

LE GALLIUM

S. BAILLET, P. JOSSO, A. PEYRONNET

Le gallium est un métal qui fond dans la main, en raison de sa température de fusion anormalement basse pour un métal. Ses propriétés donnent lieu à de nombreuses applications, notamment dans les alliages (comme l'arséniure de gallium et le galinstan), en chimie organique (en tant qu'acide de Lewis et en catalyse), et dans le domaine du biomédical (en exploitant la ressemblance de ses propriétés avec certaines caractéristiques du fer).

1. INTRODUCTION

Dans cet article, nous allons présenter un élément assez peu connu du grand public : le gallium. Notre choix a été motivé par une de ses propriétés les plus connues et étonnantes : celle de fondre dans la main. Après l'avoir ancré dans son histoire, nous énoncerons ses propriétés principales, ainsi que ses applications dans divers domaines, de son usage en chimie organique à sa présence dans des alliages, en passant par son utilité médicale et en expliquant les raisons qui rendent ces applications possibles.

2. PRÉSENTATION DU GALLIUM

2.1. Histoire

C'est Mendeleïev qui prédit en premier son existence, en lui donnant le nom d'éka-aluminium en 1871, éka signifiant « qui vient après ». Il a été découvert et isolé quatre ans après par le chimiste français Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran, qui avait repéré des raies particulières dans le spectre d'absorption de la bauxite, dans laquelle le gallium est présent sous forme de traces : avec une abondance de 19 ppm, il est 4000 fois moins abondant que l'aluminium dans la croûte terrestre, et sa présence dans la bauxite ne dépasse jamais les

900 ppm. En latin, *gallum* signifie coq mais Boisbaudran explique que ce n'est pas une référence à son nom mais plutôt à la France, en le rapprochant d'un ancien nom : la Gaule.¹

2.2. Propriétés chimiques

Le gallium, de symbole Ga et de numéro atomique 31, a pour configuration électronique [Ar] 4s² 3d¹⁰ 4p¹. Il se trouve dans la 13^e colonne du tableau périodique. Ses degrés d'oxydation stables les plus représentés sont +III, et un peu plus rarement +I. Cela est dû à la présence d'une couche d et ses effets d'écrantage électronique, rendant plus stables les structures de type [Ar] 4s² 3d¹⁰ par rapport aux formes de degré d'oxydation +I de l'aluminium et du bore.

Le gallium a une valence de 3, et porte donc une lacune électronique, ce qui fait qu'un grand nombre de ses dérivés sont de bons acides de Lewis, pouvant être utilisés en catalyse (Section 3.3.1), ou en dopage de type p de semi-conducteurs. Le processus de dopage consiste en l'ajout de lacunes dans la structure d'un métal afin de faciliter le déplacement des charges, comme illustré en Figure 1. Son électronégativité selon l'échelle de Pauling (1,81) est intermédiaire entre le bore (2,01) et l'aluminium (1,61). Ses deux isotopes stables sont ⁶⁹Ga et ⁷¹Ga représen-

tant respectivement 60% et 40% du gallium naturel sur Terre. Il possède de nombreux radioisotopes, dont ^{68}Ga et ^{67}Ga qui présentent un intérêt en imagerie médicale (Section 3.2.2).

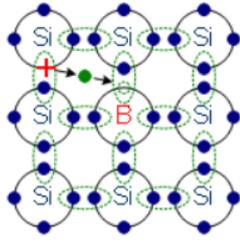


Fig. 1 Illustration du dopage de type p d'un semi-conducteur, avec pour dopant le bore. Le fonctionnement est le même avec un atome de gallium à la place du bore. Les électrons de valence sont représentés par les cercles bleus et vert, la flèche représente le déplacement d'un électron du silicium vers la lacune électronique du bore, et le trait rouge la lacune ainsi déplacée sur le silicium. Figure tirée de [2].

Le gallium se passive en GaO_2 lorsqu'il est exposé à l'air ou à l'eau, et il se corrode en milieu acide ou basique, dans des gammes de pH présentées en Figure 2.

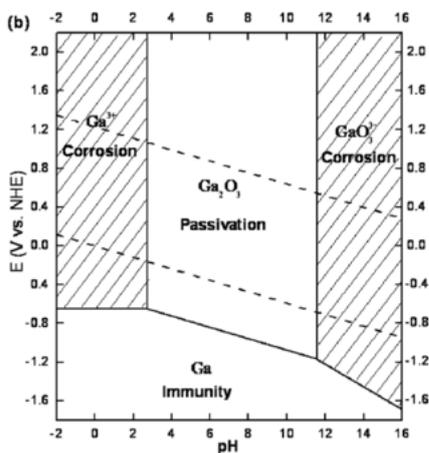


Fig. 2 Diagrammes E-pH du gallium dans l'eau, à 25 °C - domaines de passivation/corrosion/immunité.³

2.3. Production

Le gallium est présent à la concentration de 19 ppm dans la croûte terrestre, toutefois il ne se présente pas sous forme de minerai facilement exploitable. Il peut être trouvé à l'état de traces dans les minerais de bauxite et de zinc dans lesquels il présente un degré d'oxydation +III. Son extraction

de la bauxite suit le procédé Bayer⁴ (Figure 3) : le minerai subit une lixiviation en étant dissous dans une solution de soude à chaud, certains oxydes ne sont pas attaqués par la soude mais l'aluminium et le gallium sont transformés en AlO_2^- et GaO_2^- . Les oxydes n'ayant pas réagi sont éliminés par filtration puis il ne reste en solution que le gallium et l'aluminium. Un refroidissement de la solution permet de faire précipiter $\text{Al}(\text{OH})_3$. Le gallium est présent en très faible concentration, il ne précipite donc pas et peut donc être séparé de l'aluminium. Le gallium est finalement obtenu en réduisant Ga^{3+} par électrolyse avec une cathode de mercure (dont la haute surtension vis-à-vis du couple H^+/H_2 permet d'éviter le dégagement de dihydrogène), et une anode en nickel.

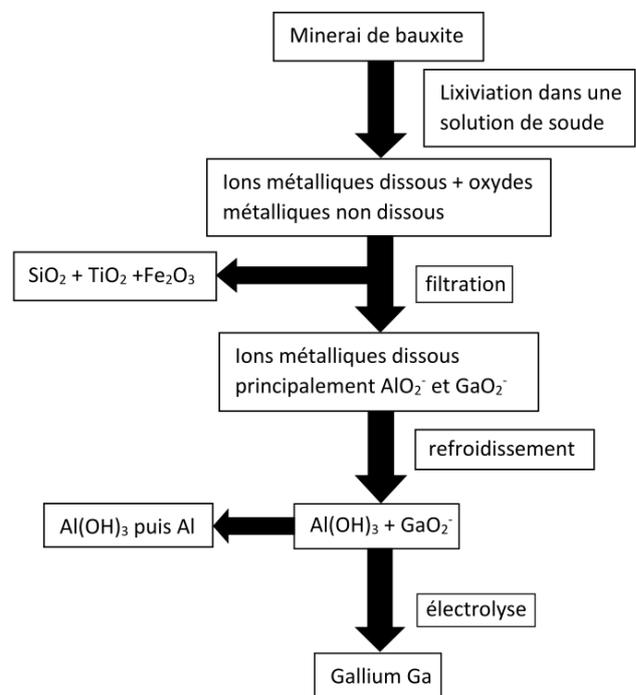


Fig. 3 Schéma simplifié de production du gallium.⁴

2.4. Propriétés physiques

Le gallium est un métal tendre, à température ambiante on peut le couper avec un couteau. Il est également cassant. Lorsqu'il est pur, il est de couleur argenté.

La propriété la plus connue de ce métal est sa température de fusion relativement basse pour un métal de 29,76 °C à pression atmosphérique, ce qui fait qu'il fond dans la main (Figure 4). C'est le 3^e métal de température de fusion la plus basse, derrière le mercure (-38,83 °C) et le césium (28,44 °C).



Fig. 4 Gallium fondant dans une main.

Ce point de fusion bas s'explique par sa structure cristalline puisque la maille a une grande anisotropie⁵ (Figure 5). La symétrie de ce système étant faible, la température de fusion du gallium est donc peu élevée. Par comparaison, le tungstène, qui a la maille la plus symétrique, est le métal dont la température de fusion la plus élevée (Figure 5d).

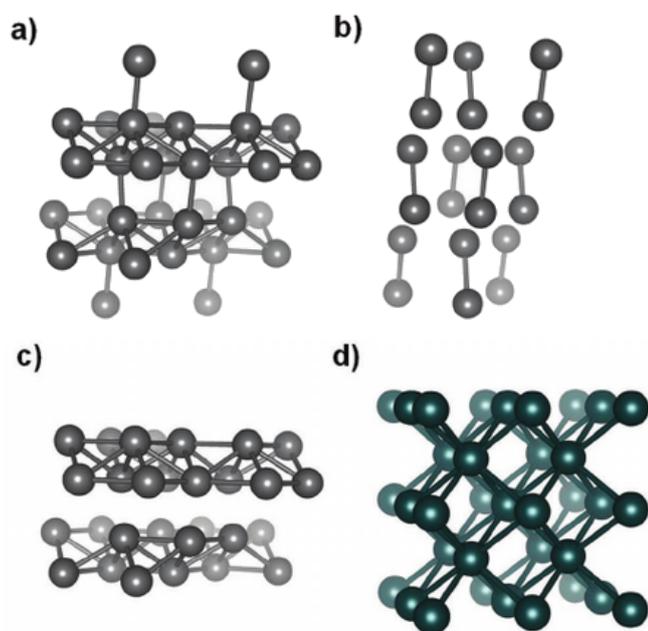


Fig. 5 Structure cristalline du gallium : **a)** maille de gallium métallique, **b)** même maille en affichant uniquement les liaisons courtes (équivalent de dimère), **c)** même maille en affichant uniquement les liaisons longues, **d)** maille de tungstène solide pour comparaison.⁵

Dans le diagramme de phase du gallium (Figure 6), la pente de la courbe de fusion est négative, tout comme pour l'eau : le gallium liquide ($d = 6,095$) est donc plus dense que le gallium solide ($d = 5,904$).¹ Par conséquent, on ne peut pas stocker le gallium dans du verre car lorsqu'il se refroidit il peut briser son contenant. Le gallium peut diffuser dans les réseaux cristallins de plusieurs autres métaux donc on ne peut pas non

plus le stocker dans des récipients métalliques. On peut utiliser des récipients en polyéthylène pour le stocker par exemple.

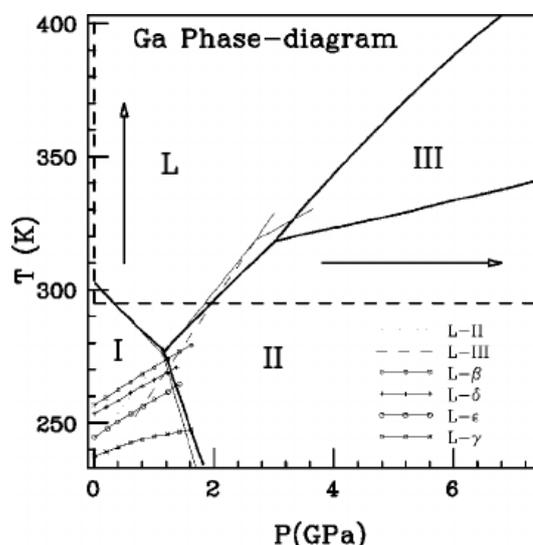


Fig. 6 Diagramme de phase du gallium, présentant la phase liquide L, et trois phases solides I, II et III dans lesquelles le gallium présente des structures différentes.⁶

La pente de la courbe de fusion négative du diagramme de phase confère une autre propriété étonnante au gallium : tout comme pour l'eau, on pourrait skier sur du gallium solide. En effet, lorsqu'un skieur passe sur la neige, ses skis entraînent une augmentation de pression à la surface de la neige, or pour l'eau, à température fixée, une augmentation de pression entraîne une liquéfaction. Cela permet au ski de glisser, ce qui serait compliqué si la neige restait solide, deux solides ne glissant pas très bien l'un sur l'autre. Le gallium ayant aussi la pente de sa courbe de fusion négative, cela nous permet d'imaginer skier sur du gallium.

2.5. Risques associés au gallium et à ses composés

Le gallium métallique ne semble pas présenter de toxicité particulière, peu d'études ont été réalisées concernant son impact sur la santé. Le gallium semble toutefois légèrement corrosif pour la peau et les muqueuses.

Le citrate de gallium 67 (Figure 7), bien que composé radioactif, est faiblement toxique dans les doses utilisées médicalement. Certains composés du gallium sont toxiques en grande quantité, tel que le nitrate et l'oxyde de gallium (III)

	GaAs	GaInSn	GaAl	Laiton	Bronze
T_{fus} (°C)	1238	-19	26	1085	950

Tab. 1 Températures de fusion d'alliages de gallium et d'alliages couramment utilisés.^{1,11}

qui peuvent provoquer des effets mortels, mais présentent des DL_{50} (« Dose Létale médiane », masse de produit causant la mort de la moitié de la population exposée) élevées, de l'ordre de $4,36 \text{ g.kg}^{-1}$ et 10 g.kg^{-1} (pour ordre de grandeur, la DL_{50} du saccharose ou sucre de table est à 30 g.kg^{-1}).⁷

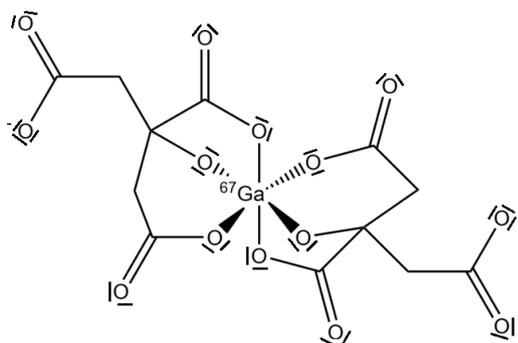


Fig. 7 Structure du citrate de gallium ^{67}Ga .⁸

L'arséniure de gallium nuit à la fertilité des hommes, et est considéré comme cancérigène par le centre international de recherche sur le cancer.^{9,10} Le trichlorure de gallium peut causer une irritation de la gorge, des difficultés respiratoires, des douleurs à la poitrine; ses vapeurs peuvent causer des œdèmes pulmonaires et une paralysie partielle..⁷

3. LES APPLICATIONS

3.1. Alliages

Le gallium peut former des alliages avec de nombreux métaux. Ces alliages ont pour la plupart une température de fusion basse par rapport aux autres alliages couramment utilisés (quelques valeurs sont présentées dans le Tableau 1).

3.1.1. GaAs

L'arséniure de gallium est un cristal de type blende (Figure 8) dont la maille est cubique à faces centrées. Les atomes de gallium occupent la moitié des sites tétraédriques, et les atomes d'arsenic la totalité des nœuds. Sa température de

fusion est de 1238°C , ce qui est élevé pour un alliage comportant du gallium (Tableau 1), et peut s'expliquer suivant un raisonnement opposé à celui en partie 2.4 : ici, la structure cristalline ne favorise pas de groupement d'atomes particulier, et le regain de symétrie stabilise l'édifice.

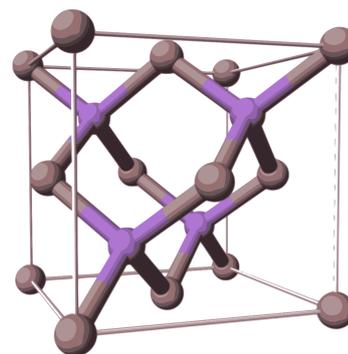


Fig. 8 Représentation d'une maille d'arséniure de gallium, de paramètre de maille $a = 5,65 \text{ \AA}$.¹²

L'arséniure de gallium sert principalement en tant que semi-conducteur. Il est le plus fréquemment fabriqué en utilisant la technique de *Vertical Gradient Freeze*,¹³ qui consiste à faire cristalliser un mélange de bas en haut, en imposant une différence de température (Figure 9), afin d'obtenir des *wafers* (de fines tranches d'alliage) de monocristal les plus pures possibles.¹³

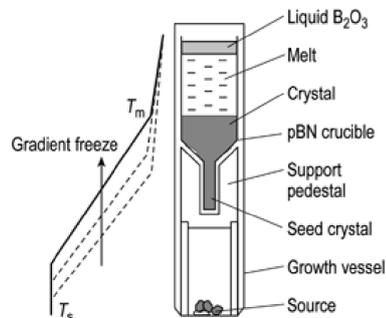


Fig. 9 Illustration du procédé Vertical Gradient Freeze.¹⁴

L'arséniure de gallium se différencie du silicium, semi-conducteur le plus courant, par son

type de gap (Tableau 2). On dit d'un semi-conducteur qu'il est à gap direct lorsque la transition d'un électron d'un niveau d'énergie en dessous de la bande de valence à un autre au dessus de cette bande peut se faire par la simple action d'un photon. Sinon, il est à gap indirect. Il se différencie également du silicium par la mobilité de ses électrons (la mobilité des électrons dans un semi-conducteur détermine leur vitesse maximale à autres paramètres identiques, et donc la fréquence optimale du matériau : plus la mobilité est élevée, plus le semi-conducteur présente une fréquence de réponse élevée), mais surtout par son coût, qui est plus élevé d'au moins deux ordres de grandeur à cause de la difficulté de sa production.

	Silicium	Arséniure de gallium
Type de gap	Indirect	Direct
Mobilité des électrons ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	1400	8500

Tab. 2 Comparaison des propriétés de semi-conducteur de l'arséniure de gallium et du silicium. Données tirées de [15].

Là où le silicium domine l'industrie de l'électronique grâce à son faible coût, les propriétés de l'arséniure de gallium en font un composé de choix dans quelques situations, comme dans certains types de transistors¹⁶ et dans les cellules photovoltaïques.¹⁷

3.1.2. Galinstan

Le galinstan est un alliage eutectique composé (en masse) de 68,5% de gallium, 21,5% d'indium et 10% d'étain. Etant liquide entre -19°C et 1300°C , et peu toxique, il peut remplacer le mercure dans ses applications les plus courantes faisant appel à ses propriétés physiques, comme les thermomètres¹⁸ et les miroirs liquides.¹⁹

3.1.3. Alliages de gallium et d'aluminium

L'aluminium est utilisé dans certaines situations pour la production d'hydrogène à partir d'eau, selon l'Equation 1 :



Lorsqu'il est utilisé pur, on observe cependant la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium à la surface du métal, et donc l'arrêt de la réaction par absence de surface de contact. La réalisation d'alliages gallium/aluminium permet d'activer l'aluminium en le fragilisant selon un processus connu sous le nom de fragilisation par les métaux liquides.²⁰ Le mécanisme mis en oeuvre peut être vu plus en détail en,²¹ il passe par la pénétration d'atomes de gallium dans la structure cristalline de l'aluminium. Une telle fragilisation diminue la protection apportée par la couche d'oxyde, et augmente donc les rendements.²²

3.2. Biomédical

3.2.1. Utilisation du gallium comme analogue du fer

Les ions Fe^{3+} et Ga^{3+} ont des rayons ioniques semblables et des propriétés électroniques proches (Tableau 3). Le gallium peut ainsi se lier aux protéines habituellement spécifiques au fer comme la transferrine et la lactoferrine, et peut ainsi être réparti dans l'organisme.²³

	Fe (III)	Ga (III)
Rayon ionique octaédrique (nm)	$6,45 \cdot 10^{-2}$	$6,20 \cdot 10^{-2}$
Rayon ionique tétraédrique (nm)	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$
Potentiel d'ionisation (eV)	54,8	64
Affinité électronique (eV)	30,65	30,71

Tab. 3 Comparaison entre le fer (III) et le gallium (III).²³

Le fer est un élément essentiel de la respiration cellulaire,²⁴ rôle dans lequel le gallium ne peut pas le remplacer : la présence de gallium dans les cellules inhibe donc la respiration cellulaire et perturbe le bon fonctionnement de la cellule. Cette perturbation est plus marquée au niveau des cellules les plus actives, parmi lesquelles se trouvent les cellules cancéreuses - c'est pourquoi le nitrate de gallium (III) est utilisé dans le traitement des cancers.²³

Cependant, toutes les cellules étant plus ou moins touchées, le traitement au gallium provoque des effets secondaires équivalents à une déficience en fer, comme une fatigue inhabituelle, un souffle court, des vertiges ou encore des maux de tête.²⁵

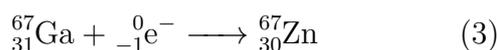
3.2.2. Utilisation de ^{68}Ga en scintigraphie

En bombardant ^{68}Zn stable avec des protons d'énergie supérieure à 12 MeV à l'aide d'un cyclotron, on produit ^{67}Ga , radioactif, selon l'équation 2 qui suit :



Une chromatographie sur colonne permet ensuite de séparer le gallium radioactif produit du zinc restant.

Le gallium 67 a une demi-vie de 3,26 jours et une activité de $2,21 \times 10^{16} \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$,²⁶ et lors de sa désintégration (équation 3) il capte un électron et émet des rayons gamma. Grâce à ces propriétés, le gallium 67 a des applications en médecine nucléaire, il est notamment utilisé pour détecter des infections et tumeurs. L'un des tests les plus courants utilisant le gallium 67 est la scintigraphie au gallium.



C'est sous la forme de solution de citrate de gallium 67 (Figure 7) qu'on injecte le gallium pour réaliser une scintigraphie. Les ions citrates forment un complexe octaédrique avec le gallium 67. Une fois dans le sang, le gallium va se répartir dans l'organisme grâce aux transferrines. Il se fixe préférentiellement sur les tumeurs.^{27,28} Le relevé des radiations émises avec une caméra à rayons gamma²⁶ 6 à 24 heures plus tard permet de remonter à la concentration en gallium et peut alors indiquer une éventuelle tumeur.

Bien que peu coûteuse, cette méthode de scintigraphie au gallium 67 n'est plus utilisée car le contraste et la qualité de l'image ne sont pas de très bonne qualité. On utilise désormais le ^{18}F -fluorodésoxyglucose pour de la tomographie par émission de positons, qui donne de meilleurs résultats.²⁹

3.3. Le gallium en chimie organique et inorganique

Le gallium possède des propriétés intermédiaires entre le bore et l'aluminium. Il peut ainsi former des acides de Lewis comme GaX_3 (où $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ou des donneurs d'hydrures comme LiGaH_4 .

3.3.1. Acide de Lewis

Structure et formation des trihalogénures de gallium : L'association de l'élément gallium avec un halogène peut donner des sels GaX_3 (Figure 10), qui sont des acides de Lewis et de potentiels catalyseurs.

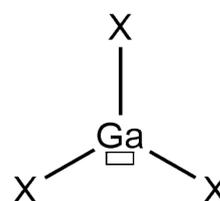


Fig. 10 Trihalogénure de gallium ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Catalyse : Les trihalogénures de gallium peuvent catalyser des additions nucléophiles sur des alcynes (Figure 11 à gauche) ou des additions 1,4 sur des composés alpha, bêta insaturés (Figure 11 à droite)

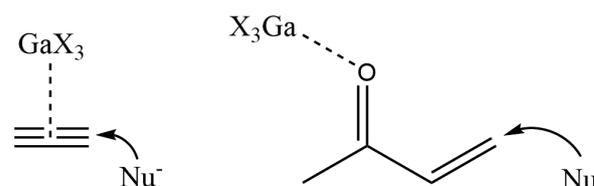


Fig. 11 Réaction d'addition nucléophile catalysée par les trihalogénures de gallium à gauche sur l'acétylène, à droite sur le but-3-èn-2-one.³⁰

Cependant ces acides de Lewis (GaX_3) sont facilement hydrolysables (exemple de l'équation 4 pour le trichlorure de gallium). Ils sont donc difficiles à stocker et manipuler. Il faut les stocker en milieu anhydre et en utiliser un excès plutôt qu'une quantité catalytique.



Acides de Lewis stables : Pour pallier cette difficulté, des alternatives plus stables face à l'eau mais tout aussi réactives ont été trouvées (Figure 12).

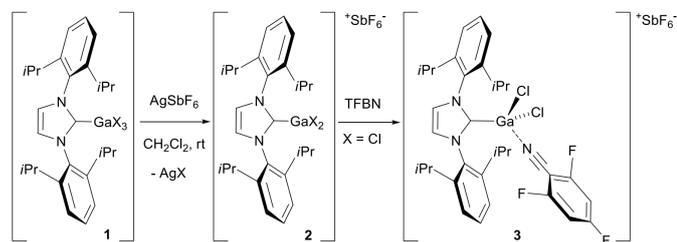


Fig. 12 Synthèse d'un acide de Lewis stable.³¹

Ces complexes catalysent plusieurs réactions dont l'hydratation des alcynes (Figure 13) - pour laquelle on observe des rendements différents en fonction de l'halogène utilisé (Tableau 4) - et l'alkylation de composés aromatiques (Figure 14).

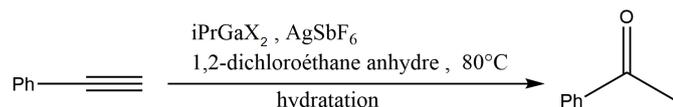


Fig. 13 Hydratation du phénylacétylène catalysée par $i\text{PrGaX}_2$, AgSbF_6 .³¹

$i\text{PrGaX}_2$, AgSbF_6	Rendement
X = Cl	25 %
X = Br	63 %
X = I	41 %

Tab. 4 Rendements de l'hydratation du phénylacétylène en fonction de l'halogène utilisé pour le catalyseur.³¹

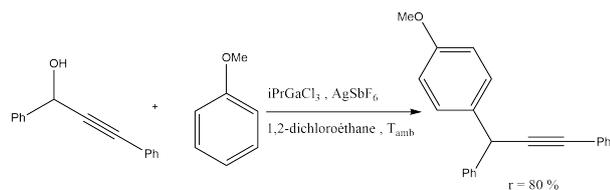


Fig. 14 Réaction de Friedel-Craft catalysée par $i\text{PrGaCl}_2$, AgSbF_6 .³¹

3.3.2. Gallane et Digallane

Le gallane a pour formule GaH_3 , il est souvent sous forme de dimère Ga_2H_6 (digallane) et possède des propriétés similaires au diborane B_2H_6 . Il est instable et se décompose en gallium et dihydrogène au-delà de 253 K. Cependant, il est plus réactif que le diborane, comme l'illustre la réaction avec l'acide chlorhydrique. Un seul hydrogène est substitué dans le cas de B_2H_6 contre 6 pour Ga_2H_6 , en présence d'une même quantité d'acide chlorhydrique (Figure 15 et Figure 16).

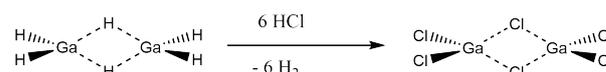


Fig. 15 Réaction du digallane avec l'acide chlorhydrique.



Fig. 16 Réaction du diborane avec l'acide chlorhydrique.

Le digallane, tout comme le diborane, réagit avec des bases de Lewis, conduisant à la substitution d'un ou plusieurs hydrogènes.³²

3.3.3. Organogallium

Les organogalliums sont des composés organométalliques avec le gallium pour métal : le carbone étant plus électronégatif que le gallium (2,55 pour le carbone sur l'échelle de Pauling contre 1,8 pour le gallium) la liaison est polarisée.

Ce sont des bases de Lewis plutôt molles (selon la théorie HSAB, *Hard and Soft Acids and Bases*) et présentant la même réactivité que les organocuprates. Comme le gallium est plus électronégatif que l'aluminium (Tableau 5), la liaison C-Ga est moins polarisée que la liaison C-Al, et les organogalliums sont moins réactifs que les organoaluminiums. L'une des principales utilisations des organogalliums est celle du triméthylgallium pour former de l'arséniure de gallium, dont on a parlé en partie 3.1.1, pour des méthodes de dépôt de vapeur qui ne sont plus utilisées.

Elément	Electronégativité (échelle de Pauling)
Bore	2,04
Aluminium	1,61
Gallium	1,81
Indium	1,78
Thallium	1,62

Tab. 5 Electronégativité des éléments de la colonne du gallium¹.

Pour former des organogallium, on utilise principalement GaCl₃ (Section 3.3.1) ou une transmétallation.

L'usage du gallium en tant que composé organométallique n'est pas très répandu, en raison du coût et de la réactivité plus faible que ses homologues.

4. CONCLUSION

Le gallium est un métal présent partout autour de nous, principalement à travers l'électronique. Cependant, sa production est faible, de l'ordre de quelques centaines de tonnes par an seulement, et il est donc remplacé par des alternatives moins chères dans la plupart de ses applications - il est souvent préférable d'utiliser du silicium plutôt que de l'arséniure de gallium. Ce métal présente tout de même des spécificités méritant d'y prêter attention dans divers domaines : fabrication de thermomètres sans mercure, et donc moins toxiques, traitement des cellules cancéreuses grâce à sa ressemblance au fer, ou encore catalyseur en tant qu'acide de Lewis. Ainsi, bien que peu connu du grand public, le gallium est un élément du tableau périodique riche en propriétés et applications.

RÉFÉRENCES

- (1) LIDE, D. , *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition*; Taylor & Francis : 2003.
- (2) LAUBE, P. p-doping with boron <https://www.halbleiter.org/images/fundamentals/doping/p-dotieren.gif>.
- (3) CHUNG, Y.; LEE, C.-W. *J. Electrochem. Sci. Technol.* **2013**, *4* (1) , 1-18.
- (4) FAMEREE, B. Le Gallium, un métal rare, inépuisable grâce à sa production secondaire – Impacts et enjeux environnementaux et économiques de sa production jusqu'à sa récupération, fr, thèse de doct., Université Libre de Bruxelles, 2012, https://mem-envi.ulb.ac.be/Memoires_en_pdf/MFE_11_12/MFE_Fameree_11_12.pdf.
- (5) DAENEKE, T.; KHOSHMANESH, K.; MAHMOOD, N.; CASTRO, I. A. d.; ESRAFILZADEH, D.; BARROW, S. J.; DICKEY, M. D.; KALANTAR-ZADEH, K. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (11) , 4073-4111.
- (6) COMEZ, L.; DI CICCIO, A.; ITIÉ, J. P.; POLIAN, A. *Phys. Rev. B* **2001**, *65* (1) , 014114.
- (7) MARTEL, B. , *Chemical risk analysis: a practical handbook*; Kogan Page Science paper edition, London, 2004.
- (8) CLAUSÉN, M.; ÖHMAN, L.-O.; PERSSON, P. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99* (3) , 716-726.
- (9) CHITAMBAR, C. R. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2010**, *7* (5) , 2337-2361.
- (10) OMURA, M.; TANAKA, A.; HIRATA, M.; ZHAO, M.; MAKITA, Y.; INOUE, N.; GOTOH, K.; ISHINISHI, N. *Fundam. Appl. Toxicol.* **1996**, *32* (1) , 72-78.
- (11) SURMANN, P.; ZEYAT, H. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *383* (6) , 1009-1013.
- (12) BENJAH-BMM27 Gallium arsenide unit cell 3D-balls <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gallium-arsenide-unit-cell-3D-balls.png>.
- (13) KAWASE, T.; TATSUMI, M.; NISHIDA, Y. in *Crystal Growth Technology*, Section : 16; John Wiley & Sons, Ltd : 2003, p. 349-371.
- (14) BRICE, J. C.; RUDOLPH, P. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ISSN : 1435-6007; American Cancer Society : 2007.

- (15) LEVINSHTEIN, M.; RUMYANTSEV, S.; SHUR, M., *Handbook Series on Semiconductor Parameters: Volume 1: Si, Ge, C (Diamond), GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb*; WORLD SCIENTIFIC : 1996; t. 1.
- (16) ANTELL, G. R. in *Semiconductors and Semimetals*, WILLARDSON, R. K., BEER, A. C., éd.; Applications and Devices, t. 7; Elsevier : 1971, p. 273-292.
- (17) LIOU, J. J.; WONG, W. W. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1992**, *28* (1) , 9-28.
- (18) BAURA, G. D. in *Medical Device Technologies*, BAURA, G. D., éd.; Academic Press : Oxford, 2012, p. 257-274.
- (19) *Minerals Yearbook, volume I, Metals and Minerals*; USGS Unnumbered Series; Reston, VA : U.S. Geological Survey, 2010.
- (20) HUNTINGTON, A. K. *Journal of the Institute of Metals* **1914**, *11*, 108.
- (21) NICHOLS, H.; ROSTOKER, W. *Acta Metall.* **1961**, *9* (5) , 504-509.
- (22) PARMUZINA, A.; KRAVCHENKO, O.; BULYCHEV, B.; BURLAKOVA, A. *Russ. Chem. Bull.* **2010**, *58* , 493-498.
- (23) GRAVES, J. L.; EWUNKEM, A. J.; WARD, J.; STALEY, C.; THOMAS, M. D.; RHINEHARDT, K. L.; HAN, J.; HARRISON, S. H. *Evol. Med. Public Health* **2019**, *2019* (1) , 169-180.
- (24) PAUL, B. T.; MANZ, D. H.; TORTI, F. M.; TORTI, S. V. *Expert Rev. Hematol.* **2017**, *10* (1) , 65-79.
- (25) CHITAMBAR, C. R. *Biochim. Biophys. Acta, Mol. Cell Res.* **2016**, *1863* (8) , 2044-2053.
- (26) GARAYT, D. Gallium-67 scintigraphy and the Heart, French, thèse de doct., Montpellier-1 Univ., 1987, http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:21043274 (visité le 03/05/2021).
- (27) IVANEZ-ALLOSCHERY, M. Intérêt de la Scintigraphie au Citrate de Gallium 67 en Ophtalmologie, fr, thèse de doct., Lille, 1978, https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/12/613/12613607.pdf.
- (28) PINSKY, S. M.; HENKIN, R. E. *Semin. Nucl. Med.* **1976**, *6* (4) , 397-409.
- (29) WADAS, T. J.; WONG, E. H.; WEISMAN, G. R.; ANDERSON, C. J. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (5) , 2858-2902.
- (30) TANG, S.; MONOT, J.; EL-HELLANI, A.; MICHELET, B.; GUILLOT, R.; BOUR, C.; GANDON, V. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18* (33) , 10239-10243.
- (31) MICHELET, B.; TANG, S.; THIERY, G.; MONOT, J.; LI, H.; GUILLOT, R.; BOUR, C.; GANDON, V. *Org. Chem. Front.* **2016**, *3* (12) , 1603-1613.
- (32) HOUSECROFT, C. E., *Inorganic chemistry*, Fifth edition; Pearson : Harlow, England; New York, 2018.