде» GaCl_2 (Ga_2Cl_4), имеющем в действительности солеобразное строение $\text{Ga}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ хлорогаллата галлия. Аналогичное строение имеет соединение Ga_3Cl_7 — $\text{Ga}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_7]$ с анионом из двух тетраэдров, с общей вершиной (как в дифосфате). Явление стабилизации «необычных» степеней окисления в комплексных соединениях наблюдаются и в других случаях. Такого типа комплексные хлориды образуются при нагревании по обратимой реакции



В расплаве этого соединения обнаружены ионы Ga^+ и GaCl_4^- .

Безводный GaCl_3 образует с хлоридами щелочных металлов и аммония соединения 1 : 1 и 1 : 2 — тетрахлорогаллаты $\text{M}[\text{GaCl}_4]$ и гептахлородигаллаты $\text{M}[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]$, с хлоридами щелочноземельных $\text{M}^{\text{II}}[(\text{GaCl}_4)_2]$ и $\text{M}^{\text{II}}[\text{GaCl}_5]$. При действии аммиака на GaCl_3 образуются аммиакаты различного состава $\text{GaCl}_3 \cdot n\text{NH}_3$. При их нагревании происходит термическая диссоциация с образованиемmonoаммиаката $\text{GaCl}_3 \cdot \text{NH}_3$, который имеет температуру плавления 124 °C и перегоняется в вакууме без разложения. Его можно получить также нагреванием металлического Ga и NH_4Cl при 400—450 °C



При высокой температуре $\text{GaCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ разлагается с образованием GaN .

Безводный GaCl_3 очень гигроскопичное вещество, хорошо растворяется в воде и соляной кислоте, в которой он присутствует в виде хлорогаллиевой кислоты HGaCl_4 . Из водных растворов кристаллизуется моногидрат $\text{GaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При взаимодействии $\text{Ga}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ с водой происходят гидролиз и окисление по суммарной реакции



В качестве промежуточных продуктов образуются оранжево-коричневые основные соли Ga(I).

Бромиды. В системе Ga — Br_2 образуются соединения тех же типов с близкими к хлоридам свойствами. Наиболее существенная разница заметна в условиях образования и свойствах монобромида GaBr . Он образуется при комнатной температуре при действии паров брома на металлический галлий. При температуре плавления (158 °C) он разлагается с образованием двух жидкых несмешивающихся слоев.

Иодиды. Система Ga — I_2 исследована недостаточно, число соединений разными авторами указывается от 3 до 7. Триiodид получают сплавлением в запаянной ампуле металлического галлия со стехиометрическим количеством I_2 , а моноиодид GaI — действием паров иода на галлий при 98 °C. Установлено также, что диийодид, как и соответствующие соединения с хлором и бромом, имеет строение $3\text{Ga}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{I}_4]$. Сложность изучения этой системы связана с существованием в ней метастабильных равновесий, а также возможностью образования кластерных соединений, которые наиболее характерны для иодидов, а также принадлежностью галлия к числу металлов, образующих кластеры.

Тиоцианаты. Тиоцианат галлия образуется в водных растворах при взаимодействии $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ с тиоцианатом бария; после упаривания в вакууме кристаллизуется светло-желтый $\text{Ga}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Стиоцианатами тяжелых щелочных металлов, щелочноземельных металлов и аммония образуются растворимые в воде комплексы с анионами $[\text{Ga}(\text{NCS})_4]^-$ и $[\text{Ga}(\text{NCS})_6]^{3-}$.

Ферроцианид калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ осаждает галлий из кислых растворов в виде гелеобразного плохо фильтрующегося осадка ферроцианида галлия $\text{Ga}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а при избытке осадителя — $\text{KGa}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Растворимость ферроцианида галлия в воде $1 \cdot 10^{-3}\%$, но он хорошо растворяется в кислотах и щелочах. Это можно использовать для отделения галлия от алюминия.

15.6. Халькогениды галлия

При взаимодействии алюминия и элементов подгруппы галлия (кроме таллия) с халькогенами образуются в основном однотипные соединения. Особенности химической связи и свойств этих соединений обусловлены акцепторной способностью атомов халькогенов и тенденцией к достройке конфигурации валентных электронов s^2p^4 до s^2p^6 (октета). Вследствие этого в соединениях значительна ионная составляющая химической связи. В ряду S — Se — Te (X) усиливаются основные свойства, поэтому ионность уменьшается, возрастает ковалентная составляющая и появляется некоторая доля металлической связи. К халькогенидам галлия во многих случаях неприменимы классические представления о валентности, так как в них возможны прямые связи —X—X—, —M—M— (кластеры).

В системах Ga — S и Ga — Te установлено по четыре соединения, в системе Ga — Se три. Основные типы соединений Ga_2X , GaX , Ga_2X_3 . В системе Ga — Te образуется соединение GaTe_3 , которое принадле-

Таблица 15.7. Свойства халькогенидов галлия

Соединение	Тип кристаллической решетки	$-\Delta H_{298(f)}^0$, кДж/моль	ΔE , эВ (300К)	Тип проводимости	Плотность d , г/см ³	T_m , °C	Цвет
GaS	Гексагон.	196	2,5	p	3,74	1025	Светло-желтый
GaSe	— “ —	165	2,0	p	5,03	960	Красивый
GaTe	— “ —	120	1,6	p	5,44	835	Коричневый
Ga ₂ S ₃	— “ —	572	2,7	n	3,65	1125	Желтый
Ga ₂ Se ₃	Кубич.	439	1,9	p	4,92	1020	Красно-серый
Ga ₂ Te ₃	— “ —	272	1,4	p	5,57	792	Черный

жит к полителлуридам, а соединения типов Ga₂X и GaX содержат кластерные группировки (табл. 15.7, рис. 15.16).

Соединения типа Ga₂X₃ имеют довольно высокие температуры плавления, плавятся конгруэнтно, имеют неширокие области гомогенности (в пределах ~1% (ат.) содержания X), в сухом воздухе устойчивы, но при нагревании окисляются; испарение начинается при температуре, близкой к точке плавления. Например, для Ga₂S₃ при 1037 °C $P \approx 60$ Па, для Ga₂Se₃ при 960 °C $P \approx 860$ Па, для Ga₂S при 1200 °C $P \approx 8$ кПа. Испарение сопровождается диссоциацией, в газовой фазе присутствуют Ga₂S и S₂, Ga₂Se и Se₂, GaTe и Te. Наибольшей летучестью обладают Ga₂X, которые в конденсированном состоянии метастабильны. При комнатной температуре Ga₂S₃ медленно разлагается водой, быстро — кислотами, в щелочах растворяется; Ga₂Te₃ устойчив по отношению к воде и кислотам, разлагается концентрированной HNO₃ и ее смесью с соляной.

Соединения Ga₂X₃ относятся к группе полупроводников A^{III}B^{IV}; для них характерен полиморфизм и разнообразие полиморфных модификаций. Большинство из них имеет структуру, подобную двум модификациям ZnS — сфалерита и вюрцита. Как правило, низкотемпературные модификации имеют структуру сфалерита, высокотемпературные, бо-

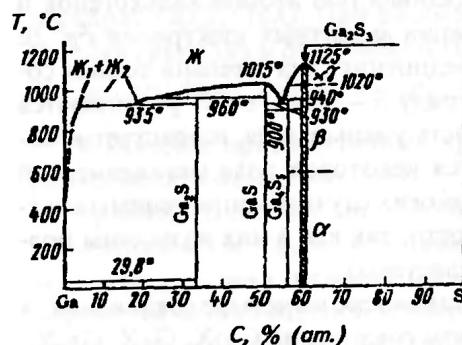


Рис. 15.16. Фазовая диаграмма системы Ga — S

лее стабильные, — вюрцита, остальные модификации, часто метастабильные, имеют искаженные структуры сфалерита или вюрцита. Соединения A^{III}B^{IV} — дефектные полупроводники, их дефекты обусловлены кристаллохимическими особенностями: атомы A^{III} занимают только 2/3 позиций в элементарной кристаллической ячейке из тех, которые в структуре ZnS заняты атомами Zn. Образовавшиеся вакансии статистически распределены в структуре, принципиально отличаются от термодинамически равновесных вакансий по Шоттки и Френкелю — их концентрации не зависят от температуры до 0 К. Атомы металла в них, как во всех алмазоподобных полупроводниках, имеют тетраэдрическую координацию. Наличие стехиометрических вакансий делает эти полупроводники менее чувствительными к примесям и устойчивыми к воздействию ионизирующих излучений; с химической точки зрения — увеличивает их способность к изоморфным замещениям при взаимодействии с халькогенидами других металлов.

Соединения типа GaX также имеют высокие температуры плавления, плавятся конгруэнтно, малолетучи, испаряются конгруэнтно, в газовой фазе диссоциируют. Вода, минеральные кислоты, кроме концентрированной HNO₃, на них не действуют.

Они относятся к полупроводникам группы A^{III}B^{VI}, из них GaS имеет гексагональную слоистую структуру, GaSe и GaTe, кроме того, еще по одной модификации. Структуры их построены из пакетов —XGaGaX—, в которых каждый атом галлия окружен тремя атомами B и одним атомом A. Расстояния между атомами —B—B—, т. е. между пакетами, намного больше расстояний между атомами внутри пакета (рис. 15.17). Внутри пакета связь между атомами преимущественно ковалентная, между пакетами действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса и кулоновского притяжения.

Расстояния между атомами, нм:	A—A	A—B	B—B
GaSe	0,248	0,234	0,372
GaTe	0,271	0,262	0,420

Такая структура обуславливает резкую анизотропию свойств — коэффициента расширения, ширины запрещенной зоны, оптических, фотоэлектрических свойств, электропроводности, которая, например, вдоль слоя больше электропроводности в поперечном направлении для GaSe в 250 раз, для GaTe — в 65 раз.

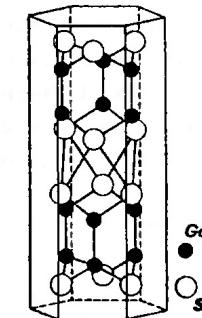


Рис. 15.17. Кристаллическая структура соединения GaS

Общий способ получения халькогенидов Ga_2X_3 основан на прямом синтезе из элементов при нагревании в разных вариантах ампульного метода. Например, Ga_2S_3 можно получить при нагревании галлия с парами серы при $1200—1300^\circ\text{C}$. Из водных растворов H_2S не осаждает сульфид галлия, сульфид натрия осаждает галлий при $\text{pH} 2—3$ в виде $\text{Ga(OH)}_2\text{S}$, а из растворов галлата натрия — в виде $\text{Na}[\text{Ga(OH)}_2\text{S}]$. Сульфид Ga_2S_3 может быть получен в безводной среде при 1200°C по реакции (15.18) или при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ по аналогичной реакции с гидроксидом галлия, высущенным при 150°C



При взаимодействии Ga_2S_3 с халькогенидами других металлов образуются многочисленные тио-, селено- и теллурогаллаты различных типов: $\text{M}^{\text{I}}\text{GaS}_2$, $\text{M}^{\text{II}}\text{Ga}_2\text{S}_4$, LnGaS_3 и др. Они могут быть получены и взаимодействием соответствующих галлатов с H_2S . Тиогаллаты отличаются большей стойкостью, чем сульфиды галлия. Так, тиогаллаты щелочных металлов устойчивы на воздухе, не растворяются в воде, но растворяются в растворах сульфидов щелочных металлов. Селено- и теллурогаллаты аналогичны по своим свойствам. Некоторые из двойных сульфидов, селенидов и теллуридов являются полупроводниками, например, AgGaS_2 , CuGaSe_2 .

15.7. Соединения галлия с N, P, As и Sb ($\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$)

Приведенные в табл. 15.8 данные четко показывают закономерность изменения свойств соединений этого типа.

Нитрид. Нитрид галлия при относительно невысоких температурах отличается высокой стойкостью, термической стабильностью, хотя и меньшей, чем BN и AlN. Испарение и термическая диссоциация при $T \sim 1000^\circ\text{C}$ очень малы. Считается, что испарение и термическая диссоциация в вакууме начинаются при $\sim 600^\circ\text{C}$, в атмосфере N_2 при $\geq 1000^\circ\text{C}$, в атмосфере NH_3 — при $1020—1150^\circ\text{C}$. По данным разных

Таблица 15.8. Термодинамические свойства соединений галлия с N, P, As, Sb

Свойства	GaN	GaP	GaAs	GaSb
$-\Delta H_{298(f)}^0$, кДж/моль	109,7	102,6	94,1	44,2
$-\Delta G_{298(f)}^0$, кДж/моль	138,2	93,4	70,4	41,4
Ширина запрещенной зоны, эВ	3,39	2,26	1,43	0,81
Давление пара при T_m , МПа	70	3,53—3,9	0,1	$1 \cdot 10^{-6}$

авторов, температура плавления GaN от 1773 до 2791°C , $-\Delta H_{298(f)}^0$ от 109 до 200 кДж/моль, энергия Гиббса $-\Delta G_{298(f)}^0 = 138—159$ кДж/моль, при высокой температуре $-\Delta G_{1173K}^0 = 26—26,7$ кДж/моль. Разброс приведенных данных и других параметров связан с очень высоким равновесным давлением N_2 над GaN, сопряженными трудностями измерений и невозможностью выращивания монокристаллов нитридов традиционными методами.

Компактный GaN химически стоек, не подвергается действию воды, разбавленных и концентрированных кислот HNO_3 , HCl , HF , горячей смеси HNO_2+HCl , но медленно растворяется в горячей концентрированной H_2SO_4 и растворах щелочей. С кислородом воздуха GaN медленно взаимодействует выше 900°C с образованием Ga_2O_3 .

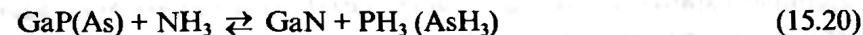
Во всем интервале исследованных давлений до $35—65$ ГПа термодинамически стабильна кристаллическая модификация типа вюрцита $\text{GaN}_{(\text{B})}$, модификация типа сфалерита $\text{GaN}_{(\text{C})}$ метастабильна, при высоких давлениях существует кубическая модификация ГЦК (типа NaCl). Атомные радиусы N, P, As при к.ч. 4 соответственно равны $0,070; 0,110$ и $0,118$ нм, а фосфиды и арсениды Al, Ga, In имеют структуру сфалерита, поэтому нитриды с соответствующими фосфидами и арсенидами твердые растворы не образуют.

Получение нитрида. Первые работы о синтезе GaN появились в 1932 г., но до настоящего времени поиски приемлемого способа получения качественного материала продолжаются. Прямой синтез путем взаимодействия металлического галлия с азотом не может быть использован, так как при низких температурах на поверхности расплава галлия образуется тонкая пленка GaN, которая препятствует дальнейшей реакции; при температурах, близких к точке плавления, очень велико давление N_2 (при 1600°C и $P = 70$ МПа плавление GaN не происходит).

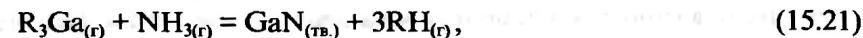
Предложены многочисленные «химические» системы из соединений галлия и NH_3 , но все они далеки от совершенства. Интересно то, что оценка качества получаемого GaN может быть проведена визуально. Чистый GaN — порошок белого цвета, в присутствии примеси кислорода — цвет желто-оранжевый при отклонении от стехиометрии, в присутствии металлического галлия — цвет серый. Сложность разработки способов получения GaN обусловлена необходимостью получения материала полупроводниковой чистоты. В качестве примеров можно привести системы: $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6 + \text{NH}_3$; $\text{Ga} + \text{NH}_3$; $\text{GaCl}_3 \cdot \text{NH}_3 + \text{NH}_3$ и др. Среди них несомненный интерес для дальнейшего совершенствования представляют следующие:



— реакция начинается при $T \geq 320^\circ\text{C}$, но требуется дополнительная операция по удалению амида обработкой кислотой и нагреванием;



— обменная реакция протекает при 1000—1100 °C. Можно предположить, что такого типа реакции будут полезны для получения эпитаксиальных пленок. Недостаток — образование токсичного PH_3 ;



где R — CH_3 , C_2H_5 . Эффективный способ для получения эпитаксиальных пленок (процесс МОСГЭ);



— в качестве разрыхлителя используется $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в соотношении с Ga_2O_3 1 : 1, температура 1100—1200 °C. В процессе синтеза карбонат аммония разлагается с выделением CO_2 , перемешивающего шихту, и ускоряет диффузионные процессы¹.

Фосфид. Кристаллы GaP прозрачны, имеют желто-оранжевую окраску; это соединение относится к числу подвергающихся термической диссоциации при испарении. По разным оценкам, равновесное давление пара при плавлении составляет от 3,53 до 3,9 МПа, парциальные давления пара компонентов: молекул P_4 , P_2 и атомов Ga оцениваются соответственно 2,4 МПа, 1,9 МПа и 10 Па. Это затрудняет синтез поликристаллов и выращивание монокристаллов.

Фосфид галлия отличается высокой стойкостью, до 700—800 °C не реагирует с кислородом воздуха, устойчив по отношению к кислым и щелочным растворам. Например, скорость растворения GaP в концентрированной азотной кислоте при комнатной температуре равна 0,16 мг/(см² · ч), а в кипящей соляной кислоте при 110 °C 0,01 мг/(см² · ч). Однако растворимость возрастает при добавлении к ним H_2O_2 до 9,6 мг/(см² · ч), а в смесях кислот $\text{HNO}_3 + \text{HF}$, $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ соответственно до 36 мг/(см² · ч). При растворении GaP и других A^{III}B^V в кислотах выделяются очень токсичные газы PH_3 (фосфин), AsH_3 (арсин), SbH_3 (стибин).

Расплавленный GaP взаимодействует со всеми известными контейнерными материалами. Из них наиболее устойчивы нитриды бора BN и AlN, но изделия из них не всегда доступны и дороги. Поэтому для

¹ Самсонов Г.В., Лютая М.Д. Получение нитрида галлия // ЖПХ. 1962. Т. 35. № 8. С. 1680—1685.

синтеза поликристаллического GaP используют контейнеры из высокочистого графита и кварца, но оба материала загрязняют GaP до концентраций примесей $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Получение GaP. Для получения полупроводниковых соединений могут использоваться методы, основанные на прямых взаимодействиях компонентов, взятых в стехиометрических количествах, и кристаллизации из стехиометрических расплавов. Синтез из нелетучих компонентов проводится простым сплавлением, например GaSb. Разлагающиеся соединения можно получать только в автоклавах при давлении инертного газа, превышающем равновесное давление пара летучего компонента при температуре плавления. К таким соединениям относится GaP. Для его синтеза перспективны методы кристаллизации из нестехиометрических расплавов и из газовой фазы в сочетании с различными химическими реакциями. Можно привести примеры таких систем: Ga + + Zn_3P_2 ; $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{PH}_3$; $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{PH}_3$ и др. Способ, основанный на взаимодействии Ga с PH_3 и кристаллизации из нестехиометрического расплава, позволяет при температуре $\leq 1200^\circ\text{C}$ получать GaP высокого качества, так как PH_3 используют высокой чистоты (рис. 15.18)

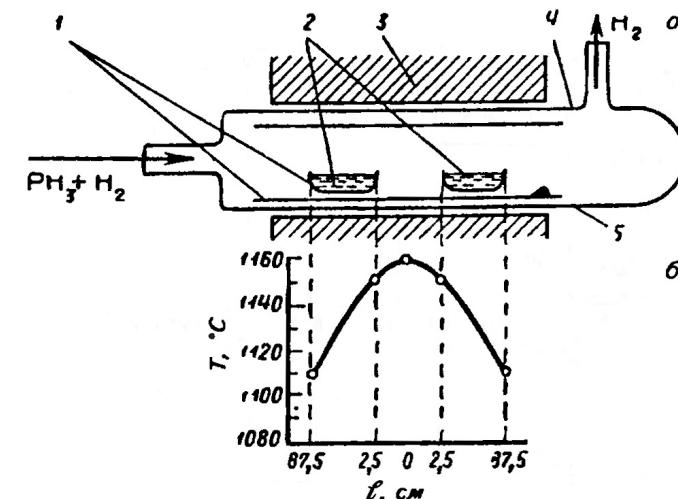
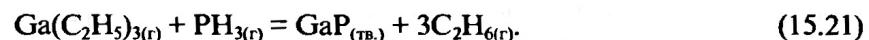


Рис. 15.18. Схема аппарата для получения высокочистых кристаллов GaP кристаллизацией расплавов Ga—P нестехиометрического состава (а) и распределение температуры по его длине (б):

1 — трубчатый экран из кварца или нитрида бора; 2 — лодочки из того же материала с галлием; 3 — электропечь сопротивления; 4 — шлифовое соединение; 5 — реактор из прозрачного кварца

Процесс проводят в кварцевом реакторе, обогреваемом электрической печью сопротивления, через реактор пропускается водород с 3–5% PH₃. За 72 ч выход GaP составляет 50–55% в виде пористого слитка из мелких кристалликов фосфида галлия. Полученный продукт обрабатывают горячей HNO₃ для удаления свободного галлия. Содержание примесей, %: 2·10⁻⁵ C; 4·10⁻⁵ O; 7·10⁻⁵ S; 2·10⁻⁴ As; N, Si и В < 1·10⁻⁵ каждой.

Выращивание монокристаллов по Чохральскому проводят под слоем флюса в автоклаве под давлением аргона, превышающим давление паров фосфора в 1,5–2,0 раза и более, т. е. до 10 МПа. Эпитаксиальные слои получают преимущественно кристаллизацией из газовой фазы, для чего используют газотранспортные реакции с переносчиками I₂, Cl₂, HCl и др. или легколетучие соединения



Арсенид. Арсенид галлия относится к числу разлагающихся полупроводниковых соединений, однако равновесное давление пара над ним не так высоко, как в системах Ga—N и Ga—P; P—T—x диаграмма представлена на рис. 15.19. Компонентами пара при температуре плавления являются:

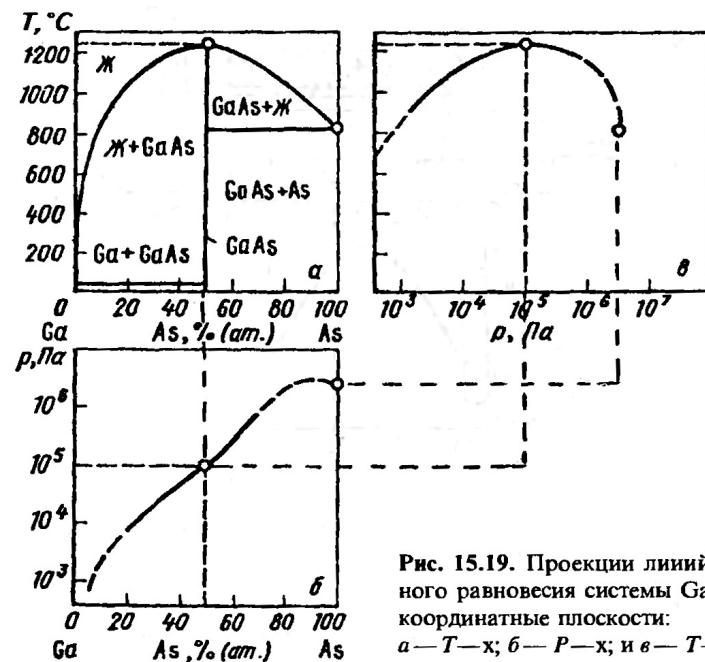


Рис. 15.19. Проекции линий трехфазного равновесия системы Ga — As на координатные плоскости:
a — T—x; б — P—x; и в — T—P

Компоненты	As ₄	As ₂	Ga	S*
Парциальные давления, кПа	9,02	0,74	10 Па	9,76

* Давление пара Ga не учтено ввиду его малости ($p \leq 10^{-10}$).

Анализ кривых зависимости парциальных давлений от температуры показывает, что кривые для p As₄ и As₂ пересекаются с кривой для Ga при $T = 800$ –850 °C; это указывает, что до этой температуры GaAs испаряется конгруэнтно, не разлагаясь на Ga и As. Поэтому синтез и выращивание монокристаллов осуществляются проще, чем GaN и GaP.

Арсенид галлия — темно-серое вещество с металлическим блеском. По отношению к водяным парам и кислороду воздуха GaAs устойчив до 300 °C, заметно окисляется выше 600 °C, в продуктах окисления Ga₂O₃, As₂O₃ и GaAsO₄. Расплавленный GaAs очень активен, взаимодействует практически со всеми известными контейнерными материалами, из них наибольшее применение нашел синтетический плавленый кварц, перспективен высокочистый нитрид бора BN. Ga₂As₃ медленно реагирует с HCl и H₂SO₄ с выделением AsH₃; HNO₃ его пассивирует.

Синтез. Синтез GaAs осуществляется методом сплавления компонентов под слоем флюса, который защищает реакционную массу от испарения при нагревании и плавлении. В технологии полупроводников практически единственным флюсом является оксид бора B₂O₃ (температура размягчения ~600 °C, кипения 1840 °C). Галлий и мышьяк берутся в стехиометрическом отношении 1 : 1 (мышьяк с небольшим избытком для возмещения потерь на испарение), флюс — в количестве, достаточном для получения расплавленного слоя толщиной 25 мм. Синтез проводят в камере высокого давления, которую вначале вакуумируют, а затем заполняют азотом или аргоном под давлением ~6 МПа (рис. 15.20).

Процесс проводят так: механизмом поднимают тигель так, чтобы в верхней его части температура была около 850 °C, при

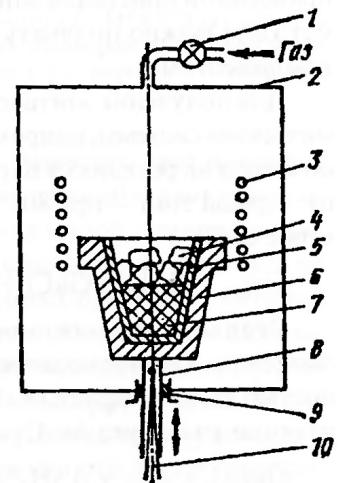


Рис. 15.20. Схема установки для синтеза InAs и GaAs — сплавление исходных компонентов под слоем флюса:

1 — вентиль; 2 — камера высокого давления; 3 — высокочастотный индуктор; 4 — флюс; 5 — кварцевый тигель; 6 — графитовая подставка тигля; 7 — смесь компонентов соединения Ga(In) — As; 8 — шток; 9 — уплотнение; 10 — термопара

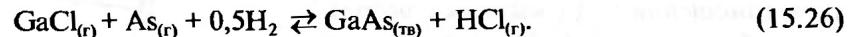
в этом первым плавится галлий, затем B_2O_3 ($T_{пл} \approx 500^{\circ}\text{C}$) и As ($T_{пл} = 817^{\circ}\text{C}$). Начинается экзотермическая реакция образования $GaAs$ и гомогенного расплава, в результате которой температура повышается примерно на 250°C до $T > T_{пл} GaAs$. После некоторой выдержки для полного протекания реакции реактор охлаждают. Достоинство этого метода — простота аппаратуры, высокая производительность и возможность совмещения операции синтеза с выращиванием монокристаллов методом вертикальной направленной кристаллизации (ВНК).

Универсальным методом получения разлагающихся соединений является синтез, основанный на взаимодействии расплава нелетучего компонента с паром летучего. Например, синтез $GaAs$ взаимодействием расплавленного Ga с парами As в герметичной установке с двумя температурными зонами: 1250°C в зоне с лодочкой Ga и $610—625^{\circ}\text{C}$ в зоне с As , позволяющей одновременно методом горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) выращивать монокристаллы. Этим методом можно получать твердые растворы с несколькими летучими компонентами.

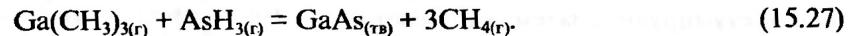
Для получения эпитаксиальных слоев используются различные «химические» системы, например хлоридно-гидридная эпитаксия (ХГЭ), основанная на реакциях в паровой фазе. Процесс осуществляется в два этапа: первый этап — при 800°C нелетучий Ga переводится в летучее соединение $GaCl$



Второй этап — газом-носителем (H_2) пары $GaCl$ подаются в зону подложек, туда же подается AsH_3 , который при $600—900^{\circ}\text{C}$ почти полностью диссоциирует ($AsH_3 \rightleftharpoons As + 1,5H_2$); фактически в следующей реакции участвует As . Суммарная реакция



В технологии эпитаксиальных пленок используются также системы, когда оба компонента поступают в виде летучих соединений, например метод МОСГЭ (металлоорганические соединения в газовой эпитаксии)



Сопоставление методов МОСГЭ и ХГЭ показывает, что каждый из них имеет свои достоинства и недостатки: в ХГЭ присутствие HCl при высокой температуре предъявляет соответствующие требования к аппаратуре, в методах МОСГЭ возрастает вероятность загрязнения пленок углеродом и т. д. (рис. 15.21).

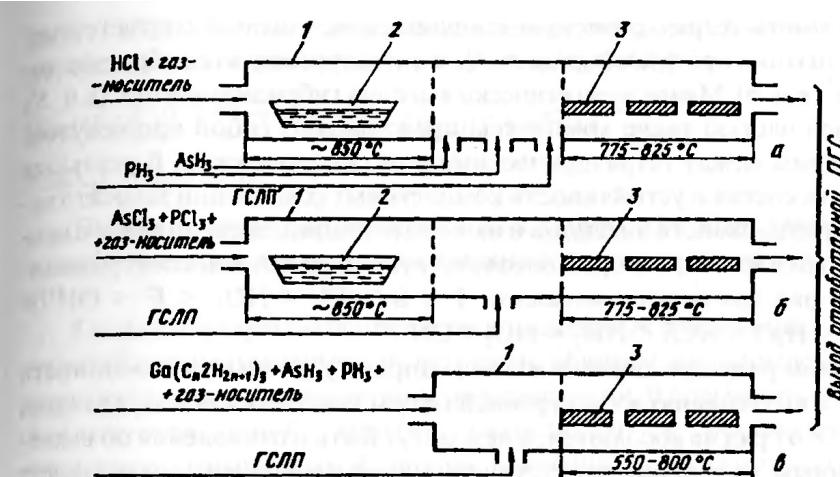


Рис. 15.21. Схемы хлоридно-гидридного (а), хлоридного (б), МОСГЭ (в) методов получения эпитаксиальных слоев $A^{III}B^{V}$ и их твердых растворов из газовой фазы (ГСЛП — газообразное соединение легирующей примеси): 1 — реактор; 2 — источник (расплав) галлия; 3 — подложка

Антимонид. Антимонид галлия $GaSb$ — вещество светло-серого цвета с металлическим блеском. Как полупроводник обладает хорошими выпрямляющими свойствами, но вследствие малой ширины запрещенной зоны ($0,81$ эВ при 300 K) рабочая температура приборов на его основе не превышает $60—80^{\circ}\text{C}$, и он не имеет преимуществ перед германием. На воздухе $GaSb$ устойчив, заметное окисление его начинается выше 400°C . Минеральные кислоты, концентрированные растворы щелочей, расплавы металлов медленно его растворяют. Плавление его сопровождается увеличением плотности, уменьшением удельного объема ($\Delta V \approx 7\%$) и увеличением электропроводности до электропроводности соответствующих металлов. Получают $GaSb$ сплавлением металлов в кварцевой ампуле или графитовой лодочки в атмосфере водорода для предотвращения образования оксидной пленки на поверхности металла. Монокристаллы выращивают методом Чохральского.

15.8. Комплексообразование галлия

Галлий, как и другие элементы подгруппы, не относится к числу типичных комплексообразователей. Он имеет полностью заполненный $3d$ -подуровень и валентные $4s^2$ и $4p^1$ электроны. Из десяти $3d$ -электронов наиболее вероятно участие в комплексообразовании только двух из них. В соответствии с этим в комплексных соединениях ион галлия

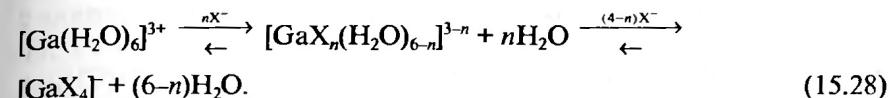
может иметь тетраэдрическую координацию, которой соответствует гибридизация орбиталей sp^3 (к. ч. 4), и октаэдрическую с гибридизацией d^2sp^3 (к. ч. 6). Менее энергетически выгодна гибридизация dsp^3 (к. ч. 5); большей частью такие комплексы представляют собой промежуточные формы между тетраэдрическими и октаэдрическими. В реальных условиях состав и устойчивость комплексных соединений зависят также от среды, свойств лигантов и их концентраций, энергии связи с центральным атомом, которой соответствует усредненный спектрохимический ряд для многих металлов: $I^- < Br^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < NO_2^- < CN^-$.

В этом ряду при движении слева направо усиливается способность ионов к вытеснению из внутренней сферы комплекса ионов, стоящих левее. Этот ряд не абсолютен, в нем могут быть и отклонения по вышеуказанным причинам, отсутствуют анионы многоосновных кислот (SO_4^{2-}, PO_4^{3-}), которые в большинстве случаев обладают повышенной способностью к комплексообразованию (см. кн. II, п. 11.4).

В водных растворах катионы металлов всегда гидратированы, поэтому образование в них комплексов определяется способностью соответствующего лиганда вытеснять воду из внутренней координационной сферы. При этом необходимо учитывать, что концентрация лиганда всегда будет меньше концентрации воды в несколько раз. Такие анионы, как ClO_4^- и NO_3^- , относятся к числу лигандов с очень малой способностью к комплексообразованию и не могут вытеснить воду у гидратированного иона $[Ga(OH_2)_6]$. Анионы кислот, стоящих в спектрохимическом ряду правее H_2O , вытесняют ее, образуют комплексный катион $[GaSO_4]^+$. Такой катион несомненно гидратирован, но это большей частью экспериментально не устанавливается, и константа устойчивости рассчитывается без учета гидратации. Константа устойчивости для иона $[GaSO_4]^+$ дается разными авторами от 10 до 10^3 . Замена воды в растворе органическим растворителем (спиртом, ацетоном) уменьшает концентрацию и, соответственно, активность воды и облегчает ее вытеснение из внутренней сферы комплекса. Так, в водно-спиртовых растворах образуются комплексы $[Ga(SO_4)_2]^-$, $[Ga(SO_4)_3]^{3-}$. В водных растворах галлий не образует комплексы с аммиаком, в неводных средах галогениды галлия образуют аммиакаты различного состава.

Среди галогенид-ионов только F^- и NCS^- , который относится к псевдо-галоген-ионам, обладают способностью вытеснять внутрисферную воду; ион Cl^- способен к этому только при концентрации его в растворе более 5—6 моль/л. По мере замещения воды ионами хлора происходит переход от октаэдрической координации к тетраэдриче-

ской (15.28). И только при концентрации иона хлора ≥ 8 моль/л галлий переходит в негидратированный комплекс $[GaCl_4]^-$



Первая ступенчатая константа для хлоридного комплекса $K_1 \approx 3$, а для фторидного, имеющего октаэдрическую координацию $[GaF_6]^{3-}$, $K_1 \approx 10^5$.

Галлий образует большое число комплексных соединений с органическими лигандами: спиртами, кетонами, эфирами, в том числе и фосфорограническими, оксикислотами, комплексонами. В большинстве случаев реализуется к. ч. 6; многие комплексы, в особенности с оксикислотами (щавелевой, винной, лимонной и др.) и комплексонами, отличаются большой прочностью. Так, для комплекса галлия с ЭДТА (1 : 1) $K_{\text{уст}} = 10^{20}$.

15.9. Органические соединения галлия

Основным направлением применения металлоорганических соединений (МОС) является создание элементов, узлов и приборов на основе использования продуктов распада индивидуальных МОС и реакций их с другими химическими веществами. На этой основе могут быть получены чистые металлы или их соединения в виде монокристаллов, тонкодисперсных порошков, пленок соединений $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$ и др. Работа с МОС во многих случаях отличается высокой эффективностью, при получении некоторых эпитаксиальных пленок она вне конкуренции по сравнению с другими методами. При характеристике МОС должны учитываться такие их параметры: реакционная способность, термическая устойчивость, давление пара и др.

Галлий, как и алюминий, образует довольно большое число соединений, содержащих связь $M-C$. Для обоих металлов, как непереходных, характерны МОС, образованные атомом металла и органическим радикалом (алкильным, арильным и др.), что отличает их от переходных металлов, для которых, кроме этого типа, довольно широко распространены МОС, образованные атомом металла с органической молекулой.

Триалкильные соединения галлия, как и других металлов, имеют низкие температуры плавления и кипения, они отличаются высокой реакционной способностью. Арильные производные — твердые вещества, имеют более высокие температуры плавления, более устойчивы

(табл.15.9). Например, триметилгаллий самовоспламеняется при -76°C , а смесь его паров с воздухом взрывается при комнатной температуре. МОС галлия образуют многочисленные продукты присоединения с аммиаком и органическими молекулами (эфирами, кетонами и т. д.): $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga} \cdot \text{NH}_3$. В парах и растворах $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, в отличие от триметилалюминия преимущественно мономерен. Все МОС галлия энергично гидролизуются водой с замещением органического радикала группой OH^- и с образованием соответствующего углеводорода (15.29):

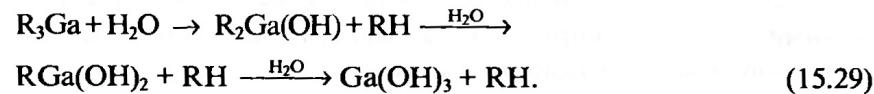
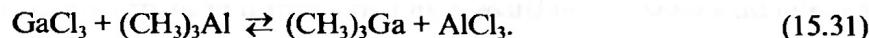
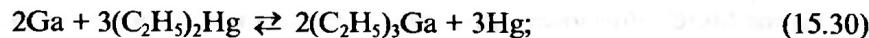


Таблица 15.9. Свойства МОС галлия

Соединение	$T_{\text{пп}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$P, \text{Па}$
$(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$	-15,3	55,7	$1,01 \cdot 10^5$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$	-82,3	142	$1,01 \cdot 10^5$
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Ga}$	-85,0	75	$1,9 \cdot 10^3$
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Ga}$	—	113,5	$1,6 \cdot 10^3$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ga}$	166	—	—
$(\text{CH}_3)_3$	15	126	$1,01 \cdot 10^5$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-52,5	207	$1,01 \cdot 10^5$

Способы получения МОС многообразны, но среди них можно выделить три основных: взаимодействие металла с галогеналкилом или арилом; обменное: взаимодействие металла с МОС другого металла; взаимодействие хлорида металла с МОС другого металла. МОС галлия могут быть получены только обменными реакциями с МОС Zn, Mg, Al, Hg и др. (15.30), (15.31)



Реакция (15.31) проводится в растворе гептана и защитной атмосфере при 70°C . Эта реакция может протекать ступенчато с образованием соединений, содержащих одновременно органический радикал и ион хлора $(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{GaCl}_2$. Образование таких смешанных соединений возможно и при взаимодействии $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ и GaCl_3 .