

# ГРАНИ ГЕРМАНИЯ

ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫЕ СЕКТОРА ПРОМЫШЛЕННОСТИ, В КОТОРЫХ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ ГЕРМАНИЙ, ИМЕЮТ ТЕНДЕНЦИЮ К РОСТУ. СЧИТАЕТСЯ, ЧТО МИРОВАЯ ПОТРЕБНОСТЬ В ГЕРМАНИИ К 2030 ГОДУ СОСТАВИТ 320–400 ТОНН, МИРОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО — ОКОЛО 300 ТОНН И ВСЕШ ПРИБРОСТ ПРИДЕТСЯ НА СЕКТОР ЭЛЕКТРОНИКИ, ДЕТЕКТОРОВ, СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ. РОССИИ КРАЙНЕ ВАЖНО СОХРАНИТЬ И НАРАСТИТЬ ПОТЕНЦИАЛ ГЕРМАНИЕВОЙ ОТРАСЛИ. СТАТЬЯ ПУБЛИКУЕТСЯ К 60-ЛЕТИЮ ПОЛУЧЕНИЯ В СССР ПЕРВОГО ПРОМЫШЛЕННОГО МОНОКРИСТАЛЛА ГЕРМАНИЯ, ВЫРАЩЕННОГО МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

А.В. НАУМОВ  
АО «Гиредмет»



**Наумов Аркадий Валерьевич** — сотрудник Государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности «Гиредмет», эксперт Аналитического центра при Правительстве РФ по модернизации и технологическому развитию экономики России.

Специалист по производству монокристаллов двойных полупроводниковых соединений, а также монокристаллов кремния и германия методом Чохральского. Области личных научных интересов: технологии и экономика производства особо чистых рассеянных металлов и полупроводников.

Окончил Московский энергетический институт в 1980 году. Работал на Подольском химико-металлургическом заводе и Опытном химико-металлургическом заводе Гиредмета в должности начальника цеха.

С 2000 года регулярно публикует экономические обзоры рынков рассеянных и редкоземельных металлов, а также полупроводниковых материалов. Автор более 60 публикаций и 8 патентов.

Ситуация с германием в России неоднозначна. Наряду с развитым производством традиционной продукции — линз для ИК-оптики, диоксида и т. д., существует отставание по ряду востребованных сегодня продуктов. Например, производство подложек для электроники и оптоэлектроники едва выходит на уровень опытно-промышленного производства. В России отсутствует производство особо чистого германия. Институтом АО «Гиредмет» в 80-е годы XX века была разработана технология получения монокристаллов особо чистого германия для детекторов гамма-излучения. В эти же годы был построен участок по получению монокристаллов германия особой чистоты в Красноярске (предприятие ОАО «Германий»). После распада СССР в начале 1990-х годов участок был консервирован. С развитием атомной и космической отраслей ожидается повышение спроса на особо чистый германий для детекторов гамма-излучения, который сегодня закупается за рубежом.



Солнечные батареи на основе InGaP / InGaAs / Ge

## ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ И НАЧАЛЬНЫЙ ЭТАП ИЗУЧЕНИЯ

Гениальное предсказание Д.И. Менделеевым свойств экасилиция за 15 лет до его открытия в 1886 году немецким химиком Клеменсом Александром Винклером (назвавшим этот элемент германием) явилось одним из легендарных событий в химии XIX века (рис. 1). Но даже Д.И. Менделеев не мог предвидеть того широкого интереса, который вызвал позднее этот элемент.

Винклер получил германий из аргиродита  $Ag_8GeS_6$  — редкого минерала, содержащего 5–7% (вес.) германия. В 1918 году был обнаружен другой источник германия в медных рудниках под Цумебом в Юго-Западной Африке. Этот минерал, названный германитом  $Cu_2(Cu, Fe, Ge, Zn)_2(S, As)_4$ , содержал 6–10% германия и до 2% галлия.

В 1935 году американский исследователь Лабубенгауэр показал, что германий концентрируется при выплавке цинка на заводе компании

Eagle Picher в Оклахоме, и в результате исследований добился успехов в дальнейшем концентрировании германия. Когда встала задача получения германия, эти исследования легли в основу технологии получения двуокиси германия в полупромышленном масштабе компанией Eagle Picher в 1941 году, а в 1948 году его производство в мире достигло 460 кг.

В Англии наличие германия в угле впервые было отмечено в 1930 году исследователями Гольдшмидтом и Петерсом при спектральном анализе образцов угля из Нортамберленда. Дальнейшее исследование образцов показало необычно высокое содержание в них этого элемента. В углях содержалось до 0,003% германия и почти столько же галлия, в связи с чем были начаты исследования в области разработки методов извлечения этих двух редких металлов. Было обнаружено, что до 60% германия, содержащегося в угле, уносится с золой и при сжигании его можно улавливать.

Гениальное предсказание Д.И. Менделеевым свойств экасилиция за 15 лет до открытия германия в 1886 году немецким химиком Клеменсом Александром Винклером явилось одним из легендарных событий в химии XIX века



Рис.1. Д.И. Менделеев и К. Винклер при вручении Золотой медали на 100-летнем юбилее Прусской академии наук, март 1900 г., Берлин



Рис. 2. Слитки монокристаллического (слева) и поликристаллического (справа) германия

Исторически первые полупромышленные способы получения германия возникли в США и Великобритании одновременно — во время Второй мировой войны. В процессе разработки кристаллических детекторов Национальному Совету оборонных исследований США потребовался материал с полупроводниковыми свойствами, который мог бы изготавливаться в значительных количествах, при этом быть высокой степени чистоты и легко обрабатываться. Из выбранных материалов чистый германий оказался наиболее пригодным.

**ЦЕПОЧКА ПОЛУЧЕНИЯ И ГЛАВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОДУКТОВ ГЕРМАНИЯ**

Содержание германия в земной коре больше чем содержания серебра, сурьмы или висмута, но германий — очень рассеянный элемент. Он присутствует в цинковых, свинцовых, медно-цинковых рудах и угле. Такая рассеянность Ge объясняется тем, что он может вести себя как халькофильный, литофильный или сидерофильный элемент.

Из сульфидных цинковых, 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%), тетрахлорид германия ( $GeCl_4$ ), оксид германия ( $GeO_2$ ), поли- и монокристаллы германия (рис. 3). Тетрахлорид германия используется как компонент для получения стекла в волоконно-оптических линиях связи (ВОЛС), оксид германия — как составная часть катализаторов для полимеризации ПЕТ (по олиэтилентерефталат)-пластмасс. В приборах ночного видения в ИК-диапазоне применяются поли- и монокристаллические германиевые окна и линзы. Германиевые монокристаллические подложки используются для электронных приборов и солнечных элементов, а особо чистый германий — для детекторов ядерных излучений (табл. 1).

Таким образом, существует несколько различных рынков продуктов германия: диоксида германия разной чистоты, тетрахлорида германия, зонноочищенных поликристаллических слитков, монокристаллов, оптических заготовок и подложек для микроэлектроники.

Содержание германия в земной коре больше чем содержания серебра, сурьмы или висмута, но германий — очень рассеянный элемент

ТАБЛИЦА 1. ОСНОВНЫЕ ОТРАСЛИ, ПОТРЕБЛЯЮЩИЕ ГЕРМАНИЙ, И ФОРМЫ ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Отрасль	Основное потребляемое соединение германия
ИК-оптика	Моногерманий, полигерманий
Волоконно-оптические линии связи (ВОЛС)	$GeCl_4$
Катализаторы для производства ПЕТ-пластмасс	$GeO_2$
Металлургия (легирующая добавка к Al-Zn-Mg-Cu)	$GeO_2$ , полигерманий
Люминофоры	Германат магния ( $Mg_2GeO_6$ )
Электроника, солнечная энергетика (подложки)	Моногерманий
Детекторы ядерных излучений	Особо чистый моногерманий
Монохроматоры рентгеновского излучения	Нелегированный моногерманий

Эти рынки живут самостоятельной жизнью, испытывая каждый свои подъемы и спады.

**ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ**

После того как в 1947 году физиками Уолтером Браттейном и Джоном Бардином был собран первый точечный транзистор на поликристаллическом германии (рис. 4), огромные потенциальные возможности твердотельной микроэлектроники стали очевидны.

Сотрудники Bell Labs Гордон Тил и Джон Литтл использовали уже известный к тому времени для других материалов метод Чохральского — вытягивание кристаллов из расплава, и в 1948 году вырастили первые монокристаллы германия (рис. 5).

С середины 1940-х годов началось развитие твердотельной микроэлектроники в Советском Союзе. По масштабу и результатам этот проект был сопоставим с созданием ракетно-космического комплекса.

Начало работ по полупроводниковым материалам в Государственном институте редких металлов (Гиредмет, Москва) приходится на 1947 год, когда была поставлена задача обеспечения начинающей свое развитие твердотельной электроники германием высокой степени чистоты. В 1951 году в Гиредмете создается специализированная лаборатория германия, которую возглавила Н.М. Эльхонес. На начальном этапе основным направлением деятельности лаборатории являлось изучение сырьевых ресурсов германия в СССР и разработка технологий производства первичных германиевых концентратов и соединений германия высокой чистоты. Эти работы проводились под научным руководством Н.П. Сажина. Были разработаны оригинальные техно-

логии извлечения германия из продуктов переработки коксующихся и энергетических углей, а также из аргиллитов и железных руд. В конечном счете в промышленности стали использовать способ получения германия из углей.

В 1959 году на Медногорском медно-серном комбинате был введен в действие цех, который стал выпускать германиевый концентрат, получаемый путем комплексной переработки пылей медеплавильного производства и золы от сжигания углей. Впервые в СССР был налажен в промышленном масштабе выпуск концентрата германия. Эти работы позволили обеспечить нужды страны в отечественном германии и явились основой для получения чистого поликристаллического германия — исходного продукта для выращивания монокристаллов методом Чохральского. Достаточно быстро уровень качества германия из СССР сравнялся с британскими образцами.

Лабораторные исследования процесса выращивания монокристаллов германия методом Чохральского начались в СССР в начале 1950-х годов и шли одновременно в нескольких организациях — ФТИ им. А.Ф. Иоффе, ФИАН им. П.Н. Лебедева, ИМЕТ им. А.А. Байкова, СФТИ и др. Первые публикации о выращивании монокристаллов германия появились в 1956 году в «Журнале физической химии». В том же 1956 году, ровно 60 лет тому назад, были выращены первые в СССР промышленные монокристаллы германия. Это произошло в Государственной производственной лаборатории (ГПЛ) — организованном в 1956 году подразделении Государственного института редких металлов (Гиредмет которую возглавил Б.А. Сахаров (рис. 6).

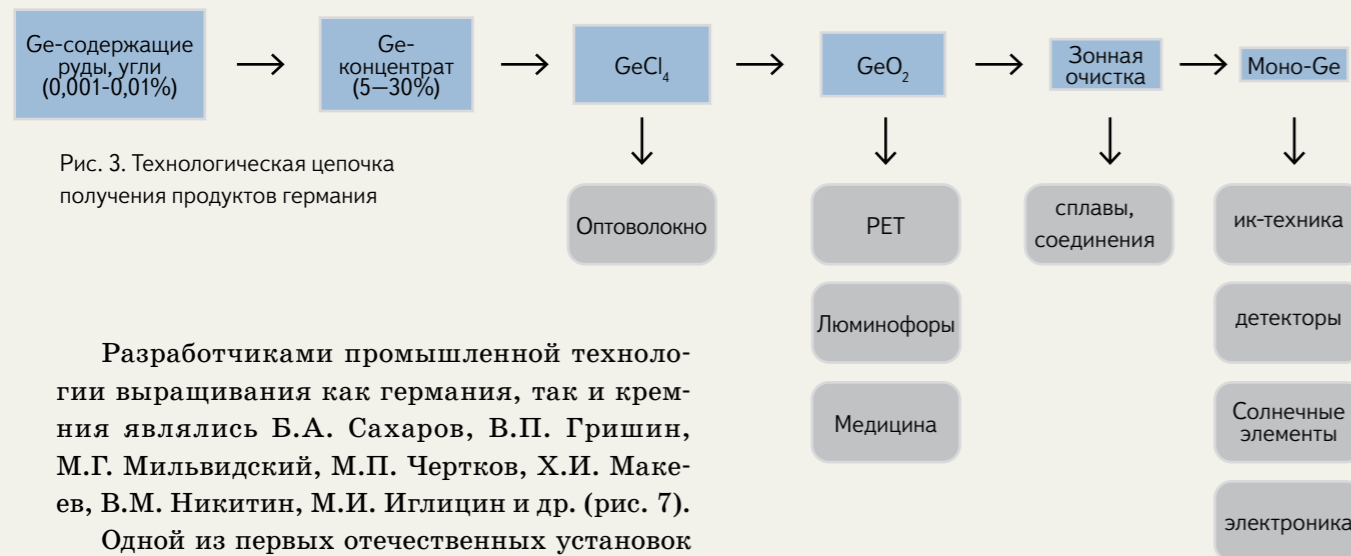


Рис. 3. Технологическая цепочка получения продуктов германия

Разработчиками промышленной технологии выращивания как германия, так и кремния являлись Б.А. Сахаров, В.П. Гришин, М.Г. Мильвидский, М.П. Чертков, Х.И. Макеев, В.М. Никитин, М.И. Иглицин и др. (рис. 7).

Одной из первых отечественных установок для выращивания германия стала лабораторная установка П-17, созданная в середине 1950-х годов. Тогда же была создана полупромышленная установка МК-1, на которой получали первые монокристаллы германия и кремния. В дальнейшем производство германия было переведено в Красноярск. В 1962–1963 годах на Красноярском аффинажном заводе уже производилось 600 кг монокристаллического германия в год. Цепочка получения германия выглядела так: добытый на Новиковском и Тарбагатайском разрезах уголь сжигался на Читинской ТЭЦ-2, где зола улавливалась. Далее зола перевозилась вначале на Урал, на Медногорский медно-серный комбинат в Медногорске, а с 1962 года — в Узбекистан, на Ангренский химико-металлургический комбинат, где получали обогащенный концентрат, который перерабатывался на АО «Германий» в Красноярске. В 1958 году на Украине были построены мощные германиевые цеха на Запорожском титано-магниево-комбинате и в Северодонецке. Источником сырья служили богатый германием луганский уголь и угли Сахалина.

Развитие отрасли выдвинуло плеяду крупных руководителей (А.К. Дроздов, П.И. Рыжков), выдающихся инженеров и организаторов производства (Х.И. Макеев, М.П. Чертков, О.И. Подкопаев), блестящих ученых (Б.А. Сахаров, М.Г. Мильвидский, А.Я. Нашельский, Ю.М. Шашков), уникальных конструкторов (В.Ю Жвирблянский).

#### СОВРЕМЕННОЕ МИРОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО И ЦЕНЫ

Мировое производство германия вне России и Китая базируется на попутном извлечении германия из сульфидных цинковых, свинцово-цинковых и реже медно-цинковых руд. При переработке сульфидно-цинковых руд сульфид цинка, содержащий от 0,01 до 0,015% Ge, обжигают. Обоженная руда смешивается с углем и солью и спекается. Германий, кадмий, свинец и некоторые другие металлические примеси испаряются, пары конденсируются и собираются в электростатическом фильтре-осадителе.



Рис. 4. Первый транзистор на поликристаллическом германии



Рис. 5. Первые монокристаллы германия



Рис. 6. Б.А. Сахаров

Рис. 7. Инженеры-технологи, получившие первые промышленные монокристаллы германия в Подольске: (А) — Х.И. Макеев, сотрудник ГПЛ Гиредмета, позже — начальник цеха ПХМЗ; (Б) — М.П. Чертков, сотрудник ГПЛ Гиредмета, позже — начальник цеха ПХМЗ

Теоретическое количество германия, которое содержат ныне добываемые цинковые руды во всем мире, составляет 300 тонн германия в год.

Получение Ge при сжигании углей — это способ, принятый для извлечения германия в России и в Китае. Исторически первым это производство было освоено в Англии. Практически весь германий (от 70 до 95% в зависимости от режимов сгорания), содержащийся в угле, переходит в газообразную окись германия и затем, по мере охлаждения продуктов сгорания, конденсируется на летучей золе в виде  $GeO_2$ , германатов и силикогерманатов. Улавливание производят в рукавных фильтрах либо в электрофильтрах.

В 90-х годах прошлого века общие мировые ресурсы германия оценивались в 120 тыс. тонн. Данная оценка была косвенной и делалась исходя из ресурсов цинка. В настоящее время стало ясно, что мировые ресурсы Ge существенно больше, но основная их часть не извлекаема в ближайшей перспективе.

Общее мировое производство германия и его соединений в 2015 году приблизительно оценивалось Геологической службой США (USGS) на уровне 165 тонн в пересчете на чистый металл, плюс около 30% было извлечено при повторной переработке. На рис. 10 приведена динамика выпуска первичного германия и цен за 1998–2015 годы. Производственные затраты на извлечение и очистку германия весьма велики при любой технологии извлечения, и его цена традиционно является одной из самых высоких для рассеянных металлов и сохраняется такой даже в периоды кризисов. В настоящее время цена на германий поликристаллический зонноочищенный колеблется в диапазоне 900–1200 долл./кг.

#### ОСНОВНЫЕ СТРАНЫ-ПРОИЗВОДИТЕЛИ

**Евросоюз.** Лидером на европейском и мировом рынках производства германия является мультинациональная компания Umicore S.A. (до 2001 года — Union Miniere) со штаб-квартирой в Брюсселе, которая, помимо собственных производственных мощностей на предприятиях в Европе, имеет филиалы в Канаде, США, Китае. Umicore поставляет около 60% всего тетраоксида германия на мировом рынке и около 70% германиевых подложек.

**Северная Америка.** На Аляске попутный германиевый концентрат получают при добыче сульфидных цинковых руд на шахте Red Dog Mine (компания Teck Cominco Metals). При содержаниях Ge в рудах 106 г/т запасы Red Dog Mine составляют около 8 тыс. тонн Ge. В Канаде обогащенный концентрат Ge производился только до 2012 года на предприятии в Трейл (Британская Колумбия). Собственное производство германия в США составляло: в 2007 году — 40 тонн, в 2012 году — около 3 тонн, после 2012 года данных о производстве нет, при этом импортируется 40–50 т/год. Импорт сырья происходит преимущественно из Китая.

**Китай.** Единственная страна, использующая оба источника германия — и руды, и угли. Наиболее крупными запасами германия в углях обладают следующие месторождения: Lincang (пров. Юннань) — 1 тыс. тонн (содержание Ge 850 ppm), Wulantuga (Внутренняя Монголия) — 1,6 тыс. тонн (240 ppm), Wumuchag (Внутренняя Монголия) — 4 тыс. тонн (30–50 ppm). Доля Китая в мировом производстве германия неуклонно растет.

**Россия.** В России все промышленные запасы германия сосредоточены в трех регионах: Сахалинская область, Приморский край и Читин-



Рис. 8. Одна из первых промышленных установок выращивания кристаллов методом Чохральского



Рис. 9. Основные германиевые угольные месторождения России и Китая:  
1 — Новиковское;  
2 — Бикийское;  
3 — Павловское;  
4 — Шкотовское;  
5 — Lincang;  
6 — Wulantuga;  
7 — Wumukhang

ская область. Наиболее крупные запасы германия содержат следующие угольные месторождения России: Павловское — 1 тыс. тонн (содержание Ge 450 ppm), Тарбагатайское — 350 тонн (53 ppm), Новиковское — 1,6 тыс. тонн (700 ppm), Шкотовское — 880 тонн (1043 ppm), Раковское — 380 тонн (230 ppm), Бикийское — 2,6 тыс. тонн (300 ppm). Активно разрабатывается в настоящее время только Павловское месторождение (рис. 9).

Крупнейшим со времен СССР производителем германиевых изделий в стране является АО «Германий». Предприятие сохранило мощности по всей технологической цепочке для переработки до 30 т/год концентрата и Ge-содержащих отходов. В последние годы оно перерабатывает 15–18 тонн сырья, включая давальческое. Это соответствует доле предприятия 12–15% на мировом рынке и 80–90% — на российском. Основными продуктами производства АО «Германий» являются: поликристаллический германий, монокристаллический германий, пластины моногермания, заготовки для инфракрасной оптики из поли- и монокристаллического германия, диоксид германия (в том числе электронного и катализаторного качества), тетрахлорид германия.

ООО «Германий и приложения» собирает зольные уносы с повышенным содержанием Ge, образующиеся при сжигании углей Павловского разреза. Это обеспечивает предприятие сырьем для производства Ge в объеме до 10 т/год.

Основными продуктами производства являются: монокристаллический германий, пластины моногермания, заготовки для инфракрасной оптики из поли- и монокристаллического германия, диоксид германия, тетрахлорид германия.

Помимо металлургических мощностей, оба предприятия имеют также мощности по производству оптических заготовок и линз. Оба предприятия приступили к выпуску опытных партий подложек для электронных применений.

#### ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕРМАНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

**ИК-техника.** Германий традиционно является материалом для изготовления линз и окон инфракрасных оптических систем военного назначения. Из недавно появившихся невоенных применений следует отметить системы безопасности в условиях плохой видимости для автомобилей. Ожидается, что к 2020 году мировой рынок германиевых линз (рис. 13) только для невоенных применений достигнет 700 тыс. штук, для чего потребуется 1,7 млн заготовок. Для военных целей при этом потребуется около 1,9 млн линз. Любопытно, что этой доли германия для ИК-оптики среди других секторов применения имеет тенденцию к снижению (рис. 12).

**Катализаторы.** Диоксид германия применяют в качестве компонента катализаторов при изготовлении синтетических волокон и PET (полиэтилентерефталатных)-смол, являющих-

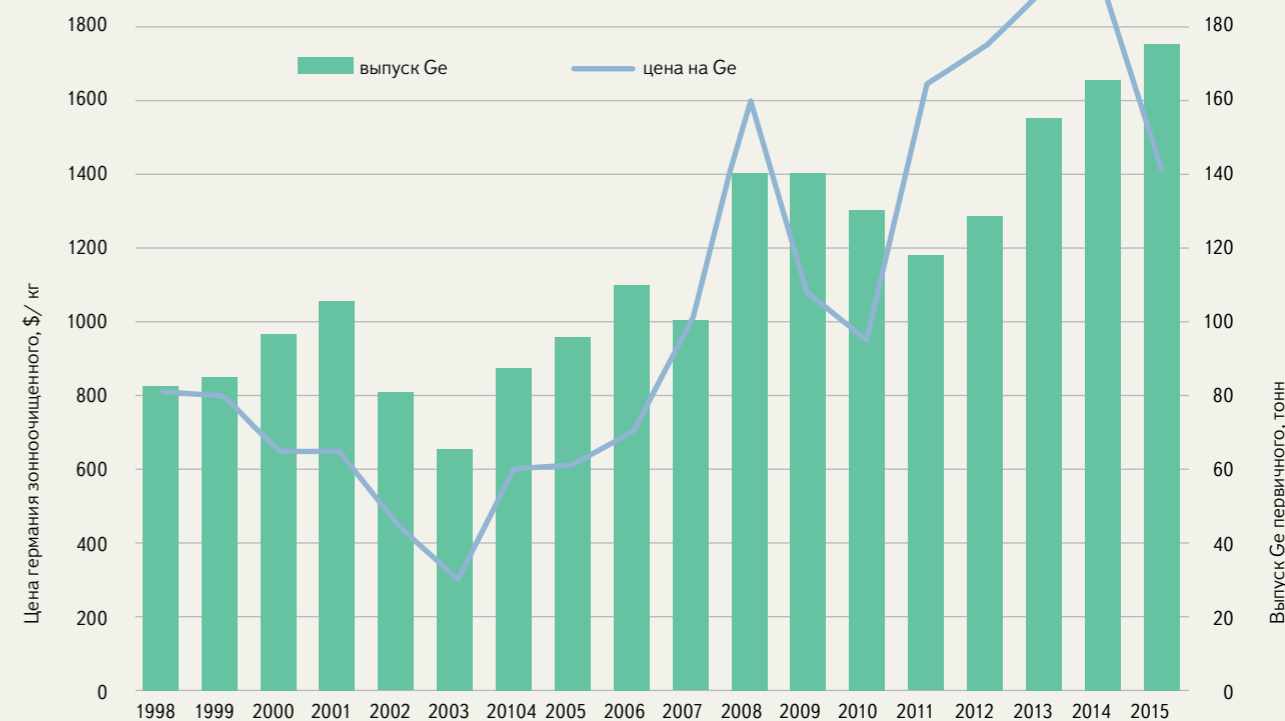


Рис. 10. Динамика производства первичного германия (по данным USGS), в тоннах, и цен (по данным metal-pages), в долл./кг

ся материалом для пищевых пластиковых емкостей. Доля германия для производства катализаторов имеет тенденцию к снижению (рис. 12).

**Волоконная оптика.** ВОЛС является основным потребителем тетрахлорида германия высокой чистоты. Сердцевина оптических волокон состоит из (SiO<sub>2</sub> + GeO<sub>2</sub>), что обеспечивает полное внутреннее отражение сигнала на границе раздела «сердцевина–оболочка» и низкие потери энергии при передаче. Сейчас сектор растет на 8–10% в год и ожидается дальнейший рост. Ожидается, что дополнительная потребность в германии может составить до +35 т/год в среднесрочной перспективе в пересчете на металл.

**Солнечные батареи** на основе многокаскадных высокоэффективных солнечных элементов на основе InGaP / InGaAs / Ge используются для бортовых источников питания космических спутников. Разработкой занимаются Sharp (Япония), Emcore Photovoltaics (США), Azur space (Германия), Cesi (Италия), Spectrolab

(США), АО «НПП «Квант», ПАО «Сатурн» (Россия). Такие солнечные батареи обеспечивают срок активного существования космических аппаратов 15 лет и более при повышении энергообеспеченности космических аппаратов более чем в два раза. За период с 2010 по 2015 год спрос на солнечные батареи на мировом рынке спутниковой связи удвоился и сейчас составляет около 2300 м<sup>2</sup>/год. Использование солнечной энергии в космосе всё больше и больше привлекает развитые страны. Существует потребность в большом количестве мощных телекоммуникационных спутников. В отчете Euroconsult дан прогноз на ближайшие 10 лет относительно численности спутников на околоземной орбите. К 2024 году их количество предположительно достигнет 1400, то есть по 140 спутников будут запускаться ежегодно. Растут требования и к энергетическому появлению необходимости орбитальных станций, становится необходимым создания специализированных энергетических спутников, которые могли бы подпитывать космические транспортные средства (рис. 15).

Солнечные батареи на основе многокаскадных высокоэффективных солнечных элементов на основе InGaP / InGaAs / Ge используются для бортовых источников питания космических спутников

**Оптоэлектроника и электроника** потребляют около 40–50 т/год германия в виде подложек, и эта цифра будет расти. В настоящее время крупнейшим и производителями подложек являются Umicore (Бельгия) и АХТ Inc. (США). Основным видом выпускаемых подложек 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 планирует довести производственные мощности до 600 тыс. шт./год.

**Полупроводниковые детекторы  $\gamma$ -излучений.** Полупроводниковые детекторы ионизирующего излучения изготавливаются из различных материалов: Ge, Si и др. Самым высоким разрешением обладают германиевые детекторы, которые могут работать в следующих областях:

- медицинские приложения и таможенный досмотр, системы контроля и управления технологическими процессами, детекторы высоко-



Рис. 13. Германиевые линзы для ИК-техники

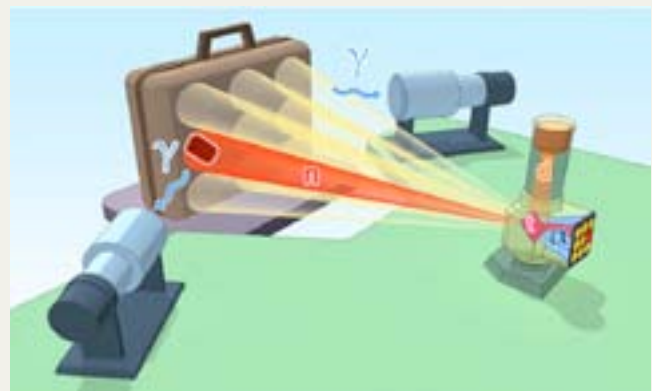


Рис. 14. Схема сканирования багажа с помощью гамма-спектрометра

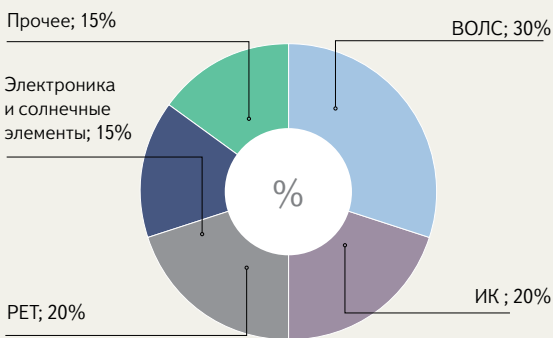


Рис. 11. Общая структура потребления германия в мире в 2015 г.

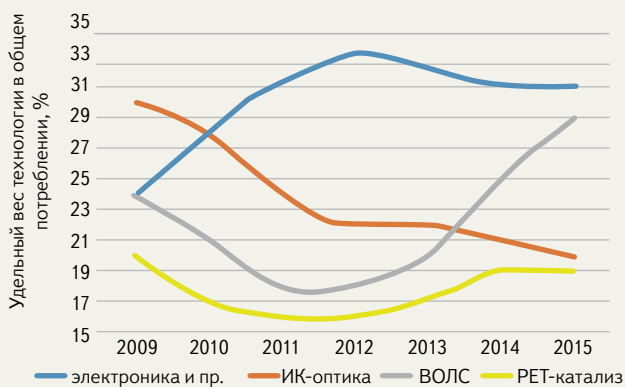


Рис. 12. Динамика изменения долей разных секторов потребления германия. Отчетливо видны тенденции развития отрасли

энергетических излучений на космических аппаратах и в научных лабораториях;

- радиоэкология, радиационный мониторинг (воды, воздуха, почвы, пищевых продуктов и т. д.);
- атомная энергетика и контроль за ядерными материалами: от геофизики урановых месторождений до ОЯТ и гарантий нераспространения  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{233}\text{U}$ ;
- ядерная медицина.

Гамма-спектрометры на основе германия не имеют альтернатив при идентификации радионуклидов в смеси, обнаружении малых концентраций радиоактивных веществ, количественном анализе изотопного состава и исследовании структуры ядерных уровней. Существуют перспективные новые сферы применения германиевых спектрометров с использованием нейтронов. В частности, это системы сканирования багажа на базе метода меченых нейтронов, используемые для обнаружения взрывчатых веществ и контрабанды (рис. 14). ●