

УДК 546.681+543.7+54-484

ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОЧИСТОГО ГАЛІЮ

Риган М.Ю.

Ужгородське відділення елементів і структур оптикоінформатики

Інституту проблем реєстрації інформації НАН України

88000, Ужгород, Замкові сходи, 4-а

Високочистий галій використовується в напівпровідниковій техніці для одержання сполук GaP, GaAs, GaSb, AgGaS₂, CuGaS₂, CuGaSe₂, CdGa₂S₄, CdGa₂Se₄ і ін., які знайшли практичне застосування.

В природі галій не утворює власних покладів, а є попутним сполукам Zn, Al і Ge. Природний мінерал галіт CuGaS₂ існує в незначних кількостях і тому не є джерелом добування галію. В германії міститься від 0,7 до 1,85 мас. % Ga. Менше галію є в сфалериті – ZnS – від слідів до 0,1 %. Хоча вміст галію в бокситовій руді – Al₂O₃ становить 0,002-0,006 %, дані мінерали є основним промисловим джерелом добування галію.

В промисловості галій добувають хімічним способом з наступним застосуванням електролізу. Із-за значного вмісту домішкових елементів, що досягає кількох процентів, технічний продукт має обмежене застосування. Найчастіше в галії домішками є: Cu, Ag, Na, Ca, Mg, Zn, Cd, Hg, Fe, Al, In, Tl, Pb, Sn, Si, Sb, Bi, Cr, Mo, V, Ti, S та ін.

Підвищення ступеня чистоти галію проводять кислотно-лужною [1] і вакуумною [2, 3] обробкою, фільтруванням [4], електролітичним [5] і кристалофізичним рафінуванням [6]. Перспективними методами очистки вважаються і різновидності хлоридного методу [7-10].

Як показали експериментальні дані хіміко-спектрального і мікроструктурного аналізів, галій марки В 000 містить значну кількість домішок не наведених. Так, за паспортними даними в ньому наявні Al, Cu, Sn і In – кожен елемент на рівні концентрації $(1-7) \cdot 10^{-4}$ мас. %. За даними експерименту в галії також визначені Mg, Zn, Pb, Fe, Cd в

кількостях $(1-7) \cdot 10^{-4}$, Ni, Si, Hg – $(1-6) \cdot 10^{-5}$ мас. %.

Аналізуючи діаграми стану галій – домішка, бачимо, що з багатьма із них галій утворює складного виду системи, більшість яких має перитектичний характер з утворенням численних металічних фаз. Евтектика з боку галію є виродженою.

Метали головних підгруп утворюють з галієм металічні сполуки, які в багатьох випадках не відповідають правилам валентності. В результаті взаємодії атомів металів з галієм відбувається гібридизація орбіталей з утворенням σ -зв'язків. Характер зовнішніх електронних оболонок атомів головних підгруп (sp) і галію ($3d^{10}4s^24p^1$) сприяє утворенню хімічних сполук. Так, в системі Ga – Na діаграма стану характеризується вузькими областями розширення і існування сполук, близьких до складу MeGa₄. Аналогічна взаємодія в системі Ga – K, але утворюються уже сполуки, близькі до складу Me₅Ga₈. Рубідій і цезій утворюють металічні фази складу RbGa₂ і CsGa₂. В системі Ga – Li встановлено існування сполуки Li₂Ga і LiGa.

Метали II групи виступають як акцептори електронів і d – підрівень часто проявляє вплив на характер хімічного зв'язку сполук. Винятком з металів даної підгрупи є берилій. Наявність у берилію заповненої s - електронної конфігурації зовнішнього електронного рівня перешкоджає утворенню металоїдів з галієм. Перевага однойменних зв'язків Be - Be і Ga - Ga є очевиднішою, порівняно із зв'язками Be - Ga. Тому в системі Be - Ga існує обширна область розшарування.

Метали III_A групи Sc, Y і La утворюють з галієм сполуки типу YGa₄, YGa₂, LaGa₂,

LaGa, La₂Ga і для всіх трьох елементів характерна сполука Me₅Ga₃.

Металічні фази різного складу характерні для металів IV - VIII груп з галієм. Найчастіше зустрічаються сполуки типу MeGa₂, MeGa і MeGa₄. Максимальний вміст галію знаходиться в сполуках марганцю MnGa₆.

З вищевикладеного випливає, що утворення великої кількості металідів галію з металами головних підгруп сприяє змішуваності рідких фаз і видаляє розшарування.

Для більшості елементів I - IV підгруп характерні евтектичні діаграми стану з певною областю твердих розчинів. Винятком є вуглець, який утворює з галієм сполуку Ga₂C. Евтектичні діаграми встановлені для системи галію з Al, Si, Zn, Ge, In, Sn і допустимо, з В. Причому Zn, In, Sn і В при сплавленні з галієм утворюють евтектичні сплави, що плавляться нижче 25°C.

Для елементів V_B - VII_B підгруп з галієм характерні сполуки типу A^{III}B^V – GaN, GaP, GaAs і GaSb. Винятком є вісмут. Очевидно, цей факт пояснюється збільшенням металічності вісмуту.

Для елементів VI групи з галієм відомі кілька сполук, але найчастіше зустрічаються сполуки типу Ga₂E₃. Крім характеристичних сполук в даних системах відомі і сполуки нижчих ступенів окислення GaE і Ga₂E. Стійкість збільшується в ряду



Енергія іонізації різних станів галію зростає в ряду Ga⁰ → Ga⁺ → Ga²⁺ → Ga³⁺ і становить відповідно 6, 20, 51 і 30 eV.

Для елементів VI_B підгрупи з галієм характерно існування областей незмішуваності в інтервалі високих концентрацій галію.

З елементами VII_B підгрупи галій утворює в основному GaE₃. Однак, відомі також сполуки складу: GaF, GaCl₂, Ga₄Cl₉ і ін.

Із аналітичного огляду випливає, що форма існування домішок в галії буде залежати від електронної структури хімічних, фізичних і термодинамічних характеристик як галію, так і домішок.

Виходячи з наявних в галії домішок, нами розроблена технологічна схема очистки галію, яка включає в себе послідовно

кислотне травлення і високотемпературну вакуумну обробку.

Травлення галію проводилось розведеною азотною кислотою у співвідношенні 1:1. Мікроструктурним і хіміко-спектральним аналізом встановлено, що поверхнева плівка, яка складається, в основному, із галію, кисню і домішок, травиться при кімнатній температурі (20°C) досить повільно. Підвищення температури розчину приводить до її прискореного розчинення. Найбільш оптимальна температура травлення складає 40-80°C. Тривалість травлення залежить від товщини окисленого шару.

Розподіл мікродомішок при очистці галію вивчали хімічним, спектральним і хіміко-спектральним методами аналізу з використанням методу добавок і без нього. В якості колектора використовували високо-чистий графітовий порошок. Спектри знімали на спектрографі ІСП-28 з двоохлінзовою системою, шириною щілини 0,010 - 0,015 мм при силі струму 8 - 10 А і часу експозиції 30 - 60 с. Повторюваність результатів, при визначенні домішок в галії, порівнювали з приготовленими еталонами.

Хіміко - спектральним аналізом в поверхневій плівці визначено підвищений, порівняно із злитком, вміст Zn, Cd, Si, Fe, Al, Mg і Na (табл.). Якщо присутність в окисленому шарі Al, Mg, Na і Si пояснюється більшою спорідненістю даних атомів до кисню, ніж у галію, то концентрація Zn, Cd, In і Fe, скоріш за все, може мати місце із-за утворення стійких потрійних сполук, наприклад, ZnGa₂O₄, CdIn₂O₄, ZnFe₂O₄ і ін. Вакуумна термообробка проводилась в широкому інтервалі температур 100 - 1250°C.

Експериментально встановлено, що до температури 600°C швидкість видалення домішок із галію незначна. Сили, що утримують атоми в розплаві, ще достатньо великі. Це стосується Zn, Cd, Mg і Pb. Найбільш оптимальним процесом випаровування летких домішок є температурний інтервал 800-1250° і вакуум 0,1-0,01 Па. В процесі високотемпературної вакуумної обробки здійснювалось вібраційне перемішування розплаву. Осадження домішок проводилось на градієнтному конденсаторі.

За даними хіміко - спектрального аналізу вище 600 і до 1100°C відбувається поступове збільшення вмісту домішок на градієнтному конденсаторі. Винятком є кремній, вміст

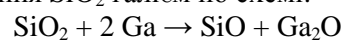
якого збільшується до $5 \cdot 10^{-5}$ мас. %. При температурах 1200°C в галії концентрація кремнію підвищується вже до вмісту $4 \cdot 10^{-4}$, а при 1250°C - $8 \cdot 10^{-3}$ мас. %.

Таблиця. Результати визначення домішок у вихідному галії ОСЧ В 3 після кислотного травлення (1) і високотемпературних вакуумних обробок (2, 3)

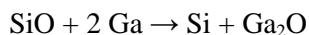
Домішки	Вміст домішок, мас. %				
	До очистки		Після очистки		
	Паспортні дані	Результати визначення	1	2	3
Алюміній	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Індій	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Мідь	$3 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Олово	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Магній	-	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Цинк	-	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Свинець	-	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Залізо	-	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Кадмій	-	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	-
Нікель	-	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Кремній	-	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Ртуть	-	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	-

Підвищення вмісту кремнію в галії з температурою пов'язано із послабленням зв'язків у розплаві галію, тобто з посиленням його хімічної активності. Одночасно температура розпушує тетраедри в кварці. Хімічний зв'язок в структурних угрупованнях здійснюється за рахунок sp^3 - гібридних функцій кремнію, які взаємодіють з функціями мостикового атома,

ступінь гібридизації якого визначається валентним кутом і змінюється від sp до sp^3 . При температурах вище 1100°C, із-за великої хімічної активності галію, відбувається відновлення SiO_2 галієм по схемі:



Очевидно, реакція йде і до виділення елементарного кремнію, який і переходить в розплав галію:



Наведені експериментальні дані свідчать про те, що кислотне травлення і високотемпературна вакуумна обробка є

ефективними способами очистки галію від домішок.

Література

1. Яценко С.П. К вопросу удаления примесей из металлического галлия //Труды ин-та химии УФ АН СССР. - 1963. - Т.7. - С.147-151.
2. Шокол А.А., Козин Л.Ф. Очистка галлия, индия и таллия от ртути, кадмия и цинка дистилляцией примесей в вакууме при высокой температуре //УХЖ - 1962. - Т.28. - С.699-703.
3. Klug O. Weitere Erfahrungen bei der Reinigung und Qualitätskontrolle von reinem Gallium //Neue Nutte. - 1968. - Bd.13, №12. - S.722-726.
4. Яценко С.П., Диева Э.Н., Загребин Б.Н. Состояние примесей в жидком галлии //Изв. АН СССР. Металлы - 1972. - №3. - С.97-102.
5. Papp E., Solymar K. Einige Probleme der Herstellung und Prufung des Reinsgalliums //Acta chim .Acad. Sci. Hung - 1960. - №24. - P.451-453.
6. Нисельсон Л.А., Алексеева Н.Н., Иванова Р.В. Очистка галлия ректификацией его хлорида //Известия АН СССР. Металлы - 1965. - № 3. - С.40-46.
7. Deml F. Herstellung von reinem Gallium durch Reduktion des Gallium (III) – Chloride mittels Aluminium //Coll. Czechosl. Chem. Comm. - 1966. -Bd.31, №3. - S.1229 – 1236.
8. Goldsmith N., Mayer A., Vieland L. The preparation of highpurity gallium //J. Less. Common Metals. - 1962. - V.4. - P.564 – 567.
9. Керн В. Зонная очистка трихлорида галлия. В кн.: Зонная плавка. - М.: Металлургия, 1966. - 317 с.
10. Девярых Г.Г., Аглиулов Н.Х., Лучинкин В.В., Фещенко И.А., Зуева М.В., Зеляев И.А., Николаева Л.Г. Глубокая очистка некоторых летучих хлоридов методом ректификации и противоточной кристаллизации. В кн.: Методы получения и анализа веществ особой чистоты. - М.: Наука, 1970. - С.51-54.

THE GROWTH OF THE HIGH PURITY GALLIUM

Rigan M.Yu.

The high purity gallium have been obtained by specially established technological regimes. The methods of lead-acid etching and hyperthermal treatings possible to increased purity of gallium with $4,5 \cdot 10^{-3}$ to $5 \cdot 10^{-5}$ mass. %.