

УДК 620.22:669.017

СВОЙСТВА ГЕРМАНИЯ В МАКРО - И НАНОСТРУКТУРАХ.

Е.С. Карпенко, Н.Е. Курдюмов, А.О. Хованова

Научный руководитель: Г.В. Ерофеева, профессор, д.п.н., член-корреспондент РАН.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: esk37@tpu.ru

Аннотация. В данной работе описана макро- и наноструктура германия, приведена сравнительная характеристика германия в макро- и наноструктурах, показаны прямая решетка германия ГЦК и обратная ей – ОЦК, представлена поверхность Ферми и описаны зоны Бриллюэна. Существенные изменения при переходе к нано-структурам (порошок) отмечены в литературных источниках: увеличение удельного сопротивления, температуры кипения, твёрдости; уменьшение температуры кристаллизации. Причинами данных изменений являются квантовые размерные эффекты. Наночастицы обладают развитыми границами раздела и высокой кривизной свободных поверхностей. Адсорбционные процессы на таких поверхностях могут оказать сильное влияние на многие физические свойства таких объектов. Описана технология получения нанопорошка германия: механическим путем, диспергирование расплавов потоком жидкости или газа, и наиболее используемый в настоящее время – центробежный метод получения металлических порошков. Порошок германия применяется как легирующая добавка. Широко применим в радиоэлектронике и электротехнике как полупроводниковый материал для изготовления диодов и транзисторов. Такой нанопорошок получают методом диспергирования расплавов потоком жидкости или газа. Это высокопроизводительный процесс, который легко осуществить по непрерывной схеме и автоматизировать, он экономичен и экологичен.

PROPERTIES OF GERMANIUM IN MACRO - AND NANOSTRUCTURES.

E.S. Karpenko, N.E. Kurdyumov, A.O. Khovanova

Scientific supervisor: G.V. Yerofeeva, professor, doctor of pedagogical sciences, corresponding member of RAE.

National Research Tomsk Polytechnic University,

Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050 E-

mail: esk37@tpu.ru

Annotation. This paper describes the macro- and nanostructure of germanium, presents a comparative characteristic of germanium in macro- and nanostructures, shows the forward lattice of germanium FCC and its reverse BCC, presents the Fermi surface, and describes the Brillouin zones. Significant changes in the transition to nanostructures (powder) are noted in the literature: an increase in resistivity, boiling point, hardness; decrease in crystallization temperature. The reasons for these changes are quantum dimensional effects. Nanoparticles have developed interfaces and a high curvature of free surfaces. Adsorption processes on such surfaces can have a strong effect on many of the physical properties of such objects. The technology for producing germanium nanopowder is described: mechanically, the dispersion of melts by a stream of liquid or gas, and the most used method now is to obtain metallic powders. Germanium powder is used as a dopant. It is widely used in electronics and electrical engineering as a semiconductor material for the manufacture of diodes and transistors. Such a nanopowder is obtained by dispersing melts by a stream of liquid or gas. This is a high-performance process that is easy to implement on a continuous basis and automate, it is economical and environmentally friendly.

В настоящее время большой интерес вызывает использование наноматериалов в научных исследованиях, а также в различных отраслях производства. Постоянная потребность

в создании улучшенных, новых материалов, не применяя при этом вредного для окружающей среды и дорогостоящего химического синтеза, дополнительно усиливают интерес к возможностям наноструктур. Подавляющее большинство улучшений характеристик материалов за последние пять лет, так или иначе, были связаны с использованием наноструктур. С их помощью увеличивается стойкость материалов к механическим, термическим и другим нагрузкам, долговечность, транспортабельность, изменяется показатель воспламеняемости.

Наноматериалы характеризуются несколькими основными чертами, делающих их вне конкуренции по сравнению с другими веществами, находящими практическое использование в деятельности человека.

Первый плюс – суперминиатюризация, позволяющая на единице площади разместить больше функциональных наноустройств. Это особенно ценно для нанoeлектроники или для достижения суперплотной магнитной записи информации до 10 Титрабит на 1 квадратный сантиметр.

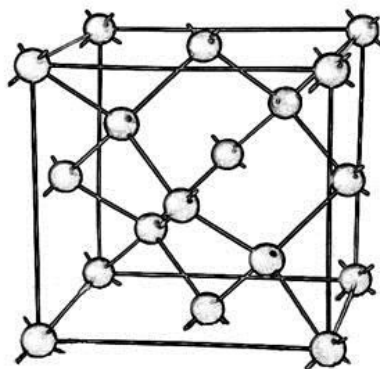
Во-вторых, наноматериалы обладают большой площадью поверхности, ускоряющей взаимодействие между ними и средой, в которую они помещены.

В - третьих, наноматериалы уникальны тем, что такое вещество находится в особом, "наноразмерном", состоянии.

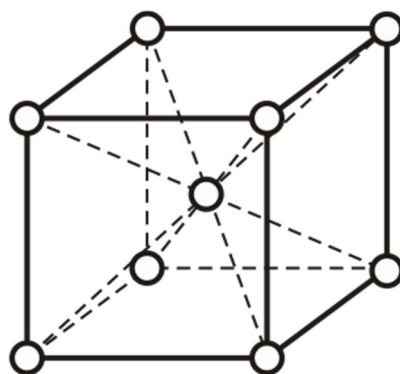
В данной работе будут исследованы различные свойства германия в макро- и наноструктурах.

Германий — химический элемент, типичный полупроводник серо-белого цвета с металлическим блеском. Его уникальные свойства, как полупроводника, позволили создать диоды, широко используемые в различных измерительных приборах и радиоприемниках. Обозначается символом Ge (*Germanium*), 14-й элемент 4 периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева (то есть, германий склонен образовывать 4 химических связи), с атомным номером 32. Германий прозрачен для инфракрасного излучения с длиной волны больше 2 мкм. По химическим свойствам Ge напоминает кремний. Германий довольно хрупок, он не поддается ни горячей ни холодной обработке давлением до температуры ниже 550 °С, если же температура становится выше, металл пластичен. Твердость металла по минералогической шкале составляет 6,0-6,5 (германий распиливается на пластины при помощи металлического или алмазного диска и абразива).

Германий имеет прямую гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку типа алмаза с базисом (0;0;0) и (1/4;1/4;1/4). Параметр такой решетки, $a = 5,660 \text{ \AA}$ и обратную объемно-центрированную кубическую (ОЦК) (Рис.1) [1].



а)



б)

Рис. 1. Структура кристалла германия.

а) прямая ГЦК решетка, б) обратная ОЦК решетка.

На рис. 2 представлена поверхность Ферми для германия. Поверхность Ферми для обратной ОЦК решетки германия аналогична поверхности Ферми для меди. Она представляет собой четкое представление о поведении электронов в металлах и позволяет объяснить основные свойства данного металла. Например, форма поверхности Ферми определяет такие свойства металлов, как блеск, ковкость, тепло- и электропроводность.

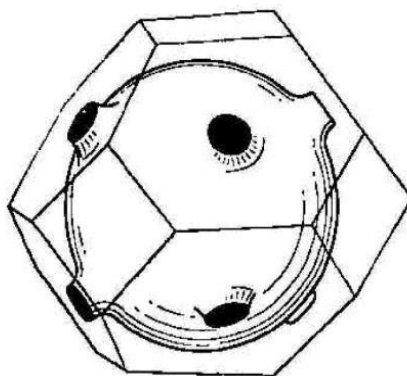


Рис. 2. Поверхность Ферми.

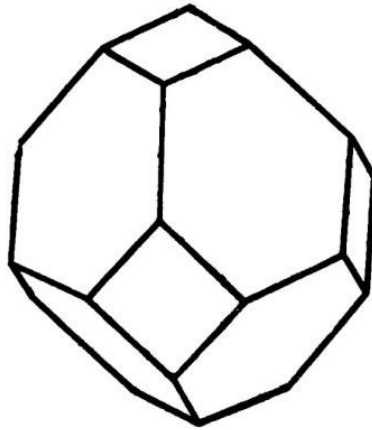


Рис.3. Зона Бриллюэна.

В первой зоне Бриллюэна германия имеется восемь минимумов энергии. Соответствующие поверхности равной энергии изображены на рис. 3 и имеют, как и в кремнии, форму эллипсоидов. Однако в отличие от кремния, эти восемь эллипсоидов рассечены пополам гранями зоны Бриллюэна (т.е. одна половина каждого эллипсоида принадлежит первой зоне Бриллюэна, а вторая половина – второй зоне Бриллюэна) [2].

На рис. 3 приведена первая зона Бриллюэна (она представляет собой ячейку Вигнера – Зейтца кристаллической решетки) для типичных полупроводников – германия. Вторая (следующая) зона Бриллюэна состоит из двух участков. Аналогично, определяются последующие зоны Бриллюэна. Каждая зона Бриллюэна содержит все возможные значения квазиимпульса. Все зоны Бриллюэна дают состояния: 24 физически эквивалентных состояниям первой зоны Бриллюэна, и всю зонную схему кристалла можно представить в пределах одной — приведенной зоны Бриллюэна. В приведенной зоне Бриллюэна используются преимущественно две верхние разрешенные зоны – валентная зона и зона проводимости, поскольку свободные носители заряда размещаются в этих зонах. Таким образом, зона Бриллюэна удобна для характеристики кристаллов, так как она отражает симметрию кристаллов и при этом позволяет получить все возможные для данного кристалла значения квазиимпульса.

В таблице 1 представлены свойства германия в макро- и наноструктурах.

Таблица 1. Сравнительная таблица свойств германия в макро- и наноструктурах.

Свойства	Макро	Нано	Размер, нм	Вид наноматериала
Температура плавления	937,5 °С	937,4 °С [3]	<10	порошок
Температура кипения	2700 °С	2830 °С [3]		
Плотность	5,33 г/см ³	5,32 г/см ³ [3]		
Температура кристаллизации	340 °С	320 °С		
Твердость по Моосу	6 НВ	6,25 НВ [5]		
Удельное сопротивление	46 Ом*м [4]	5,6 – 6,0 кОм*м		

Как следует из таблицы 1, существенные изменения при переходе к наноструктурам (порошок) отмечены в литературных источниках – увеличение удельного сопротивления (в 100 – 120 раз), небольшое увеличение температуры кипения (5%), уменьшение температуры кристаллизации (5 – 6%), увеличение твёрдости (4%). Длина волны де Бройля для полупроводников превышает 30 нм, поэтому за изменение свойств отвечают квантовые размерные эффекты. Для таких эффектов характерны изменения:

1. Возрастание удельного сопротивления, т.к. происходит уменьшение длины свободного пробега электронов из-за рассеяния на дефектах, примесях, фононах.
2. Наноматериалы имеют более высокие механические характеристики, увеличивается твердость металлов в нанодиапозоне.
3. Наночастицы обладают развитыми границами раздела и высокой кривизной свободных поверхностей. Адсорбционные процессы на таких поверхностях могут оказать сильное влияние на многие физические свойства таких объектов.

Технологии получения.

Порошки германия получают несколькими способами: механическим путем, диспергированием расплавов и центробежным методом.

- Механическим путем измельчают металлы, керамику, полимеры, оксиды, хрупкие материалы. Разновидностью механического измельчения является механосинтез, или

механическое легирование, когда в процессе измельчения происходит взаимодействие измельчаемых материалов с получением измельченного материала нового состава.

- Другой распространенный механический метод получения порошков наночастиц германия – диспергирование расплавов потоком жидкости или газа. Это высокопроизводительный процесс, который легко осуществить по непрерывной схеме и автоматизировать, он экономичен и экологичен.
- В настоящее время наиболее распространен центробежный метод получения металлических порошков. Расплав металла распыляется при помощи диска, вращающегося со скоростью более 20000 об/мин [6].

Применение германия.

Сплавы германия с некоторыми металлами, отличающиеся повышенной стойкостью к кислым агрессивным средам, используют в приборостроении, машиностроении и металлургии. Германий применяют в гамма-спектроскопии. Ее приборы позволяют, к примеру, изучить состав добавок в смешанных окислах катализаторов. Главное, не использовать германий при температуре близкой к абсолютному нулю. В таких условиях металл теряет способность передавать напряжение. Также германий применяют и в ювелирном деле (он придает твердость золоту).

Применение нанопорошка германия.

Одно из важнейших направлений нанотехнологии - это получение наноразмерных порошков (нанопорошков). Порошок германия применяется как легирующая добавка. Широко применим в радиоэлектронике и электротехнике как полупроводниковый материал для изготовления диодов и транзисторов. Также изготавливают линзы для ИК оптики, фотодиоды, фоторезисторы, дозиметры ядерных излучений, анализаторы рентгеновской спектроскопии, преобразователи энергии радиоактивного распада в электрическую и т.д. Германиевые диоды и триоды нашли широкое применение в радиоприемниках и телевизорах, счетно-решающих устройствах и в разнообразной измерительной аппаратуре. Применяются для выпрямления переменного тока и для других нелинейных преобразований электрических сигналов [7].

Список литературы.

1. Сосновский Г. Н., Бурба А. А. Германий: Учебное пособие для студентов металлургич. специальности. Иркутск: Иркут. политехн. ин-т, 1967. — 161 с.
2. О.Ю.Шевченко «Основы физики твердого тела». Учебное пособие. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2010. – 76с.
3. Германий (Ge) металл и германий порошок // Your Specialty Chemicals Resource URL: <https://www.reade.com/products/germanium-ge-metal-germanium-powder>
4. Удельные электрические сопротивления // Practical Science URL: <http://www.sci.aha.ru/ALL/b12.htm> (дата обращения: 19.09.2018).
5. Германий // Все материалы, необходимые для научных и производственных исследований и производства URL: <http://www.goodfellow.com/E/Germanium.html> (дата обращения: 19.09.2018).
6. Нанопорошки: получение и свойства // Студопедия URL: <https://studopedia.info/4-17378.html> (дата обращения: 20.10.2018).
7. Полупроводниковые Материалы Высокочистые Германиевые Нанопорошки // HONGWUNEMATERIAL URL: http://ru.hwnanomaterial.com/semiconductor-materialshigh-purity-germanium-nanopowders_p564.html (дата обращения: 15.10.2018).