

УДК 546,289:543,632.43/45

# АНАЛІЗ ГЕРМАНІЮ НА ВМІСТ ДОМІШКІВ КИСНЮ, ВОДНЮ, АЗОТУ

**Analyze of Germanium  
on Content of the Oxygen,  
Hydrogen, Nitrogen Admixture**

**М. Калинюк**, кандидат технічних наук,  
завідувач лабораторії,  
e-mail: Mykkal@ukr.net

**Р. Козін**, молодший науковий співробітник,  
Інститут електрозварювання ім. Є.О.Патона  
Національної академії наук України,  
e-mail: rvkozin@mail.ru

**M. Kalyniuk**, candidate of technical sciences,  
chef of the laboratory,  
e-mail: Mykkal@ukr.net

**R. Kozin**, junior research fellow,  
E.O.Paton electric welding institute National academy  
of sciences of Ukraine,  
e-mail: rvkozin@mail.ru

*Представлено літературний огляд методів визначення  
вмісту кисню, водню, азоту в германії.*

*Розроблено методики визначення вмісту кисню, водню,  
азоту в германії — температури дегазації й аналізу, маси аналітичних зразків, часу аналізу, конструкції графітового тигля тощо.*

*Literature review on methods of determination oxygen,  
hydrogen, nitrogen of content in germanium is given.*

*Methods of determination oxygen, hydrogen, nitrogen of  
content in germanium: temperatures of degasation and analysis,  
mass of analytical samples, time of analysis, design of carbon  
crucibles ets, — are prepared.*

**Ключові слова:** вміст кисню, водню, азоту в германії, методики визначення.

**Keywords:** oxygen, hydrogen, nitrogen of content germanium, methods of determination.

Германій використовують у різноманітних галузях науки та техніки [1—10]:

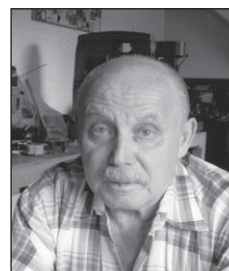
- ~ 35 % оптоволоконна оптика (ІЧ — детектори та лінзи);
- ~ 30 % тепловізійна оптика ( тепловізори, прилади нічного бачення );
- ~ 15 % радіо — та електротехніка;
- ~ 5 % металургія та приладобудування.

Германій застосовують у протипожежній (високочутливі теплові датчики), ювелірній та зубопротезній техніці (сплави Au — Ag — Ge), нанотехнологіях й ядерній енергетиці (детектори  $\gamma$ - випромінювання, високоомні опори,  $\gamma$  — спектрометри), радарних пристроях (тонкі плівки Ge та  $\text{GeO}_2$ ). У виробництві скла, що пропускає ІЧ — випромінювання, ширококутових об'єктивів фото — та кінокамер, мікроскопів використовують  $\text{GeO}_2$  [1—10].

Металевий германій отримують відновленням  $\text{GeO}_2$  до металу воднем за температури 600 °С. Зонним плавленням та методом Чохральського виробляють монокристалічний германій. До чистоти металевого германію пред'являють надзвичайно високі вимоги, які допускають наявність домішкових елементів не більше, ніж  $1 \times 10^{-5}$  % мас [1—5, 9].

Основні джерела забруднення металу газовими домішками — парогазова фаза та графітові деталі у плавильному просторі в процесі водневого відновлення германію [11—16]. Ступінь очищення парогазової суміші впливає на абсолютну величину концентрації кисню та водню, але не змінює картину розподілення цих домішків [6].

Розчинений (оптично активний) та розміщений у міжвузлах кисень у монокристалах германію є електронейтральним і викликає інфрачервону абсорбцію.



М. Калинюк



Р. Козін

Це може бути використано для визначення концентрації кисню. Утворення пар кисню та вуглецю в кристалах германію встановлено методом інфрачервоної абсорбції. Кисень у германії може бути присутній у виді молекул води [3].

На оптичні та електричні властивості германію значною мірою впливають домішки кисню, який активно взаємодіє з атомами основи, домішками та дефектами ґратки [7, 8]. Концентрація кисню в монокристалах германію перебуває на рівні ( $10^{10} \dots 10^{17}$ ) ат/см<sup>3</sup> [6, 17].

Монокристали германію з мінімальним вмістом дефектів та домішок мають колосальну перспективу у зв'язку з розвитком напівпровідникових нанотехнологій [14]. Параметри напівпровідникових приладів, виготовлених на основі монокристалів германію, а перш за все, детекторів іонізуючого випромінювання, значною мірою залежить від вмісту домішок кисню. У кращих  $\gamma$ -детекторах вміст кисню менший від  $10^{15}$  ат/см<sup>3</sup>. Сучасна технологія отримання монокристалів германію повинна забезпечувати низьку концентрацію кисню на рівні  $10^{15}$  ат/см<sup>3</sup> ( $\sim 0,001\%$  мас) [14].

Особливо чистий германій потрібен для виробництва радіаційно стійких фотоелектричних детекторів, де потрібні кристали з вмістом лінійних дефектів порядку  $100 \text{ см}^{-2}$  та концентрацією електричних активних домішок на рівні  $10^{15}$  ат/см<sup>3</sup> [14].

Автори робіт [1—6] не виявили впливу домішок водню, азоту, вуглецю на будь-які властивості германію.

У роботах [18—20] наведено діаграми стану системи Ge — O.

Шляхом вимірювання абсорбції інфрачервоних спектрів визначено розчинність кисню в германії (таблиця 1) [3]:

У германії може розчинятися приблизно  $1 \times 10^{-4}\%$  мас кисню та водню, а після зонної перекристалізації їхня присутність виявляється не завжди [5].

Взаємодія германію з воднем представляє великий інтерес, оскільки германій отримують водневим відновленням GeO<sub>2</sub>. Водень є робочим середовищем в отриманні чистого монокристалічного германію. Останній може утримувати водень у твердому стані за звичайних температур. Волога атмосфера впливає на електричні характеристики германієвих кристалів і особливо на їхню стабільність [1].

Таблиця 1. Table 1.

T, °C	940	900	800	750	700	650
Розчинність кисню, 10 <sup>-3</sup> % ат	6,7	4,0	1,4	0,75	0,34	0,18

У роботах [1—3, 18—20, 40] наведено інформацію стосовно взаємодії германію та водню. Але вона достатньо суперечлива. Розчинність водню в розплавленому германії в інтервалі (1500...1700) °C підпорядковується закону Сівертса та описується формулою [40]:  $\text{Lg } x = 0,5 \text{ lg } p - 2,97 - 750 / t$ ,

де  $x$  — концентрація водню в германії, % ат,  $p$  — тиск, Па,  $t$  — температура, К.

У роботі [37] не наведено ніякої інформації щодо методики аналізу кремнію на вміст водню. Взагалі, в літературі наведено суперечливу інформацію стосовно вмісту водню в германії [1—3, 9, 21, 25, 26, 37]. Концентрація водню в германії перебуває на рівні  $10^{-4}\%$  мас та нижче [17]. У роботі [1] вміст водню у зразках германію визначали методом вакуум — плавлення за температури 1640 °C в олов'яній ванні.

У зразках полікристалічного германію, отриманих відновленням GeO<sub>2</sub> воднем у графітовому тиглі, вміст водню дорівнює 0,00015 % мас [1]. За багаторазового повторного переплавлення у вакуумі вміст водню в германії зменшується до  $\sim 0,00001\%$  мас. Після кристалізації монокристалічного германію в атмосфері водню в металі може бути до  $\sim 0,0019\%$  мас [1]. Разом із тим, автор [1] стверджує, що в чистому полікристалічному германії методом вакуум — плавлення визначено вміст водню 0,00033 % мас [1].

Водень у кристалах германію може міститися у виді H<sub>2</sub>O, а розчинність водню в германії за температури 800 °C менша ніж  $2 \times 10^{-6}\%$  ат або  $1,5 \times 10^{-7}\%$  ат [3].

Інформації щодо дифузійної рухливості атомів водню в германії небагато, та вона відрізняється великою суперечливістю. Водень дифундує в германії в атомарному стані [2].

Діаграми стану системи Ge — N не побудовано. Існує нітрид германію Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. За нагрівання до 900 °C й атмосферного тиску 1 атм цей нітрид розкладається на елементи [18, 19]. За нагрівання до температури германію в N<sub>2</sub> або NH<sub>3</sub> (700...750) °C утворюється Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [3]. За нагрівання германію в азоті до температури (800...950) °C утворюється Ge<sub>3</sub>N<sub>2</sub> [18]. У монокристалах германію не виявлено вмісту азоту [3].

У роботі [3] наведено діаграму стану системи Ge — C. Твердих сполук германію з вуглецем не виявлено, але існують газоподібні з'єднання. Вміст вуглецю в германії оцінюють від  $7 \times 10^{-4}$  до  $7 \times 10^{-2}\%$  ат. Розчинність вуглецю в германії досягає суттєвих значень за температур, близьких до  $T_{\text{кип}}$ , а поблизу  $T_{\text{пл}}$  її оцінюють у 0,23 % ат [3].

Існує декілька методів визначення вмісту кисню, водню, азоту в германії:

- кисень — мас — спектрометрія [11, 21, 22];
- метод відновлювального плавлення металу, що аналізують, у графітовому тиглі у вакуумі (метод вакуум — плавлення) [1—3, 15, 21, 23—25];
- метод інфрачервоної абсорбції [10, 13, 15, 16, 23, 25, 27—32];
- метод активації іонами He<sup>3</sup> [3, 6, 11, 17, 22, 33, 34],  $\alpha$  — частинками [36], прискореними протонами [11];
- азот — фотометричний метод (К'ельдаля) [9];
- водень — метод плавлення або нагрівання у вакуумі [1 — 3, 21, 25];
- метод плавлення або нагрівання у потоці газу — носія [26, 37];
- спектральний метод [1, 9, 21];
- метод спалювання у потоці кисню [9, 21];
- резонанс ядерної реакції [35].

На сьогодні методи вакуум — плавлення та нагрівання практично не застосовують. Германій і кремній аналізують на вміст домішок кисню методами активації й інфрачервоної абсорбції. Але ці методи не є експресними. Метод активації потребує суворих заходів з радіаційної безпеки.

У роботі [26] наведено методику визначення вмісту кисню в кремнії та порівняння методів інфрачервоної абсорбції й відновлювального плавлення у графітовому тиглі в потоці газу — носія (гелію). Методом інфрачервоної абсорбції можна визначати тільки оптично активний (розчинений в основі германію чи кремнію) кисень. Останній, пов'язаний з германієм чи кремнієм в оксиди, цим методом визначити не можна. Методом відновлювального плавлення у потоці газу — носія (гелію) можна визначати вміст кисню як розчиненого, так і пов'язаного в оксид. Перевага цього методу ще й в експресності [26].

Зважаючи на викладене вище, було поставлено завдання розробити методику аналізу германію на вміст водню, азоту, кисню (розчиненого та пов'язаного), усунувши вплив поверхні зразка германію.

У нашій роботі використано прилади TC436 (кисень, азот), RO316 (кисень), TN114 (азот), RH402 (водень). Ці прилади докладно описано (фото, схеми, принципи роботи) у [26, 38].

На аналізаторах RO316 та TN114 проведено експерименти з визначення взаємодії германію з графітовим тиглем та рідкометалевими ваннами (нікель, мідь, олово), оптимальної конструкції тигля, мас аналітичних зразків. Встановлено, що германій не взаємодіє з графітовим тиглем та газоподібним азотом (за наших умов аналізу). Випробувані різні

Таблиця 2. Table 2.

Вміст елементів у монокристалі германію, % мас.х 10 <sup>-4</sup>					
Ag, Be, Cd, Co, Ga, Hf, Hg, In, Li, Mn, Nb, P, Pd, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, V, W	As, B, Ba, Bi, Cr, Cu, K, Mg, Mo, Na, Ni, Zn, Zr	Al	Ca	Fe	S
Менший від 0,1	0,1	0,5	0,6	0,7	0,3

варіанти уведення аналітичного зразка в об'єм печі (шлюз, тигель) тощо. Маса аналітичних зразків були в діапазоні (0,3 ... 0,6) г.

На приладі TC436 визначено основні параметри аналізу (температури, час аналізу та дегазації тигля).

У нашій роботі використано монокристалічний германій (табл. 2), гелій та азот чистотою  $\geq 99,998$  % об. Ці гази додатково очищали [26, 40]. Хімічний склад германію визначено методом оптичної емісійної спектроскопії з індуктивно пов'язаною плазмою на аналізаторі ICP-OES Icap 6500 DUO фірми Thermo Fisher.

Аналітичні зразки германію виготовляли відколюванням їх від зливка та відбиранням шматочків германію із середини, тобто таких, які не були на поверхні зливка й не могли бути окисленими. У такий спосіб із процедури пробопідготування ми виключили травлення, промивання у різних розчинах, сушіння. Час зберігання готових зразків до аналізу не перевищував однієї години.

Із точки зору аналізування германію на вміст домішок кисню, водню, азоту метал не реагує з вуглецем та газоподібним азотом. Це встановлено нами експериментально на приладах RO316, TN114, RH402, TC436.

Зразки германію після визначення в них вмісту кисню аналізували на вміст азоту на приладі TN114, де газ-носій — гелій. Вміст азоту в германії був на рівні холостої поправки, тобто аналізу без зразка — 0,00005 % мас. Зразки германію після аналізу випадали із тигля у виді кульок. Маса зразків до та після аналізів були однакові.

Результати аналізів германію на вміст кисню та азоту на приладах RO316 та TN114 із використанням рідких Ni, Ni — Sn, Cu, Sn та без рідкометалевих ванн практично не відрізняються. Експерименти на приладі TC436 проводили без використання ванн із рідкого металу.

Для забезпечення правильності результатів аналізів прилади TC436, RO316, TN114, RH402 було прокалібровано:

1.3а температурою нагрівання тигля. Калібрування проводили за температур плавлення чистих металів (Pb, Al, Ge, Cu, Ag, Pt, V, Nb, Mo, Ta), які

Таблиця 3. Table 3.

№	Стандарт	Країна Фірма	Матеріал стандарту	Вміст, % мас · 10 <sup>4</sup>		
				кисень	азот	Водень
1	CRM CA01a ГСЗУ №3-114	Україна УНДІ спецсталь	Вуглецева сталь	3,5 ± 0,4	29 ± 2	—
2	№ 502- 197 lot j 0375-20	США LECO		29 ± 3	—	—
3	№ 502 — 255 lot 1000-2			450 ± 9	6 ± 2	—
4	№ 502 — 193 lot j 0361-2			—	19 ± 4	—
5	CRM CA08 ГСЗУ №3-235-2014	Україна УкрНДІ		Нержавіюча сталь	152 ± 3	34 ± 2
6	CRM CA011 ГСЗУ №3-237-2014(1)	спецсталь	—		74 ± 4	1,1 ± 0,2

Таблиця 4. Table 4.

Sample preparation включ.		Sample preparation вимкн.		Режим Ramp		Умови аналізу			
% мас. · 10 <sup>4</sup>						тан. С	графіт. тигель	газ-носії	ванна
кисень	азот	кисень	азот	кисень	азот				
1,4 ± 0,3	0,6 ± 0,3	1,5 ± 0,2	0,5 ± 0,2	1,6 ± 0,3	0,5 ± 0,2	950	подвійний	гелій	без ванни
3,6 ± 1,4	0,6 ± 0,2	3,5 ± 1,0	0,6 ± 0,2	3,7 ± 0,8	0,5 ± 0,1	2000			

під час плавлення не взаємодіють або слабо реагують з тиглем та газом — носієм [26, 38].

2. За стандартними зразками (еталонами) з відомими концентраціями кисню, водню, азоту. Еталонів германію на вміст домішок кисню, водню, азоту не існує (таблиця 3).

Основні експерименти проводили на приладі TC436 у подвійних тиглях [26] шляхом поступового нарощування температури аналітичного зразка германію від 750 до 2000 °C із кроком ~ 20 °C/c (режим Ramp). За час аналізу (~ 100 с) зафіксовано два піки видалення кисню (монооксид вуглецю) — перший за температури ~ (940...970) °C із ~ 15 с по ~ 30 с; другий пік — за температури від 1800 до 1900 °C із ~ 60 с по ~ 80 с та один пік видалення азоту за температури ~ (940...970) °C із ~ 15 с по ~ 30 с.

Азот виділяється з германію одночасно з першим піком кисню за однієї температури, близької до T<sub>пл.</sub> германію [41].

За аналогією з кремнієм [26] перший пік кисню — це видалення розчиненого у матриці германію (оптично активного) кисню, а другий —

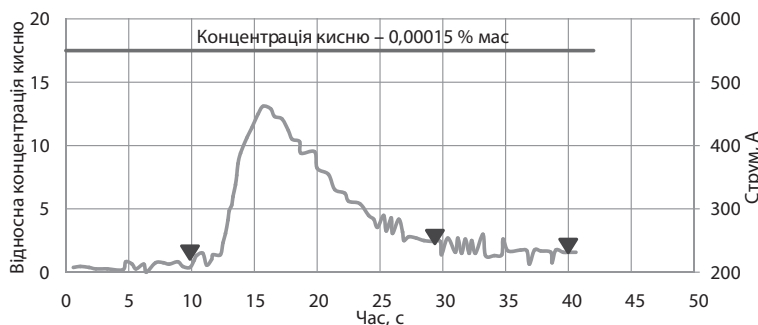


Рис. 1. Визначення вмісту розчиненого (оптично активного) кисню в монокристалічному германії (tan = 950 °C)

Fig. 1. Determination of the content of dissolved (optically active) oxygen in monocrystalline germanium (tan = 950 °C)

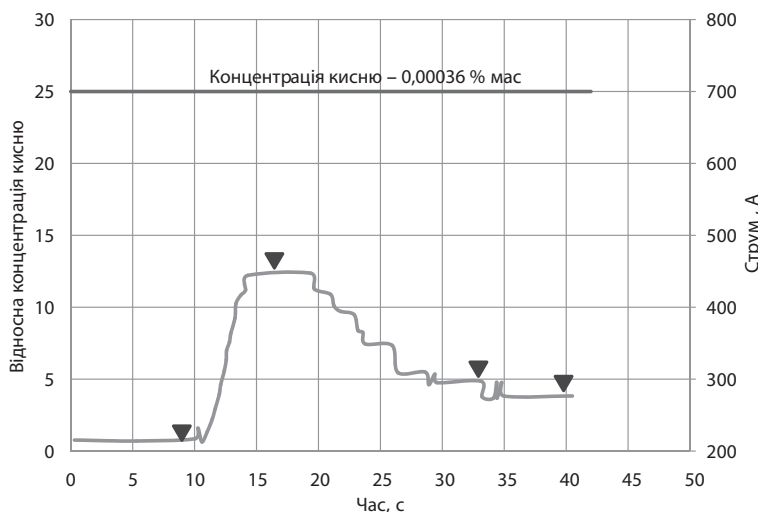


Рис. 2. Визначення загального вмісту кисню в монокристалічному германії (tan = 2000 °C)

Fig. 2. Determination of the total oxygen content in monocrystalline germanium (tan = 2000 °C)



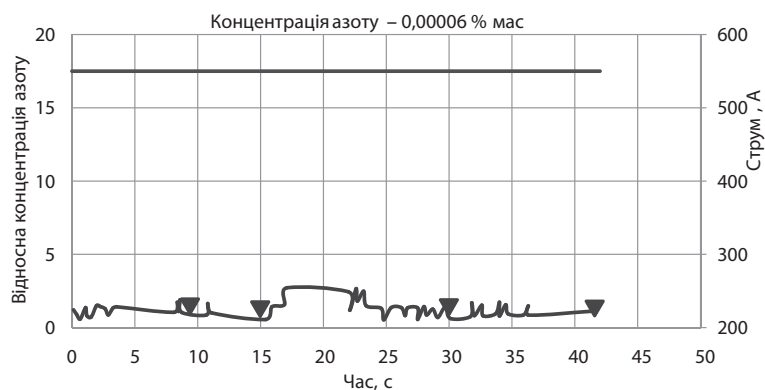


Рис. 3. Визначення вмісту азоту в монокристалічному германії ( $\tan = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Fig. 3. Determination of nitrogen content in monocrystalline germanium ( $\tan = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

це видалення кисню, пов'язаного в діоксид германію ( $\text{GeO}_2$ ).

На рис. 1, 2, 3 представлено кінетичні залежності видалення кисню та азоту з германію.

На TC436 проведено експерименти з попереднім підготуванням аналітичних зразків германію (нагрівання зразка у тиглі до аналізу за температури  $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом  $\sim 20\text{ с}$ ) (режим *Sample preparation*) та без цієї процедури. У таблиці 4 наведено середні результати аналізів германію на вміст кисню й азоту (5...10 паралельних визначень).

Із таблиці 4 видно, що вміст кисню, як розчиненого, так і пов'язаного в оксид, однаковий, незалежно від вибраного режиму аналізу. Тобто, наше пробопідготування — відбирання неокислених аналітичних зразків із середини зливка правильне. За реальних умов вироблення монокристалічного германію необхідно відбирати зразки на аналіз не із середини зливка, а з поверхні з подаль-

шим використанням режиму «*sample preparation*», щоби не псувати зливок монокристалічного германію.

Вміст азоту в германії перебуває на рівні контрольного дослідження — аналізу без зразка германію. Вміст кисню дорівнює  $\sim 0,00001\text{ } \%$  мас, а азоту —  $0,00005\text{ } \%$  мас.

Методику визначення вмісту водню в германії ми розробляли на приладі RH402 [38]. Було протестовано рідкометалеві ванни з Ni, Sn, Cu за температур 950 та  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Найкращі результати отримано без використання ванн за темпе-

ратури  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  у діапазоні мас аналітичних зразків (0,3...0,6) г. Не виявлено залежності результатів аналізів від мас зразків. Середній результат із 19 паралельних визначень вмісту водню в германії ( $0,000121 \pm 0,000014$ )  $\%$  мас.

#### ВИСНОВКИ

1. Поступове нагрівання зразка германію у графітовому тиглі в потоці гелію засвідчило, що кисень (монооксид вуглецю) виділяється в газову фазу у виді двох піків:


перший — за температури  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  — кисень, розчинений (оптично активний) у матриці германію;  
другий — за температури  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  — кисень, пов'язаний у діоксид германію;

2. Розроблено методики визначення вмісту кисню, водню, азоту в германії.

3. Показано, що азот та вуглець не взаємодіють з германієм.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ / REFERENCES

1. Н.А. Галактионова. Водород в металлах. М., Metallurgy (N.A. Galaktionova. Hydrogen in metals. M., Metallurgy), — 1967. — 304 с/р.
2. П.В. Гельд, Р.А. Рябов. Водород в металлах и сплавах. М., Metallurgy (P.V. Geld, R.A. Rabov, Hydrogen in metals and alloys, M. Metallurgy), — 1974. — 272 с/р.
3. Е. Фромм, Е. Гебхардт. Газы и углерод в металлах. М., Metallurgy (E. Fromm, E. Gebhardt. Gases and carbon in metals. M., Metallurgy), — 1980. — 712 с/р.
4. Физико-химические исследования по металлургии редких металлов. Ред. Л.Г. Березкина. М., Издат.иностр. литературы (Physic — chemical investigations on metallurgy of the rare metals. Red. L.F. Berezkin. M., Publishing Foreign literature), — 1963. — 152 с/р.
5. В.Н. Вигдорович. Очистка металлов и полупроводников кристаллизацией. М., Metallurgy (V.N. Vigdorovich. Cleaning of metals and semiconductors by crystallizations. M., Metallurgy), — 1969. — 296 с/р.
6. Новые направления в области определения газов в металлах. Ред. Л.Л. Кунина. М., ГЕОХИ (New directions in determination gases in metals. Red. L.L. Kunin. M., GEOHI), — 1983. — 159 с/р.
7. Б.Р. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М., Высшая школа (B.R. Ormont. Introduction in physica lchemistry and krystallochemistry of the semiconductors. M., High school). — 1982. — 215 с/р.
8. П.И. Баранский, В.П. Ключев, И.В. Потыкевич. Полупроводниковая электроника. Свойства материалов. Справочник, Киев, Наукова думка (P.I. Baransky, V.P. Klochev, I.V. Hotykevich, Semiconductor electronic. Quality of the materials. Reference boor, Kyiv, Naukova dumka), — 1975. — 704 с/р.
9. В.А. Назаренко. Аналитическая химия германия. М., Наука (V.A. Nazarenko, Analytical chemisery of germanium, M., Nauka), — 1973. — 264 с/р.
10. Т.В. Кирьянова, А.Н. Рябец, Д.И. Левинзон. Свойства кислородсодержащего германия, легированного редкоземельными элементами. Складні системи і процеси (T.V. Kurjanova, A.N. Rabets, D.I. Levinzon. Properties of the germanium, containing of oxygen and alloying by rareland elements. Compound systems and processes), — 2003. — № 2. — С/Р 12—17.
11. Г.И. Александрова, Г.И. Шманенкова, В.И. Чув. Применение пучков ускоренных протонов и ионов гелия-3 для исследования поведения кислорода, углерода и азота в веществах высокой степени чистоты, Первое всесоюзное совещание

- по ядерно-физическим методам анализа на заряженных частицах, 24 — 26 окт. 1978. Тезисы докладов, Ташкент, ФАН (G.I. Alecsandrova, G.I. Shmanenkova, V.I. Chyev. Application of pencil of the rapid protons and ions He 3 for investigation of behavior oxygen, carbon and nitrogen in substances of high degree purity. First All-Union conference on nuclear- physical methods of analysis on loading particles theses of the reports, Tashkent, FAN), — 1978. — С/Р. 45.
12. C. Windsor, A. Steinbach, A. Lockwood, R.J. Mooney. Optical RDO Methods for Dissolved Oxygen Measurements Outperform Traditional Methods. In — Situ Inc., Rev. 3, Sept. 2012.
  13. M. Hoch, H.L. Johnston. The Germanium — Oxygen System. The Ohio State University, Technical Report 280 — 13, February 16, 1953, 1—6.
  14. О.И. Подкопаев, Т.В. Кулаковская, А.Ф. Шиманский, А.М. Погодаев, М.Н. Васильева. Растворение кислорода в германии в процессе выращивания монокристаллов. Журнал Сибирского федерального университета техники и технологий (O.I. Podkopaev, T.V. Kulakovskaja, A.F. Shymanski, A.V. Pogodaev, M.N. Vasileva. Dissolution of oxygen in germanium in the process of crystals growth. Journal of the Siberian federal university of engineering and technologies). — 2012. — т/в. 6. — № 5. — С/Р. 631—637.
  15. W. Kaiser, C.D. Thurmond. Solubility of Oxygen in Germanium. Journ. Appl. Phys. — 1961, 32, P. 115—118.
  16. J. Sheldon, J. Cytron. Characterization of «opticalgrade» Germanium. Frankford Arsenal Philadelphia, Pennsylvania, — 1974, March, P. 1—15.
  17. Г.И. Александрова, А.М. Демидов, Г.А. Котельников, Г.П. Плешакова, Г.В. Сухов, Д.Я. Чопоров, Г.И. Шманенкова. Определение содержания кислорода в германии при активации ионами гелия-3. Методы определения и исследования состояния газов в металлах. М., Наука (G.I. Alecsandrova, A.N. Demidov, G.A. Kotelnikov, G.P. Pleshacova, G.V. Suhov, D.Y. Choporov, G.I. Shmanenkova. Determination of oxygen content by activation ions He3. Methods of the Determination and investigation gases in metals. М., Nauka), — 1968. — С/Р 102—108.
  18. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов (в двух томах). М., Металлургия (M. Hansen, K. Anderko. Constitution of Binary Alloys (in two volumes). М., Metallurgia), — 1962.
  19. Н.П. Лякишев, О.А. Банных, Л.Л. Рыхлин. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в трех томах, М., Машиностроение (N.P. Lakishev, O.A. Bannyh, L.L. Ryhlin. Diagrams of condition of the binary metallic systems. М., Mashynostroenie), — 1996, т/в.1 — 992 с/р.
  20. ASM International Binary Alloys Phase Diagrams. Second Edition, 1996.
  21. А.М. Вассерман, Л.Л. Кунин, Ю.Н. Суевой. Определение газов в металлах. М., Наука (A.M. Vasserman, L.L. Kunin, Y.N. Surovoj. Determination gases in metals. М., Nauka), — 1976, — 344 с/р.
  22. В.К. Карандашев, Л.Б. Безруков, В.Н. Корноухов, С.В. Носенко, Г.Г. Главин, С.В. Овчинников. Анализ образцов германия и диоксида германия методами масспектрометрии и атомной эмиссии. Журнал аналит. хим. (V.K. Karandashev, L.B. Bezrukov, V.N. Kornouhov, S.V. Nosenko, G.G. Glavin, S.V. Ovchinnikov. Analysis of germanium samples and germanium dioxid by methods of mass — spectrometry and atomic emission, Journ. Analyt. Chem.). — 2009. — т/в. 64, № 3. — С/Р. 274—282.
  23. ГОСТ 22720.0-77. Редкие металлы и сплавы на их основе. Общие требования к методам определения O, H, C, N (GOST 22720.0-72. Rare metals and alloys on them base. General demands to methods of the determination O, H, C, N).
  24. ГОСТ 22720.1-77. Редкие металлы и сплавы на их основе. Методы определения кислорода. 22720.2-77 — кислород, 22720.3-77 — углерод, 22720.4-77 — азот (GOST 22720-77. Rare metals and alloys on them base. Methods of determination oxygen. 22720.2-77 — oxygen, 22720.3-77 — carbon, 22720.4-77 — nitrogen).
  25. J. Millett, L.S. Wood, G. Bew. Oxygen in Germanium by Vacuum Fusion and Infrared Absorption. Brit Journ. Appl.Phys. — 1965, 16, 1593—1594.
  26. М.М. Калинюк. Визначення вмісту кисню у кремнії. Метрологія та прилади (M.M. Kalyniuk. Determination of oxygen in silicium. Metrology and instruments), — 2013. — № 6. — С/Р 58—66.
  27. ГОСТ 1615-80. Германий монокристаллический. Технические условия (GOST 16153-80. Germanium monocrystalic. Technical conditions).
  28. W.R. Thurber. Determination of Oxygen Concentration in Silicon and Germanium by Infrared Absorption Techical Note 529. National Bureau of Standards, may 1970.
  29. Standard ASTM F120 — 70T. Recommended Practicies for Infrared Absorption Analysis of Impurities in Single Cristal Semiconductor Materials.
  30. Standard ASTM F121 — 70T. Method of Test for Interstitial Atomic Oxygen Content of Silicon by Infrared Absorption.
  31. Standard ASTM F122 — 70T. Method of Test for Interstitial Atomic Oxygen Content of Germanium by Infrared Absorption.
  32. W. Kaiser, P.H. Keck, C.F. Lange, Infrared Absorption and Oxygen Content in Silicon and Germanium. Physical Rev., 1956, 101, 1264—1268.
  33. Г.И. Александрова, А.М. Демидов, Г.И. Шманенкова. Определение содержания кислорода в германии и кремнии путем активации их ионами гелия-3. Журнал атомной энергии (G.I. Aleksandrova, A.M. Demidov, G.I. Shmanenkova. Determination of oxygen content in germanium and silicium by activation He3. Journal atomic energy), — 1967. — т/в.23. — № 2, С/Р. 106.
  34. Г.И. Александрова, Л.А. Гончаров, М.А. Ильин, Е.П. Рашевская, П.А. Леонов, А.М. Хорват. Определение кислорода в германии. Заводск. лаборатория (G.I. Alecsandrova, L.A. Goncharov, M.A. Iljin, E.P. Rashevskaja, P.A. Leonov, A.M. Horvat. Determination oxygen in germanium. Zavodsk. labor.), — 1976, 42, № 9, 1079—1081.
  35. Fang — Qing Zhang, Guang — Hoa Chan. Study of the hydrogen contents and profiles in  $\alpha$  — Ge: H films by nuclear resonant reaction analysis. Phys. Status solidi, 1989, 154, № 1, 39—42.
  36. C. Vandecasteele, J. Hoste. The determination of oxygen in germanium by alpha — particle activation analysis. Anal. chim. acta, 1975, 78, № 1, 121—127.
  37. Е.Л. Жавжаров, Т.В. Критская, В.М. Матюшин, Ю.М. Чащинов. Некоторые особенности поведения водорода в кристаллическом кремнии. Металлургия. Наукові праці Запорізької державної інженерної академії (E.L. Zhavzharov, T.V. Kritskaja, V.N. Matushin, Y.M. Chashchinov. Certain Peculiarity of hydrogen behaviour in crystall silicium. Metallurgia. Scientific works of Zaporozhski state eng. Academy). — 2013. — № 2 (30). — С/Р. 137—145.
  38. М.М. Калинюк. Визначення вмісту «поверхневого» та «об'ємного» водню в алюмінії та сплавах на його основі. Метрологія та прилади (M.M. Kalyniuk. Determination of «surface» and «volumetric» hydrogen content in aluminium and aluminium bases alloys. Metrology and instruments), — 2014. — № 6. — С/Р. 61—69.
  39. ГОСТ 16153-80. Германий монокристаллический. Технические условия (GOST 16153-80. Germanium monocrystalic. Technical conditions).
  40. H. Hagen, A. Sieverts. Germanium, Indium, Niob, Titan und Wasserstoff, Z. anorg. und allem. chem., 1930, 185, 225—238.
  41. Термические константы веществ. Выпуск 4. Часть первая. Таблицы принятых значений. Справочник. АН СССР. М. (Thermal constants of the substances. Issue 4. Part first. Tables accepted senses. Reference book. AN SSSR. М.), — 1970, 413 с/р. 

Отримано / received: 17.07.2018.

Стаття рекомендована до публікації д.т.н. О.Д. Сміяном (Україна).

D. Sc. (Techn.) O.D. Smiyan, Ukraine, recommended this article to be published.