

РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

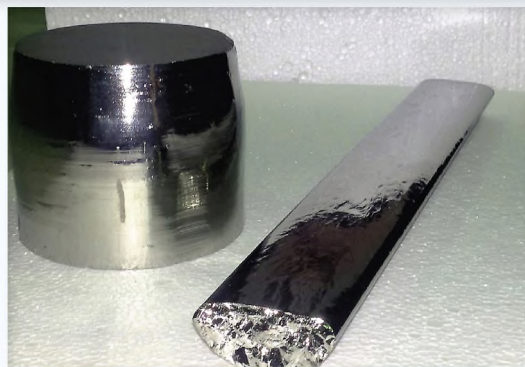
УДК 669.001.12/.18

Особенности современного рынка германия

К.Е. Аношин,
А.А. Гасанов,
А.В. Наумов
(ОАО «Гиредмет»)

Настоящая статья посвящена 60-летию появления первого монокристалла германия в СССР и является продолжением работы [1]. Статья ставит своей задачей рассмотреть изменения, произошедшие на мировом и российском рынках германия с середины 2000-х гг., и проанализировать возможные перспективы развития этих рынков.

Как отмечалось в [1], содержание германия в земной коре — $7 \cdot 10^{-4}$ % ее массы, что больше, чем содержание, например серебра, но германий очень рассеянный элемент. Производственные затраты на концентрацию и извлечение германия весьма велики при любой технологии извлечения и его цена тра-



Монокристалл и чистый королек

диционно является одной из самых высоких для рассеянных металлов и сохраняется такой даже в периоды кризисов.

Из сульфидных цинковых или свинцовых руд или низкоэнергетических углей, где германий содержится в пределах от тысячных до десятых долей процента, последовательно получают: германиевый концентрат (с содержанием германия от 5 до 30%), тетрагидрид германия (GeCl_4), оксид германия (GeO_2), поли- и монокристаллы германия. Основные области применения и те соединения германия, которые в них используются, приведены в табл. 1.

Таким образом, существует несколько различных рынков германия: диоксида германия

ТАБЛИЦА 1. Основные отрасли, потребляющие германий, и формы соединений, в которых он потребляется

Отрасли применения германия	Основные потребляемые соединения германия
ИК-оптика	Моно-Ge, поли-Ge
Волоконно-оптические линии связи (ВОЛС)	GeCl_4
Катализаторы для производства полиэтиленфтолатых (PET) пластмасс	GeO_2
Электроника, солнечная энергетика	Моно-Ge в виде подложек
Детекторы ядерных излучений	Особочистый моно-Ge
Монохроматоры рентгеновского излучения	Нелегированный моно-Ge
Металлургия (легирующая добавка сплавов Al-Zn-Mg-Cu)	GeO_2 поли-Ge
Люминофоры	Германат магния (Mg_4GeO_6)

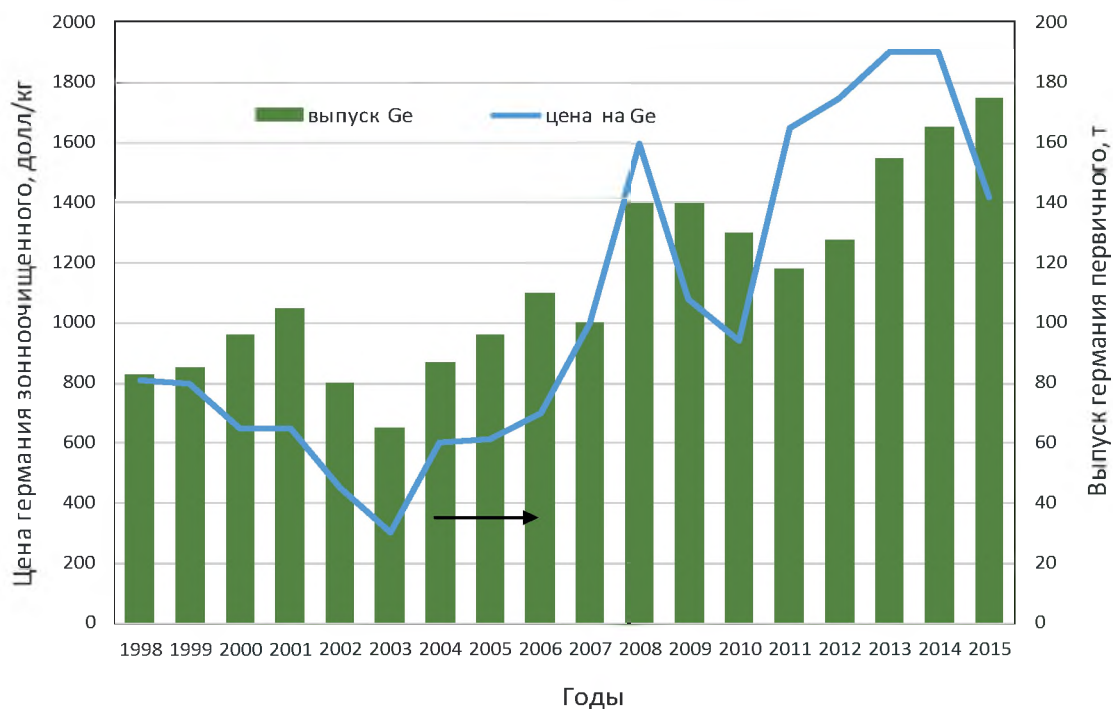


Рис. 1. Динамика производства первичного германия и цен на него в 1998–2014 гг.

разной чистоты, тетраоксида германия, зонноочищенных поликристаллических слитков, монокристаллов, оптических заготовок и подложек. Эти рынки живут самостоятельной жизнью, испытывая каждый свои подъемы и спады.

Мировое производство

Германий присутствует в цинковых, свинцовых, медно-цинковых рудах и угле. Такая большая его рассеянность объясняется тем, что он может вести себя как халькофильный, литофильный или сидерофильный элемент.

В 90-х гг. прошлого века общие мировые резервы германия, исходя из ресурсов цинка, оценивались в 120 тыс. т, а в каменных углях — в 4–5 тыс. т. В настоящее время стало ясно, что мировые резервы существенно больше (только в углях китайской Mengdong Energy Co. во Внутренней Монголии содержится 5,6 тыс. т германия), но большая часть из них не извлекаема в ближайшей перспективе, а потому общих оценок не дается. В 2014 г. US Geological Survive (USGS) консервативно оценивало резервы только в США в 2500 т по цинковым месторождениям и отмечало, что только 3% мировых запасов германия находится в цинковых рудах [2, 3].

В указанном году общее производство германия и его соединений, по оценке USGS, составило 165 т в пересчете на германий и около 30 % еще извлечено повторной переработкой. На рис. 1 приведена динамика выпуска первичного германия в 1998–2012 гг. (по данным USGS) и цен на него (по данным metal-pages) [4].

Получение германия

Почти все мировое производство германия (помимо России и Китая) базируется на популярном извлечении его из сульфидных цинковых, свинцово-цинковых и реже медно-цинковых руд. При гидрометаллургическом способе производства цинка германий остается в отвальных кеках выщелачивания цинковых огарков. Теоретическое количество германия, которое содержится в ныне добываемых цинковых рудах во всем мире, составляет 300 т год.

При производстве свинца германий извлекают попутно из возгонов при фьюминговании шлаков. При производстве меди германий извлекается из пылей шахтной и отражательной плавки, пыли конвертеров и возгонов при фьюминговании шлаков. Получение германия при сжигании углей — это способ, принятый для извлечения его в России и Китае. Исто-

рически впервые этот способ был освоен в Англии в конце 40-х гг. XX в. При промышленном сжигании углей компоненты их минеральной части распределяются между шлаком, остающимся в топочном пространстве, и летучей золой, уносимой вместе с газообразными продуктами горения (зольный унос). Практически весь германий, содержащийся в угле, переходит в газообразный оксид германия и затем, по мере охлаждения продуктов сгорания, конденсируется на золоуносах [5, 6].

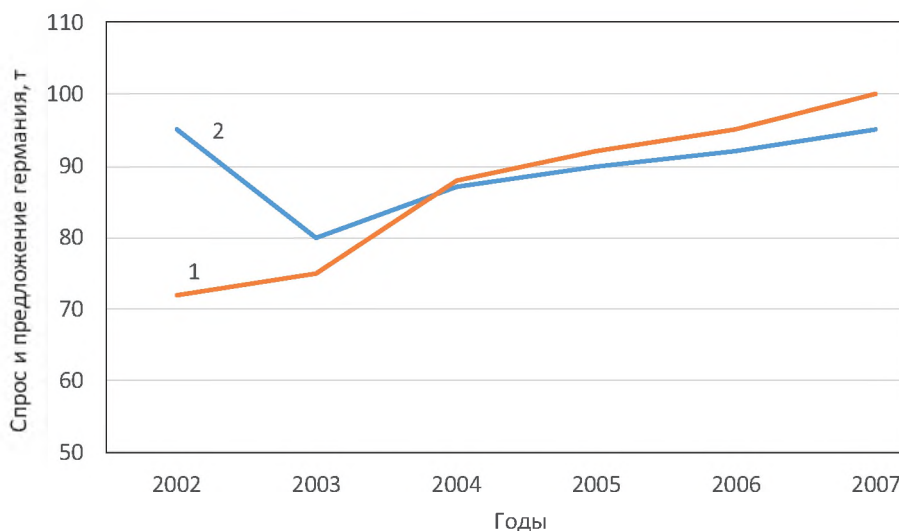


Рис. 2. Баланс спроса (1) и предложения (2) германия в 2002–2007 гг. (Источник – Teck Cominco)

Цены

В 1995–1998 гг. цены на германий достигли исторического максимума — до 2000 долл/кг зонноочищенного поликристаллического германия (ГПЗ). В то время инвесторами высоко оценивались одновременно два рынка: рынок ВОАС, который требовал GeCl_4 , и рынок спутниковой телефонии, требовавший большого количества Ge-подложек для солнечных элементов бортового питания космических спутников связи. Оба рынка оказались переоцененными, предложение превысило спрос и с 1999 г. до 2003 г. цены «драматически» рухнули до 400 долл/кг [3–5].

После 2003 г. начался период восстановления рынка и роста цен на германий. Рассмотрим данный период более подробно. Общие спрос и предложение в этот период почти совпадали (рис. 2). Поэтому объяснить рост цен общим дисбалансом спроса и предложения невозможно. Видимо, причина роста цен на германий в 2003–2008 гг. лежит в иной плоскости — он был связан с ростом потребления германия на военные цели после увеличения числа военных кампаний в разных частях света (Ирак, Афганистан, Ливия) [8].

Корреляция графиков на рис. 3 подтверждает этот тезис. Учитывая, что американские военные расходы составляли значительную

долю глобальных военных расходов (более 40%) и США имели самый большой бюджет на приобретение новой военной техники, можно предположить, что расходы США на войны в Афганистане и Ираке в рассматриваемом периоде должны коррелироваться с ценообразованием на мировом рынке германия. Действительно, на рис. 3 сопоставлены динамика цен на германий поликристаллический зонноочищенный (ГПЗ) как исходное сырье для ИК-линз и динамика изменения военных расходов США (в той части, которая связана с закупками). Непрерывно повышаясь в 2003–2008 гг., с началом операции США в Ираке, эти расходы затормозились с началом кризиса 2008 г. и выходом американских войск из Ирака в 2009 г. Расходы повысились снова в 2010 г. с началом афганской операции. Все эти колебания расходов сопровождались повышением или понижением цен на германий с высокой степенью корреляции (рис. 3, период 1) [8, 9].

Важно отметить, что динамика цен на германий в 2001–2015 гг. (периоды 2 и 3) уже не демонстрируют корреляцию с военными закупками. Это говорит о том, что решающим фактором в ценообразовании стал спрос на германий в других секторах (преимущественно невоенных) его применения, в частности в электронике. Подробнее данные периоды будут рассмотрены ниже.

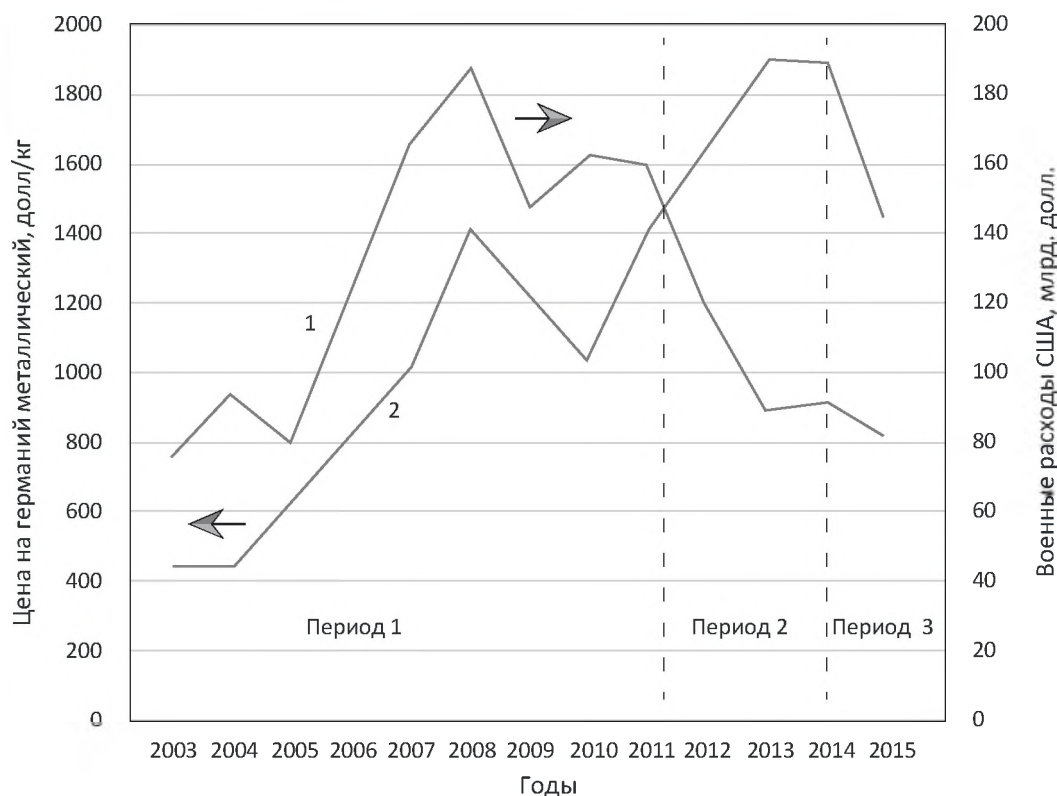


Рис. 3. Сопоставление динамики цен на германий поликристаллический зонноочищенный (1) и военных расходов США (2) в 2003–2015 гг. (Источник [8])

Основные страны-производители

Евросоюз. Лидером на европейском и мировом рынках производства германия по-прежнему является фирма Umicore S.A. (до 2001 г. — Union Minière), которая помимо собственных производственных мощностей на предприятиях в Европе имеет филиалы в Канаде, США и Китае. Umicore поставляет на мировой рынок около 60% тетраоксида германия и около 70% германиевых подложек. В 2005 г. компания первой предложила бездислокационные подложки диаметром 200 мм, а в 2010 г. — 300 мм для электронных и космических применений.

Канада/США. Собственная добыча германия в США невелика. На Аляске добываются сульфидные цинковые руды и производится попутный германиевый концентрат — на шахте Red Dog Mine (принадлежит Teck Cominco Metals — исторически первый производитель германия в США). В 2004 г. журнал *Economic Geology* опубликовал данные по содержанию германия в рудах Red Dog Mine — 106 г/т. Это означает, что запасы Red Dog Mine составляют около 8000 т

германия. Однако обогащенный концентрат производился только до 2012 г. на предприятии в Trail (British Columbia, Канада). Собственное производство германия в США в 2007 г. составляло 40 т, в 2012 г. — около 3 т, после 2012 г. данных о производстве германия нет, при этом импортируется 40–50 т в год. Импорт идет преимущественно из Китая и его объемы растут. В США работают многочисленные производители изделий из германия — Germanium Corp. of America, Umicore, Silarus, АХТ Inc.

Китай. Эта страна — единственная в мире, использующая все источники получения германия: руды и угли. Наиболее крупные разведанные запасы германия в углях Китая [7]: Lincang (провинция Yunnan) — общие ресурсы германия 1000 т (содержание Ge — 850 ppm); Wulantuga (Внутренняя Монголия) — общие ресурсы германия 1600 т (содержание Ge — 240 ppm), Wumuchag (Внутренняя Монголия) — общие ресурсы германия 4000 т (содержание Ge — 30÷50 ppm).

Доля Китая в мировом производстве германия неуклонно растет. Из 165 т германия,

ТАБЛИЦА 2. Основные производители германия в Китае

Провинция	Компания	Источник германия	Продукция	Мощность, т/год
Guangdong	Shaoguan Smelt factory	Pb-Zn-руды	GeO ₂	10
Yunan	Lingchang xinyuan gemanium Co., ltd	Уголь	GeO ₂ , Ge-металл	20
Yunan	Yunan Chihong zinc-germanium Co	Pb-Zn-руды	GeO ₂ , Ge-металл	40
Inner Mongolia	Xilingol tongli germanium Co., ltd	Уголь	Технический GeO ₂	10
Nanjing	Nanjing germanium Co., ltd	Уголь и вторичный Ge	GeCl ₄ , GeO ₂ , Ge-металл, моно-Ge, Ge-пластины, гранулы, соединения Ge	30

произведенных в 2014 г. в мире, 120 т (75%) приходится на Китай. Китайские крупнейшие мировые производители (табл. 2) расширяют производство продукции более высоких переделов. Так, Yunnan Lincang Xinyuan Germanium Industrial Co., Ltd. запустила в 2013 г. производственную линию мощностью 30 т/год тетраоксида германия для ВОЛС. Компания Yunnan Chihong Zinc and Germanium Co., Ltd. расширила свои мощности до 40 т в 2015 г. Компания выпускает GeCl₄ чистотой 9–12N для ВОЛС, линзы для ИК-оптики, Ge-подложки и др. Компания China Germanium Co., Ltd. в 2013 г. запустила линию по производству подложек мощностью

300 тыс. шт. 4-дюймовых и 100 тыс. шт. 6-дюймовых подложек в год.

Россия. Все промышленные запасы германия в России сосредоточены в трех районах: Сахалинская область, Приморский край и Читинская область. Наиболее крупные разведанные запасы германия в углях России: Павловское месторождение (8 групп угольных пластов) — общие ресурсы германия 1000 т (содержание Ge — 450 ppm), Тарбагатайское — 350 т (содержание Ge — 53 ppm), Новиковское — 1600 т (содержание Ge — 700 ppm), Шкотовское — 880 т (содержание Ge — 1043 ppm), Раковское (в геологическом отношении является частью Шкотовского) — 380 т (содержание Ge — 230 ppm), Бикийское — 2600 т (содержание Ge — 300 ppm).

В настоящее время активно разрабатывается только Павловское месторождение (рис. 4) [7].

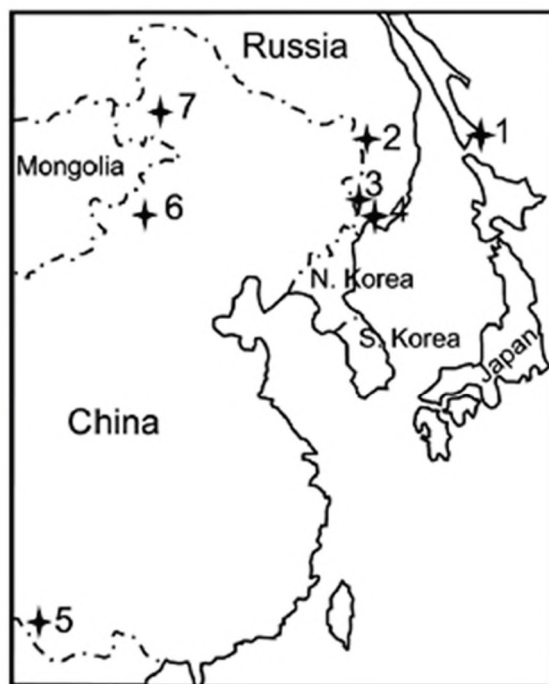


Рис. 4. Основные германиевоносные угольные месторождения в России и Китае:
1 – Новиковское; 2 – Бикийское; 3 – Павловское;
4 – Шкотовское; 5 – Lincang; 6 – Wulantuga;
7 – Wumukhang [7]

Развитие полупроводникового материаловедения в СССР и России

Первые публикации о лабораторных кристаллах германия, полученных в ИМЕТ им. Байкова АН СССР, появились в 1956 г. в Журнале физической химии. Работы были выполнены Д.А. Петровым и Б.Н. Калачевым. Первые промышленные кристаллы в то же время были получены в Государственном институте редких металлов (Гиредмет). На протяжении десятков лет институт обеспечивал своими исследованиями, технологическими, конструкторскими и метрологическими разработками, а также проектами решениями развитие в стране промышленного производства важнейших полупрово-



Б.А. Сахаров



М.Г. Мильвидский



М.П. Чертков

дниковых материалов: кремния, германия и других полупроводниковых соединений. Выдающийся вклад в становление и развитие работ по полупроводникам в институте внесли акад. Н.Н. Сажин и член-корр. АН СССР Б.А. Сахаров.

Начало работ по германию в институте пришлось на 1947 г., когда была поставлена задача обеспечения начинающей свое развитие твердотельной электроники германием высокой степени чистоты. В 1951 г. в Гиредмете была создана специализированная лаборатория германия, которую возглавила Н.М. Эльхонес. На начальном этапе основными направлениями деятельности лаборатории являлись изучение сырьевых ресурсов германия в СССР и разработка технологий производства первичных германиевых концентратов и соединений германия высокой степени чистоты. Работы проводились под научным руковод-



Х.И. Макеев

ством Н.П. Сажина. В кратчайшие сроки были разработаны технологии извлечения германия из продуктов переработки коксующихся и энергетических углей, а также аргиллитов и железных руд. Эти работы позволили обеспечить нужды страны в отечественном германии. К большим достижениям коллектива лаборатории следует отнести и разработку технологии получения тетрахлорида и диоксида германия особой степени чистоты. Эти работы явились базой для последующего выращивания монокристаллов методом Чохральского.

В Государственной производственной лаборатории (ГПЛ) Гиредмета — организованном в 1956 г. подразделении института, которое возглавил Б.А. Сахаров, в цехе М8 ГПЛ уже в том же году разработали технологию выращивания методом Чохральского монокристаллов германия и в июле указанного года там был выращен первый промышленный монокристалл германия. Разработчики технологии выращивания кристаллов — это коллектив ученых, конструкторов и инженеров. Технологию выращивания монокристаллов германия и кремния методом Чохральского разработали Б.А. Сахаров, В.П. Гришин, М.Г. Мильвидский, Л.Г. Минаев, М.П. Чертков, Х.И. Макеев, В.М. Никитин, М.И. Иглицин и другие.

ООО «Германий и приложения» (основано в 2006 г.) собирает зольные уносы с повышенным содержанием германия с мест, где сжигаются угли Павловского разреза. Далее золы подвергаются пирообогащению,

гидрометаллургической переработке и далее — на получение GeCl_4 , GeO_2 и пр. Это позволило обеспечить предприятие первичным сырьем для производства германия в объеме около 6–7 т/год в виде монокристаллов, оптических заготовок и пр. Основными продуктами производства являются: монокристаллический германий в ориентации [111], пластины моно-Ge [111], [211], [110], заготовки для инфракрасной оптики из поли- и монокристаллического германия (диаметром до 300 мм), диоксид германия (марок ДГ-Т, ДГ-Б, ДГ-С), GeCl_4 (марок Б и С). ООО «Германий и приложения» является одним из немногих производителей германиевых изделий, обладающих собственной сырьевой базой.

ООО «Германий» — крупнейший со времен СССР производитель германиевых изделий — сохранил мощности по всей технологической цепочке для переработки до 30 т/год, начиная от концентрата и до Ge-содержащих отходов. В последние годы перерабатывает 15–18 т сырья, включая «давальческое». Это соответствует доле предприятия 12–18% на мировом рынке и 90% на российском рынке. На предприятие в 2014 г. пришлось более 80% всего российского внешнеторгового оборота германия.

Основными продуктами производства ОАО «Германий» являются: поликристаллический германий (гранулы, слитки ГПЗ 6N), монокристаллический германий в ориентации [111] и [100], пластины моно-Ge, заготовки для инфракрасной оптики из поли- и монокристаллического германия (диаметром до 300 мм), диоксид германия (в том числе электронного и катализаторного качества), GeCl_4 (4N, 6N, ОВ-6N) (рис. 5).

Тенденции развития российских производителей повторяют мировые закономер-

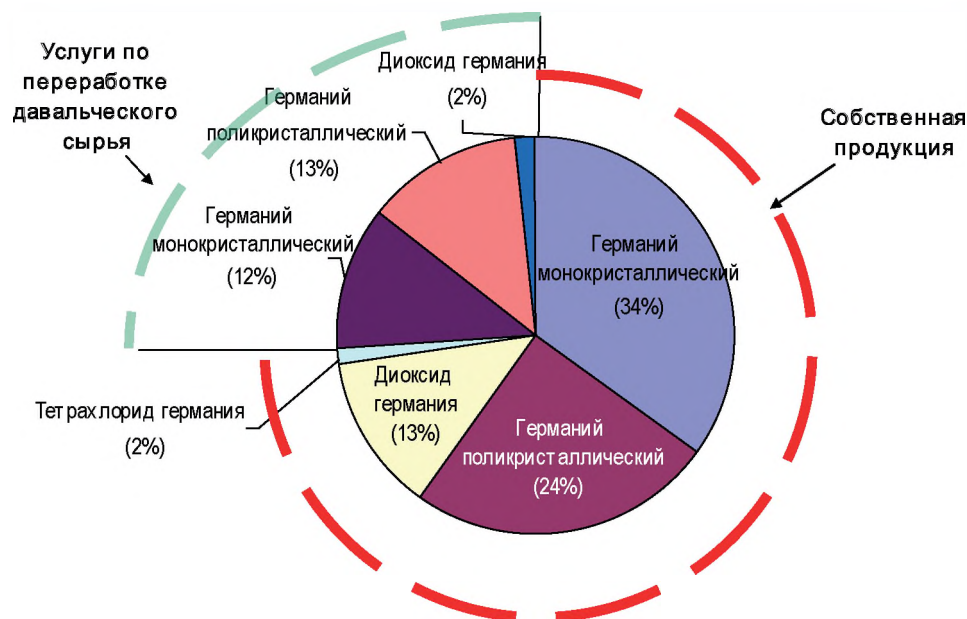


Рис. 5. Структура производства ОАО «Германий» (Источник – данные предприятия)

ности — предприятия стараются расширить свое участие во всей технологической цепочке за счет более высоких переделов. Помимо «металлургических» мощностей предприятия имеют также мощности по производству оптических заготовок и линз

Традиционные области применения германия

Германий традиционно является материалом для изготовления линз и окон инфракрасных оптических систем военного назначения, используемых для обнаружения объектов по их собственному излучению в диапазоне 2–16 мкм. Из появившихся невоенных применений следует отметить системы безопасности в условиях плохой видимости для автомобилей, для пожарных в условиях задымленности и пр. К 2020 г., как ожидается, мировой рынок германиевых линз для невоенных применений достигнет 700 тыс. шт., для чего потребуется 1,7 млн шт. заготовок.

Диоксид германия применяют в качестве компонента катализатора на стадии поликонденсации при изготовлении синтетических волокон и полиэтиленфтолатых смол, которые, в свою очередь, используются для упаковок пищевых продуктов. Данный сектор имеет тенденцию к снижению в связи с появлением более дешевых заменителей-катализаторов.

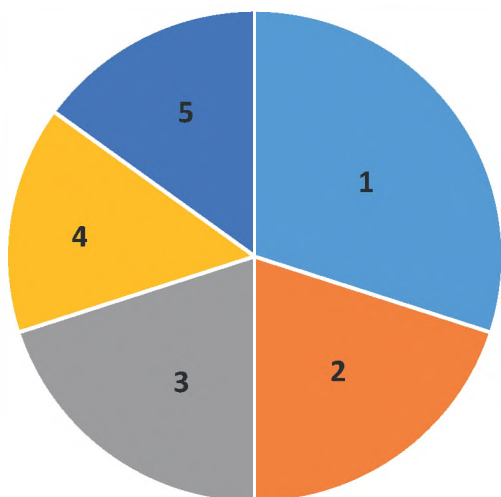


Рис. 6. Общая структура потребления германия в мире в 2014 г.: 1 – ВОЛС (30%); 2 – ИК-оптика (20%); 3 – PЕТ-катализ (20%); 4 – электроника и солнечная энергетика (15%); 5 – прочее (15%) (Источник-USGS)

Волоконная оптика: сердцевина оптических волокон состоит из ($\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2$), что обеспечивает полное внутреннее отражение сигнала на границе раздела «серцевина—оболочка» и низкие потери энергии при передаче. ВОЛС является основным потребителем тетраоксида германия. Сейчас сектор растет на 8% в год и ожидается дальнейший рост. Дополнительная потребность может

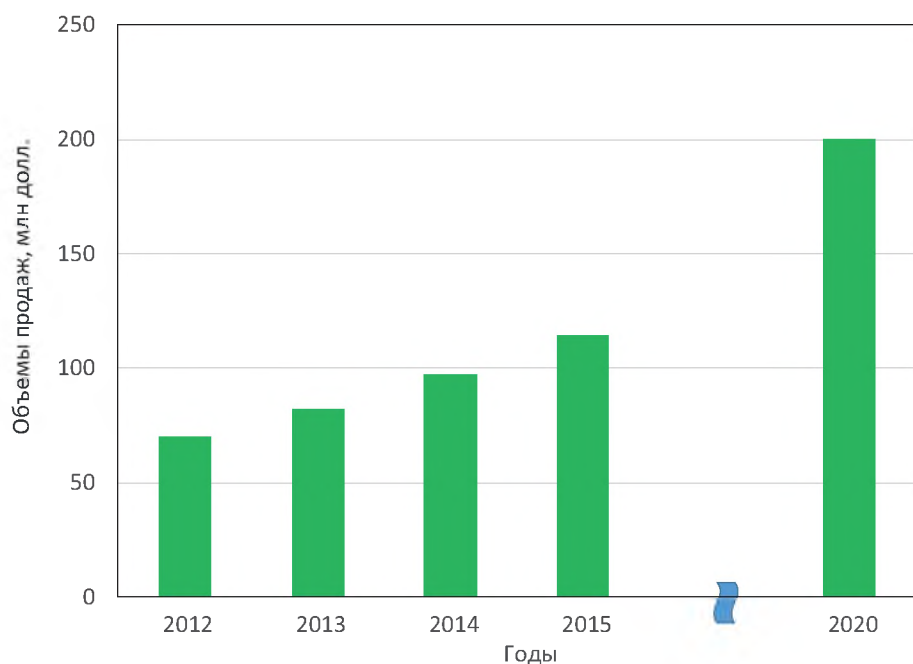


Рис. 7. Продажи германиевых подложек в 2012–2015 гг. и прогноз на 2020 г. (Источник-Umicore, оценки авторов)

составить до 25 т/год в среднесрочной перспективе.

На рис. 6 приведено использование германия по областям применения в 2014 г.

Новые области и перспективы

Солнечные элементы на германиевых подложках.

Солнечные элементы на основе многокаскадных высокоэффективных солнечных батарей с использованием систем InGaP/InGaAs/Ge (индий-галлий-фосфор/индий-арсенид галлия на германии) используются для бортовых источников питания информационных космических спутников. Такие солнечные батареи обеспечивают срок активного существования космических аппаратов 15 лет и более при повышении энерговооруженности спутников более чем в 2 раза. Их разработкой и изготовлением занимаются Sharp (Япония), Emcore Photovoltaics (США), Azur space (Германия), Cesi (Италия), Spectrolab (США), ОАО «НПП «Квант», ОАО «Сатурн» (Россия). За период с 2004 г. по 2008 г. площадь солнечных батарей в составе разных космических аппаратов зарубежных коммерческих операторов связи выросла с 655 до 1400 м² (без учета России). В период 2010–2015 гг. годовой спрос на солнечные батареи на мировом рынке спутниковой связи удвоился — до ~ 2 300 м²/год.

В последние годы в связи с бурным развитием наземной солнечной энергетики разрабатываются наземные солнечные батареи GaAs/Ge с к.п.д. около 40%. По прогнозам Umicore, рынок солнечных батарей для наземных применений к 2020 г. может составить 6 ГВт, что эквивалентно 10 млн шт. германиевых подложек. Динамика его роста в денежном выражении приведена на рис. 7.

Динамика его роста в денежном выражении приведена на рис. 7.

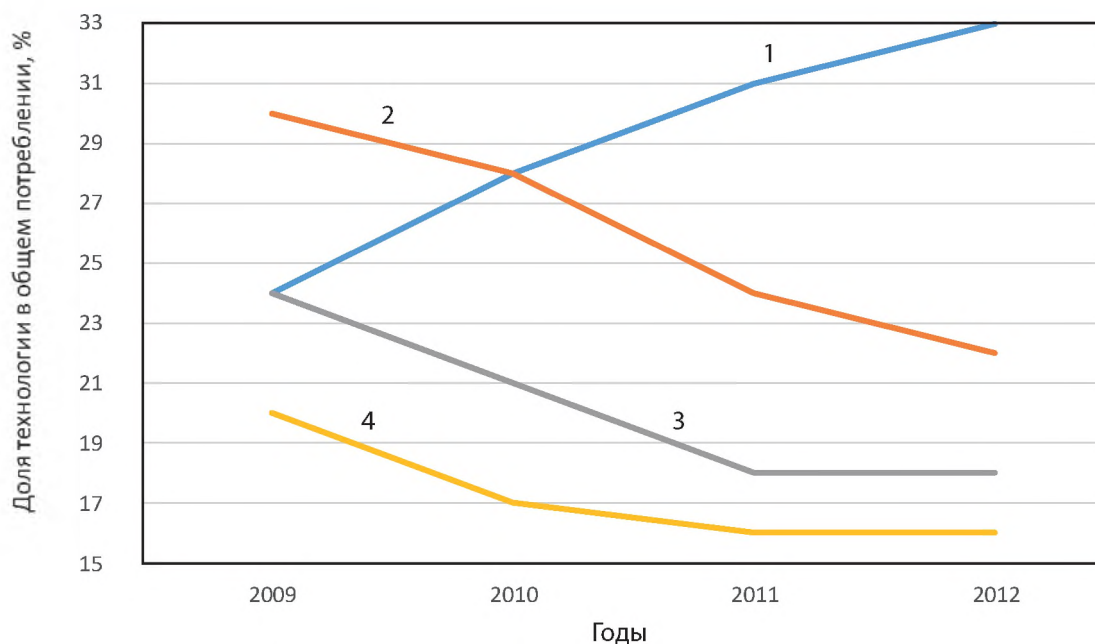


Рис. 8. Динамика изменения долей применения германия в различных областях после 2009 г. [8]:
1 – электроника и пр.; 2 – ИК-оптика; 3 – ВОЛС; 4 – PЕТ-катализ

Оптоэлектроника и электроника потребляют свыше 30 т германия в год и эта цифра будет расти. В настоящее время крупнейшими производителями подложек являются Umicore (Бельгия) и АХТ Inc. (США). Основным видом выпускаемой продукции являются подложки диаметром 100 мм. Ожидая роста производства наземных и космических солнечных батарей, Umicore планирует в ближайшие годы удвоить мощности и выйти на уровень 1 млн шт/год подложек в пересчете на 100 мм. АХТ Inc. планирует довести производственные мощности до 600 тыс. шт. в год. Как следствие расширения объема предложения — снижение цен. Если в конце 2014 г. цена одной пластины низкодислокационного германия (СИФ Россия) диаметром 100 мм составляла около 100 евро, то в конце 2015 г. — уже около 80 евро.

Особенности ценообразования после 2010 г.

После 2010 г. военные расходы многих стран, как было показано выше, сокращаются, но цены на германий не снижаются в соответствующей мере. Из общих соображений понятно, что ограниченный размер мирового германиевого рынка вкупе с поставкой, сконцентрированной преимущественно

в Китае, позволяет определенным игрокам своими действиями оказывать прямое и непосредственное влияние на цены. И тем не менее, существуют иные факторы, влияющие на ценообразование после 2010–2011 гг. На рис. 8 приведена динамика изменения удельных долей потребления германия в различных областях в 2009–2012 гг. (сферы «электроника» и «прочее» объединены). Видно, что доля традиционных областей применения снижается, а новых областей (особенно, невоенных) растет. Именно это, как представляется, явилось фактором, поддержавшим относительно высокие цены на германий в мире в 2012–2015 гг. Хотя, конечно, влияния фактора общего замедления мировой экономики на цены рынка германия избежать не удалось (см. рис 3, период 3) и к концу 2015 г. цены на германий поликристаллический зонноочищенный снизились до ~1200 долл/кг, а на диоксид германия — до 1000–1050 долл/кг (рис. 9).

Заключение

В России сегодня, как представляется, основным драйвером германиевой отрасли по-прежнему является область «ИК-оптика», в которой доминируют военные применения.

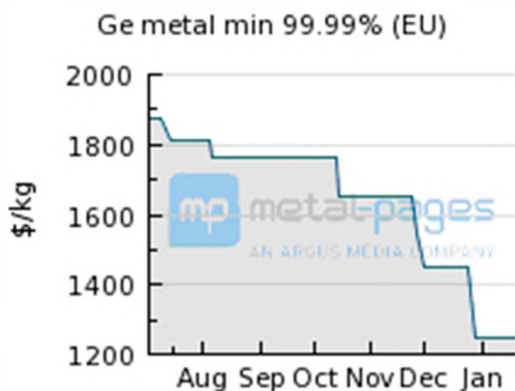


Рис. 9. Изменение цены на германий 99.99% (СИФ Европа) за период второе полугодие 2015 г. – январь 2016 г. (Источник – www.asianmetal.com)

Однако внутри этой области растет сфера невоенных применений (РЖД, МЧС). Развитие российской космической солнечной энергетики в современных условиях внешних ограничений потребует отечественных германиевых подложек в значительных количествах и перехода от сегодняшней стадии опытно-промышленного производства к масштабному промышленному производству.

Мировые цены на германий всех видов остаются достаточно низкими, по понятиям германиевой отрасли. Причины тому – общие для всех редких металлов: замедление мировой экономики и давление со стороны избыточных мощностей, созданных в предыдущие периоды (преимущественно в Китае). Однако высокотехнологичные сектора промышленности, в которых используется германий, имеют тенденцию к росту. Считается, что мировая потребность в германии к 2025 г. составит 175–200 т [10]. Представляется, что эта величина может быть достигнута мировой германиевой промышленностью без каких-либо потрясений,

преимущественно за счет роста «угольного» источника извлечения в Китае.

Список литературы

1. **Наумов А.В., Наумова М.А.** Рынок германия: ошибки и перспективы // Цветная металлургия. 2008. № 4. С. 13–23.
2. US Geological Survey Publications, <http://minerals.usgs.gov>.
3. Germanium. Ch in Mineral Commodity Summaries, U.S. Bureau of Mines Bulletin 675, 1995.
4. Historical Statistics for Mineral Commodities in the United States. Open File Report OF-01-006. Version 6.4, 2003.
5. **Наркелюн Л.Ф., Офицеров В.Ф.** Комплексное использование ископаемых углей. – Чита: Поиск, 2000.
6. **Лаврик Н.А.** Предпосылки для комплексной разработки угольных месторождений на юге Дальнего Востока // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2005. Вып. 3. Т. 12. С. 420–431.
7. **Vladimir V. Seredin, Robert B Finkelman.** Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types // International Journal of Coal Geology. 2008. Vol. 6. Pp. 253–289
8. <http://strategic-metal.typepad.com/strategic-metal-report/2013/07/evaluating-the-influence-of-military-spending-on-germanium-prices-part-ii.html>
9. <http://www.globalissues.org/article/75/world-military-spending>
10. Methodology of Metal Criticality Determination / **T.E. Graedel, R. Barr, C. Chandler** et. al // Environmental Science & Technology. 2012. Vol. 46(2). Pp. 1063–1070.