



シリーズ「金属素描」

No. 39 ゲルマニウム (Germanium)

東北大学 竹田 修, 齊藤 雄太



元素名: Germanium, 原子番号: 32, 原子量: 72.64, 電子配置: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$, 密度: $5.32 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (298 K), 結晶構造: ダイヤモンド構造 (常圧), 正方晶 (高圧), 融点: 1232 K⁽¹⁾, 沸点: 3106 K⁽²⁾, 地殻存在量: $1.3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ⁽³⁾ 【写真】純ゲルマニウム粒

14族元素としては、本コーナーにおいて、原子番号14のシリコン(Si)⁽⁴⁾、原子番号50の錫(Sn)⁽⁵⁾、原子番号82の鉛(Pb)⁽⁶⁾を取り上げた。今回は、同じ14族元素、原子番号32のゲルマニウム(Ge)を取り上げる。

Geは、1886年、フライブルクで見つかったアルギロ鉱 (Argyrodite, $\text{GeS}_2 \cdot 4\text{Ag}_2\text{S}$) の中からドイツの化学者 Clemens Alexander Winkler (1838~1904) によって発見された。もともとは新鉱物の精密分析を依頼されたためであったが、全分析した際の各成分の和が100%にならないことから未知の物質の存在に気が付き、長い試行錯誤を経て新元素の発見に至った。この発見に先立ち、1871年、ロシアの化学者 Dmitriy Ivanovich Mendeleev (1834~1907) が、シリコンと錫の間にある未知元素を予言しており、エカケイ素と呼ばれていた。Mendeleev によって予言されたエカケイ素の性質とゲルマニウムの性質は見事に一致した。

金属 Ge は、硬く灰色がかった金属光沢の元素であるが、延性が無い。常圧ではダイヤモンド構造を有し、硬くて脆い。化学的にはシリコンに似た面が多く、物理的には半導体性を有する。また、金属 Ge は、波長 2~16 μm の赤外線をよく通す。

Ge は、地殻中の氧化物や硫化物中に広く薄く分布し、亜鉛鉱や石炭の中にはやや多い。Ge が濃縮したゲルマン鉱 (Germanite, $\text{Cu}_3(\text{Ge}, \text{Ga}, \text{Fe})\text{S}_4$) や、アルギロ鉱など、特別な Ge 鉱物もあるが、通常は亜鉛製錬の副産物として工業生産する。

金属 Ge の製造のためには、亜鉛鉱石の抽出残渣や加熱処理物を塩化焙焼し、揮発回収、Ge を濃縮する。カドミウムなどを除去したのち、 GeCl_4 を得て、精留を繰り返して高純度 GeCl_4 を得る。その後、高純度水で加水分解して GeO_2 を得る。 GeO_2 を 650°C で水素還元し、生成した金属を 1000°C で溶融する。その後、帯域溶融 (Zone melting) を繰り返して、超高純度 Ge を得る。

Ge の主な用途は触媒、光ファイバーのコア材、赤外線検知素子などである。PET (ポリエチレンテレフタレート) 樹脂の触媒として、 GeO_2 が国内で主に用いられている。また、四塩化ゲルマニウム GeCl_4 は、光ファイバーのコアの屈折率を高めるためにドーパ剤として利用されている。ま

た、純 Ge は光学バンドギャップが 0.67 eV (波長 1.85 μm) 程度の半導体であり、赤外線の検出に用いられる。

半導体としての Ge は、1947年にアメリカ・ベル研究所で初めて増幅作用を示したトランジスタの材料でもある⁽⁷⁾。1955年に当時の東京通信工業 (現: ソニー) が商品化したトランジスタラジオには Ge が用いられていた。一方で、酸化物である GeO_2 が水溶性であることなどから、Ge トランジスタの特性はばらつきが大きく、温度特性も悪かったため、同じ14族元素であるシリコンに取って代わられた。その後、シリコントランジスタは集積回路の主役として長年王座を守り続けてきたが、近年、微細化によるシリコントランジスタの動作速度の限界が顕在化してきており、電子・正孔どちらの移動度もより高い Ge が再注目されている⁽⁸⁾。

また Ge は、書き換え型の光ディスク (DVD-RAM や Blu-ray Disc) の記録層である Ge-Sb-Te 合金の構成元素であり、アモルファス相と結晶相の可逆的な相変化特性の発現に不可欠である⁽⁹⁾。さらに、熱電材料の分野で世界最高の性能指数を示す合金が最近発見されたが、それは GeTe を主成分とする材料であった⁽¹⁰⁾。このように、電子デバイスから、光、熱と様々な機能材料の中心的な元素として幅広い応用が期待されている。近年では、炭素の原子一層であるグラフェンと同様に、ゲルマニウムの二次元シートであるゲルマネンが実験的に合成されており、次世代の機能電子材料として注目を集めている⁽¹¹⁾。

文 献

- (1) 金属データブック改訂4版, 日本金属学会, 丸善, (2004).
- (2) 渡辺 正 監訳: 元素大百科事典, 朝倉書店, (2007).
- (3) R. L. Rundnick, S. Gao: "The Crust", Elsevier Ltd. (2004), 1-64.
- (4) 永井 崇: まてりあ, **63** (2024), 289.
- (5) 谷ノ内勇樹: まてりあ, **63** (2024), 603.
- (6) 太田洋文: まてりあ, **62** (2023), 575.
- (7) J. Bardeen and W. H. Brattain: Phys. Rev., **74** (1948), 230-231.
- (8) R. Pillarisetty: Nature., **479** (2011), 324-328.
- (9) M. Wuttig and N. Yamada: Nat. Mater., **6** (2007), 824-832.
- (10) M. Hong, et al., Adv. Mater., **30** (2018), 1705942.
- (11) E. Bianco, et al., ACS Nano., **7** (2013), 4414-4421.

次回! 金属なんでもランキング! No. 27 融解時のモル体積変化