

## ХИМИЧЕСКИЙ, ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ И ФОТОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ДИГЕРМАНА

© Г. М. Мочалов<sup>1</sup>, С. С. Суворов<sup>2</sup>, Н. В. Карпова<sup>1</sup>, А. В. Барышева<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева,  
603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24

<sup>2</sup> ООО «Фирма «ХОРСТ»,  
17545, г. Москва, ул. Подольских Курсантов, д. 3, стр. 2

\* E-mail: Alex.barysheva@yandex.ru

Поступила в Редакцию 18 марта 2020 г.

После доработки 20 мая 2020 г.

Принята к публикации 23 июля 2020 г.

*Экспериментально исследованы фотохимический, химический и плазмохимический способы синтеза дигермана. Показано, что наиболее перспективным является плазмохимический метод, осуществленный в коронном разряде. Экспериментально получены кинетические кривые реакции синтеза дигермана в коронном разряде и рассчитана энергия активации. Установлено, что отведение дигермана из зоны реакции, реализованное с помощью проточного реактора с парциальной конденсацией дигермана на первом этапе и германа на втором, позволяет увеличить выход дигермана до 96%.*

Ключевые слова: гетероструктуры; герман; дигерман; поликонденсация; фотохимия; плазмохимия

DOI: 10.31857/S0044461820110080

Производители многослойных полупроводниковых структур проявляют возрастающий интерес к дигерману, который может потеснить традиционный герман в процессе химического осаждения из газовой фазы. Речь идет в основном о гетероструктурах Si–Ge, применяющихся в полупроводниковых приборах (инжекционных лазерах, транзисторах, туннельных диодах и т. д.) [1]. Однако при использовании германа невозможно сформировать гетероструктуры с резкой границей легированных областей из-за сравнительно высокой температуры его разложения, поскольку осаждение германия из германа в процессах химического осаждения из газовой фазы ведут при температуре не менее 350°C [2]. Для снижения температуры осаждения до 275°C [2] используют гомолог германа — дигерман (Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), который имеет более низкую температуру разложения (менее 200°C) [3]. Это позволяет уменьшить нежелательную взаимную

диффузию и автолегирование слоев, что дает возможность изготовить гетероструктуры с более резкими границами переходов и меньшим эффективным размером элементов [4–6].

Способов получения соединений германия с водородом достаточно много, однако не все они нашли практическое применение в силу низкой технологичности процесса и малого выхода продукта. Например, ацидолиз германидов щелочноземельных металлов позволяет получить смесь германов с выходом менее 20%.\* Несмотря на то что содержание дигермана в смеси германов достигает 30 мол%, этот способ не может считаться перспективным из-за малого выхода германов. Если проводить ацидолиз в жидком амми-

\* Руководство по неорганическому синтезу. В 6 кн. / Под ред. Г. Брауэра / Пер. с нем. под ред. Б. С. Захаровой. Кн. 3. М.: Мир, 1985. С. 392, 793.

аке, выход германов увеличивается до 60–70%, но содержание дигермана в смеси германов становится менее 10 мол%. Восстановление тетрахлорида германия пожаро- и взрывоопасным раствором аланата лития позволяет получить смесь германов с выходом не более 40%, причем содержание дигермана в смеси германов составляет 2–3 мол%. Этот способ нашел применение в качестве лабораторного метода синтеза дейтерогермана.

Наиболее перспективным оказалось восстановление диоксида или тетрахлорида германия борогидридом натрия [7, 8] и электрохимическое восстановление германата калия в щелочном растворе [9].

Достаточно большая производительность (более 20 г·ч<sup>-1</sup>) по герману была достигнута при восстановлении тетрахлорида германия борогидридом натрия на установке, включающей проточный реактор с перемешивающим устройством для лучшего контакта между веществами. Выход германа составил 70%. Герман, полученный этим методом, содержал примесь дигермана не более 4 мол%. Концентрацию дигермана в этом способе можно повысить до 6 мол%, если изменить отношение Ge(IV):BH<sub>4</sub><sup>-</sup> с 3 до 1.5, но выход германов при этом понизится до 40–50%.

В работах [9, 10] герман получали путем электролиза водно-щелочного раствора, содержащего диоксид германия. Полученный в результате синтеза герман выделяли из газовой смеси с водородом путем конденсации при температуре жидкого азота. Для очистки германа применяли дистилляционные или мембранные методы. Герман, полученный электрохимическим методом, также содержал 2–3 мол% дигермана. Поэтому этот метод можно рассматривать в качестве способа совместного синтеза германа и дигермана.

Во всех приведенных методах синтеза дигерман фигурирует в качестве примеси к основному продукту — герману, и концентрация дигермана не превышает 6 мол%.

В литературе [11–13] встречается информация, касающаяся синтеза дигермана из германа. Основным источником информации, который посвящен синтезу дигермана из германа в электрическом разряде, является публикация [13]. В статье описано воздействие барьерного разряда, осуществленного в стандартном озонаторе при давлении до 520 мбар. Процесс осуществляли в замкнутой системе с рециркулирующей германо-водородной смеси с помощью насоса и выведением компонентов, конденсирующихся при –78°C в низкотемпературных ловушках. При этом за 5.5 ч в реакторе разложили 88.4% германа и получили

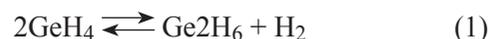
дигерман с выходом 39, тригерман с выходом 31.8 и тетрагерман с выходом 12%. В результате получен конденсат полигерманов следующего состава (мас%): дигерман — 47, тригерман — 38, тетрагерман — 15. Опубликованная методика не представляет интереса для получения дигермана, поскольку более 50% германа расходуется на синтез побочных продуктов.

Цель исследования — разработка технологического способа синтеза дигермана из германа с минимальными потерями на образование побочных германий-содержащих соединений.

### Экспериментальная часть

Материалы: герман (99.9999%, CAS: 7782-65-2, ООО Фирма ХОРСТ), тетрахлорид олова (ч., CAS: 7646-78-8, АО Вектон), гидроксид калия (ч.д.а., CAS: 1310-58-3, ООО Нефтегазхимкомплект), диметоксиэтан (ч., CAS: 110-71-4, ООО Вектон).

Изменение стандартного термодинамического потенциала  $\Delta G_R$  и константа равновесия  $K$  реакции поликонденсации германа



рассчитаны по справочным данным о стандартном изобарном потенциале образования Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, GeH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>\*.\*\* и составляют  $\Delta G_R = 18.77$  кДж и  $K = 1943$  соответственно. Термодинамический выход данной реакции, рассчитанный по значению константы равновесия, составляет 98.8%.

Хотя мы не наблюдаем самопроизвольного протекания реакции (1) в обычных условиях, например при хранении германа в баллонах, экспериментальная реализация поликонденсации германа возможна в случае кинетической активации процесса. Для этой цели были опробованы методы фото- и плазмохимической активации реакции (1), а также изучена возможность химического синтеза дигермана из германа.

Количественное определение дигермана и германа в реакционной смеси выполняли методом газовой хроматографии на приборе Хромос ГХ-1000 с детектором по теплопроводности. Колонка диаметром 4 мм, длиной 3 м, сорбент — Хроматон АW НМДС, фракция 0.2–0.4 мм с 15% Е-301. Газ-носитель — ге-

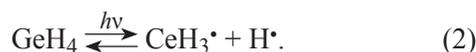
\* Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (Экспериментальные данные и методы расчета). Справ. / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков. Л.: Химия, 1987. С. 145.

\*\* CRC Handbook of chemistry and physics. 100th Ed. / Editor-in-Chief: John R. Rumble. Boca Raton: CRC Press, 2019. P. 57.

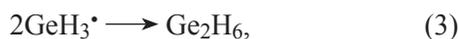
лий 6.0, поток 30 мл·мин<sup>-1</sup>. Температура детектора 80, колонки — 50°C. Хроматограф градуировали смесями 1 ± 0.05% германа и 0.5 ± 0.02% дигермана с гелием, приготовленными гравиметрическим методом.

Реакция поликонденсации германа может быть инициирована в результате поглощения молекулой германа светового излучения с последующим возбуждением химической связи Ge—H и разрывом ее по гомолитическому механизму. Показано [14], что при температуре от 4 до 25 К фотолиз германа, индуцированный ультрафиолетовым излучением с длиной волны от 121.5 до 147 нм в вакууме, приводил к образованию пирамидальных молекул (радикалов) GeH<sub>3</sub> и нелинейных GeH<sub>2</sub>. При этом в продуктах обнаруживали дигерман и другие полигерманы.

Предположительный результат действия света на герман может быть описан реакцией



В дальнейшем образовавшиеся радикалы могут рекомбинировать как



В результате последовательно-параллельного протекания реакций (2)–(4) получается суммарный процесс, который описывается уравнением реакции (1).

Энергия ( $E$ ) связи Ge—H составляет 310 кДж·моль<sup>-1</sup>. \* Рассчитанная по уравнению Планка  $E = h \frac{c}{\lambda}$  длина волны излучения 386.4 нм соответствует энергии, теоретически необходимой для активации процесса диссоциации связи в молекуле германа. Поэтому в качестве источника излучения использовали лампу ультрафиолетового света, излучающую в диапазоне длин волн 360–390 нм.

Эксперименты проводили в статических условиях путем облучения газообразного германа в кварцевом реакторе под атмосферным давлением одной лампой мощностью 9 Вт в течение 6 ч и двумя лампами суммарной мощностью 18 Вт в течение 6 ч. На оптимальном расстоянии от объекта одна лампа обеспечивает освещенность поверхности 200 лк. После каждого эксперимента содержимое реактора подвергали газохроматографическому анализу для определения содержания продуктов реакции.

Для синтеза дигермана химическим методом была исследована реакция между гермилом калия и монохлоргерманом [13]:



Синтез монохлоргермана осуществляли по оригинальной методике по реакции [15]



Процесс проводили в цилиндрическом реакторе объемом 1 дм<sup>3</sup> из нержавеющей стали.

В предварительно вакуумированный и охлажденный до температуры –196°C реактор загружали 8 г германа и 40 г тетраоксида олова. После этого реактор нагревали до комнатной температуры при непрерывном перемешивании содержимого путем вращения реактора вокруг продольной оси в горизонтальном положении. Перемешивание продолжали при комнатной температуре в течение 15 ч. После этого реактор вновь охлаждали до температуры –196°C и проводили фракционную перегонку содержимого. Первой отгоняли фракцию, состоящую из смеси германа и хлорида водорода. Затем в замороженную в жидком азоте стеклянную ампулу перегоняли фракцию, содержащую в основном монохлоргерман. В реакторе оставалась смесь, содержащая дихлорид олова и избыток тетраоксида олова. Эту смесь легко разделяли перегонкой для повторного использования тетраоксида олова. Монохлоргерман хранили в стеклянной ампуле, помещенной в жидкий азот.

Идентификацию монохлоргермана проводили по давлению насыщенного пара при 0°C, термостатируя ампулу в воде со льдом. Измерение давления проводили с помощью манометра абсолютного давления WIKА CPG1500-ST-Z.

Синтез гермила калия осуществляли по модифицированной методике проведения реакции [15]



в среде диметоксиэтана.

Для синтеза использовали гидроксид калия, прокаленный при 300°C в течение 6 ч и измельченный до размера крупинок не более 0.1 мм. Этот же гидроксид калия использовали для осушки диметоксиэтана. После осушки диметоксиэтан перегоняли при пониженном давлении в роторном испарителе.

Синтез проводили в цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали объемом 1 дм<sup>3</sup>. В реактор загружали 100 г гидроксида калия и 350 мл диметоксиэтана. Затем реактор замораживали в жидком азоте и

\* Некрасов Б. В. Основы общей химии. М.: Химия, 1973. С. 641.

откачивали до форвакуума. В замороженный реактор загружали 8 г германа, затем отогревали до комнатной температуры при непрерывном перемешивании путем вращения реактора в течение 30 мин. После этого содержимое реактора фильтровали в атмосфере сухого азота. В результате был получен раствор гермила калия в диметоксиэтаноле.

Концентрацию гермила калия в диметоксиэтаноле определяли методом гравиметрии. Навеску массой 1 г раствора гермила калия в диметоксиэтаноле испаряли при 50°C в вакууме до постоянной массы, равной 17 мг. Затем по отношению масс навески и сухого остатка определяли массовую долю гермила калия в растворе. Использовали аналитические весы марки Vibra NT 224 RCE с погрешностью измерения 1 мг.

Для синтеза дигермана полученный раствор вновь загружали в реактор, откачивали до форвакуума и охлаждали до температуры жидкого азота. В реактор перегоняли моноклоргерман и отогревали до комнатной температуры при непрерывном перемешивании путем вращения реактора. Перемешивание продолжали при комнатной температуре в течение 1 ч.

Поликонденсацию германа в электрическом разряде проводили в реакторе, который состоит из охлаждаемой герметичной кварцевой ампулы с введенным в середину зоны реакции электродом в виде стержня из нержавеющей стали диаметром 3 мм (рис. 1, а) или размещенной внутри ампулы спирали, изготовленной из проволоки толщиной 0.5 мм и длиной 500 мм с конечным витком, замкнутым в кольцо (рис. 1, б). На электрод подавали электрический разряд, генерируемый источником высоковольтного напряжения мощностью 0–2 мВт, напряжением 0–30 кВ и частотой 110 кГц. Реактор был связан с газораспределительной системой, которая позволяла проводить вакуумирование реактора, промывку его сухим азотом и напуск германа до требуемого давления.

Перед вводом германа, содержащего не более 20 ppm примеси дигермана, реактор продували сухим азотом для более полного удаления воздуха с целью минимизации загрязнения германа кислородом и пре-

дотвращения образования взрывоопасных смесей. Далее реактор вакуумировали, вводили герман через газораспределительную систему до абсолютного давления 0.5–1 бар и подавали на электрод напряжение в интервале 0–30 кВ.

При подаче высокого напряжения до 30 кВ на электрод спиральной формы при давлении германа в реакторе 1 бар дефлаграционного воспламенения GeH<sub>4</sub> не наблюдали, но и дигермана в паровой фазе газохроматографически не обнаружили. Постепенное снижение давления в реакторе позволило установить, что реакция синтеза дигермана начинается при снижении давления до 0.5 бар и напряжении на электроде 24 кВ, мощность разряда достигала 1.6 мВт. Реакционную смесь, находящуюся под воздействием коронного разряда при давлении 0.5 бар, анализировали методом газовой хроматографии каждый час.

### Обсуждение результатов

В результате проведения экспериментов по фотохимической реакции поликонденсации германа установлено, что освещение германа одной ультрафиолетовой лампой в течение 6 ч не привело к образованию значимого количества дигермана. Газохроматографический анализ показал наличие дигермана в газовой фазе на уровне менее 0.01 мол%. Освещение двумя ультрафиолетовыми лампами практически сразу инициировало реакцию интенсивного разложения германа с выделением порошка германия и водорода. Уменьшение светового потока путем увеличения расстояния между лампами и реактором приводило к прекращению реакции разложения германа до металлического германия и водорода, но реакцию синтеза дигермана не инициировало.

Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что при освещенности 200 лк генерация радикалов была незначительна, и рекомбинация шла по реакции (2) в обратную сторону. Взрывной характер разложения германа при облучении с освещенностью 400 лк свидетельствует об интенсивной генерации радикалов, которая приводит к цепной разветвленной радикальной реакции.

Цепные разветвленные реакции неуправляемы, поэтому для предотвращения взрывного характера их протекания необходимо добавление в реакционную смесь «ловушек» свободных радикалов. Добавление дополнительных реагентов в реакционную смесь приводит к загрязнению продукта реакции. Поэтому с точки зрения получения высококачественного дигермана фотохимическая реакция поликонденсации германа представляется малоперспективной.

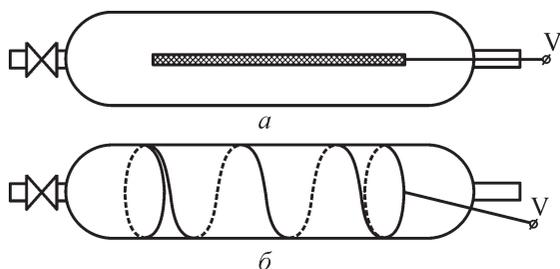


Рис. 1. Реактор для синтеза.

Электрод: а — прямой, б — спиралевидный.

При синтезе моноклоргермана из германа и тетрагидрида олова по реакции (6) получили 5 г моноклоргермана, что соответствует выходу 43%. Продукт реакции идентифицировали по давлению насыщенного пара при температуре 273.2 К. Давление насыщенного пара оказалось равным  $0.308 \pm 0.004$  бар, что хорошо совпадает со справочными данными по давлению насыщенного пара для моноклоргермана.\* Полноту использования реагентов в этой реакции можно существенно увеличить, если непрореагировавший герман и тетрагидрид олова вновь возвращать в реактор.

В результате применения модифицированной методики проведения реакции синтеза гермила калия по реакции (7) был получен раствор целевого продукта в диметоксиэтаноле. Гравиметрический анализ навески раствора показал, что концентрация гермила калия в нем составила 1.7 мас%. Следовательно, было получено 5.4 г гермила калия, что соответствует выходу 45%. Кристаллы гермила калия, полученные путем перекристаллизации из диметоксиэтанола, были идентифицированы с помощью рентгенофазового анализа. Анализ потерь германа в реакции синтеза гермила калия показал, что повышение выхода реакции вряд ли возможно, поскольку герман теряется в виде гермоксидов, германидов калия и твердых полигерманов.

Дигерман синтезировали по реакции (5) путем взаимодействия моноклоргермана с раствором гермила калия с последующей фракционированной перегонкой. В результате было получено 6.5 г дигермана, что соответствует практически количественному выходу.

Несмотря на успешное получение дигермана из германа, следует отметить, что химический синтез многостадийный, технологически неудобен, сопровождается появлением токсичных отходов в виде дихлорида олова, гермоксидов и твердых полигерманов. Вероятно, гермоксиды и полигерманы ответственны за низкий выход реакции синтеза гермила калия. В связи с недостатками химического синтеза дигермана из германа была изучена возможность поликонденсации германа под воздействием коронного разряда.

Воздействие разряда на герман при давлении 0.5 атм при использовании стержневого электрода привело к дефлаграционному разложению германа до порошка германия и водорода. Газохромато-

графический анализ газовой фазы после разложения германа показал отсутствие в ней германийсодержащих соединений. Вероятно, такой результат связан с формой электрода. Стержневой электрод имеет неравномерную кривизну поверхности, поэтому на участке с максимальной кривизной концентрируется практически вся энергия разряда, которая инициирует дефлаграционное разложение германа. Поэтому далее использовали электрод в форме спирали (рис. 1, б). При такой форме электрода отсутствует участок с большой кривизной.

С помощью газохроматографического анализа реакционной смеси в реакторе со спиральным электродом установлено, что в результате воздействия коронного разряда на герман при давлении 0.5 атм концентрация его уменьшалась, а дигермана возрастала (рис. 2). Кроме того, в реакционной смеси появлялся водород (рис. 2, б).

В результате расчета по начальному участку кинетических кривых для германа и дигермана (рис. 3, а, б) установлено, что реакция синтеза дигермана протекает в коронном разряде в реакторе с электродом спиральной формы со скоростью  $(1.70 \pm 0.02) \cdot 10^{-7}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ , а скорость разложения германа —  $(3.33 \pm 0.04) \cdot 10^{-7}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ . Скорость разложения германа вдвое превышает скорость синтеза дигермана, что свидетельствует о практическом отсутствии побочных реакций.

Полученные результаты позволили оценить энергию активации реакции поликонденсации германа в коронном разряде. Для этого с помощью цифровой видеосъемки был измерен размер стримера разряда, равный 4 мм, что хорошо согласуется с данными, представленными в [16].

Зная геометрические параметры электрода, вычислили объем ионизированного газа, равный 28.3 мл. В этом объеме возникал коронный разряд мощностью 1.6 мВт. Следовательно, удельная мощность разряда составила 0.057 Вт  $\cdot$  л $^{-1}$ . С использованием значения удельной мощности разряда и скорости синтеза дигермана вычислена энергия активации реакции, равная  $330 \pm 30$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ , что соответствует энергии разрыва связи Ge–H.\*\* Это позволяет предположить, что реакция протекает гомогенно в газовой фазе и без каталитических эффектов.

Абсолютное значение производной функции зависимости концентрации германа и дигермана от времени (рис. 3, а, б) уменьшается, что свидетель-

\* CRC Handbook of chemistry and physics. 100th Ed. / Editor-in-Chief: John R. Rumble. Boca Raton: CRC Press, 2019. P. 57.

\*\* Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справ. / Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. С. 118.

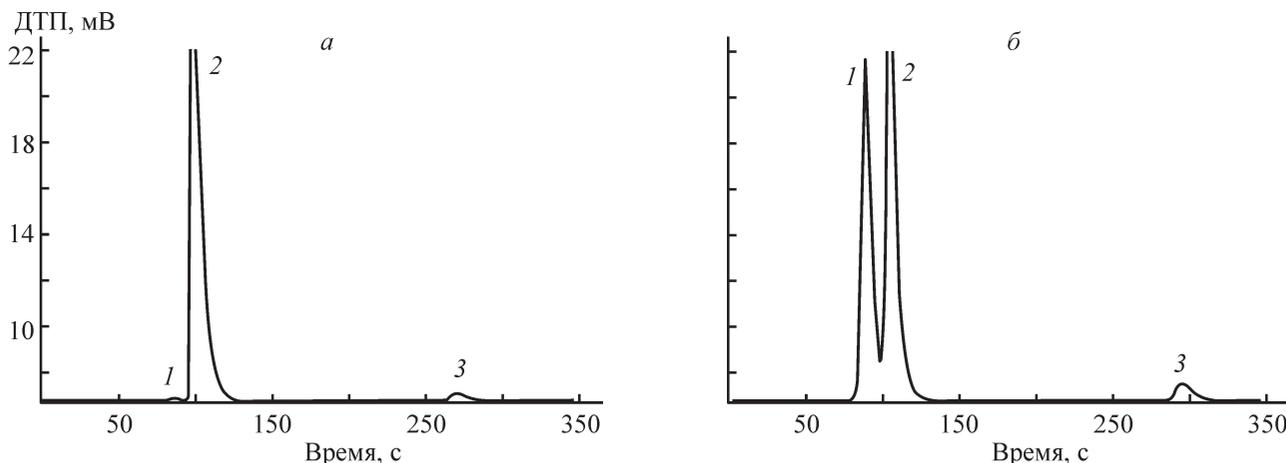


Рис. 2. Хроматограммы продуктов реакции после выдержки германа в коронном разряде в течение 1 (а) и 6 ч (б).

1 — водород, 2 — герман, 3 — дигерман.

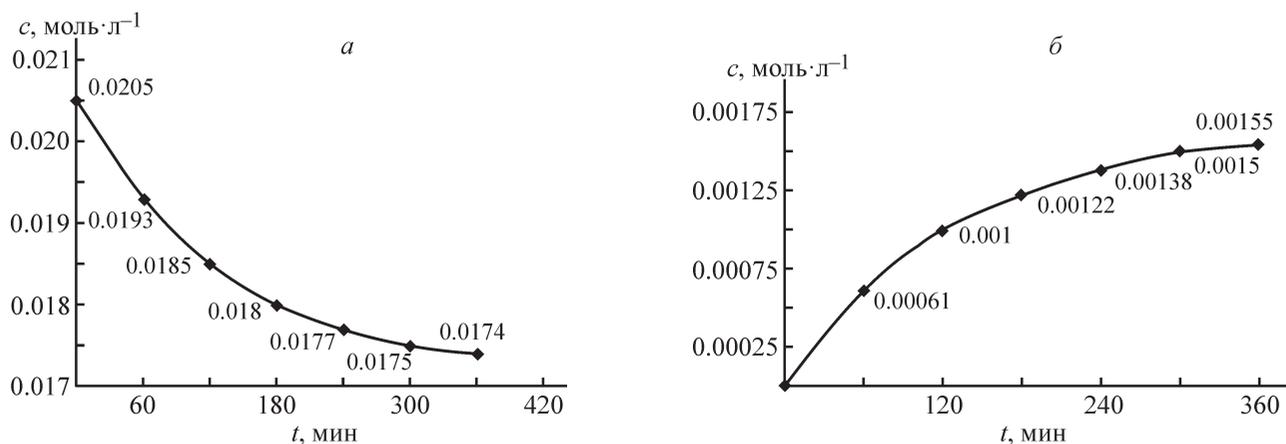


Рис. 3. Зависимость концентрации германа (а) и дигермана (б) от времени экспозиции в коронном разряде.

ствуем о снижении скорости накопления дигермана и разложения германа. Расчет показал, что через 6 ч конечная концентрация дигермана соответствует выходу 15%, в то время как термодинамический выход составлял 98.8%. Следовательно, газовая смесь после 6 ч воздействия коронного разряда на герман, содержащая  $\text{GeN}_4$ ,  $\text{Ge}_2\text{N}_6$  и  $\text{H}_2$ , не является равновесной.

Экспериментально установлено, что отведение дигермана из зоны реакции, реализованное с помощью проточного реактора с парциальной конденсацией дигермана на первом этапе и германа на втором, позволило увеличить выход дигермана до 96%. Водород направляли в печь для дожигания. В ходе экспериментов по синтезу дигермана из германа установлено, что использование проточного реактора со спиральным электродом для формирования коронного разряда при условии отведения дигермана из зоны реакции является наиболее технологичным и удобным методом целевого синтеза дигермана из германа.

## Выводы

В результате сравнения фотохимического, химического и плазмохимического методов синтеза дигермана установлено, что наиболее экологичным и технологичным является синтез дигермана в коронном разряде в проточном реакторе. При этом отведение дигермана из зоны реакции позволяет достичь выхода около 100%. Установлено, что энергия активации синтеза дигермана равна  $330 \pm 30$  кДж·моль<sup>-1</sup> и близка к значению энергии разрыва связи Ge–H.

Фотохимическим методом не удалось получить дигерман, так как облучение германа УФ-потокотом 200 лк не инициировало процесс поликонденсации германа из-за регенерации радикалов, а увеличение светового потока вдвое приводило к цепной радикальной реакции разложения германа на водород и металлический германий.

При взаимодействии монохлоргермана и гермила калия получен количественный выход дигермана.

Однако получение гермила калия по реакции гермирования в растворе диметоксиэтана сопровождается образованием значительного количества гермоксанов и твердых полигерманов, что снижает выход гермила калия до 45 и дигермана до 44%.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке ООО «Фирма «ХОРСТ».

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

*Мочалов Георгий Михайлович*, д.т.н., доцент, проф. кафедры «Нанотехнологии и биотехнологии» НГТУ им. Р. Е. Алексеяева,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6391-5564>

*Суворов Сергей Сергеевич*, к.х.н., технический директор ООО «Фирма «ХОРСТ»,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1913-0764>

*Карпова Надежда Владимировна*,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1441-0997>

*Барышева Александра Владимировна*, инженер ООО «Фирма «ХОРСТ»,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4890-5194>

### Список литературы

- [1] *Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Шукин В. А., Копьев П. С., Алферов Ж. И., Бимберг Д.* Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры. Обзор // ФТП. 1998. Т. 32. № 4. С. 385–411 [*Ledentsov N. N., Ustinov V. M., Shchukin V. A., Kop'ev P. S., Alferov Zh. I., Bimberg D.* Quantum dot heterostructures: Fabrication, properties, lasers (review) // *Semiconductors*. 1988. V. 32. N 4. P. 343–365. <https://doi.org/10.1134/1.1187396>].
- [2] *Gencarelli F., Vincent B., Souriau L., Richard O., Vandervorst W., Loo R., Caymax M., Heyns M.* Low-temperature Ge and GeSn chemical vapor deposition using Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub> // *Thin Solid Films*. 2012. V. 520. N 8. P. 3211–3215. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.119>
- [3] *Тананаев И. В., Шпирт М. Я.* Химия германия. М.: Химия, 1967. С. 25–35.
- [4] *Lowndes D. H., Eres D., Geohegan D. B., Tischler J. Z., Mashburn D. N., Pennycook S. J.* Excimer laser-controlled photochemical deposition of thin films and artificially structured materials // *AIP Conf. Proc.* 1989. V. 191. N 1. P. 382. <https://doi.org/10.1063/1.38694>
- [5] *Eden J. G., King K. K., Cheng E. A. P., Piette S. A., Geohegan D. B.* Laser photochemical vapor deposition // *Proceedings of Spie — Excimer Lasers and Optics*. 1987. V. 710. P. 43–45. <https://doi.org/10.1117/12.937295>
- [6] *Eden J. G., Tavitian V., Kiely C. J.* Epitaxial semiconductor films grown by laser photochemical vapor deposition // *Proceedings of Spie — the International Society For Optical Engineering*. 1988. V. 894. P. 26. <https://doi.org/10.1117/12.944386>
- [7] *Jolly W. L., Drake J. L., Rudolph R., Wartik T.* Hydrides of germanium, tin, arsenic and antimony // *Inorg. Synth.* 1961. V. 7. P. 34–44. <https://doi.org/10.1002/9780470132388.ch10>
- [8] *Девярых Г. Г., Зорин А. Д.* Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. С. 80–83.
- [9] *Девярых Г. Г., Гусев А. В., Воротынцев В. М.* Получение высокочистого германия // *Высокочистые вещества*. 1988. № 1. С. 6–14.
- [10] *Девярых Г. Г., Воротынцев В. М., Балабанов В. В., Абдрахманов Р. Р., Дягилев В. А.* Электрохимический синтез особо чистого германия // *Высокочистые вещества*. 1988. № 2. С. 60–64.
- [11] *Rochow E. G.* // *Comprehensive Inorg. Chem.* V. 16. 1975. P. 18–21. <https://doi.org/10.1016/C2013-1-15193-3>
- [12] *Tsangaris J. M., Rudolph W., Gielen M.* Synthesis of M(IV) organometallic compounds, where M = Ge, Sn, Pb // *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*. V. 1. 1995. P. 453–535. <https://doi.org/10.1002/0470857242.ch10>
- [13] *Drake J. E., Jolly W. L.* Hydrides of germanium // *J. Chem. Soc.* 1962. N 0. P. 2807–2813.
- [14] *Smith G. R., Guillory W. A.* Products of the vacuum-ultraviolet photolysis of germane isolated in an argon matrix // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. N 4. P. 1423–1430. <https://doi.org/10.1063/1.1677383>
- [15] *Dreyfuss R. M., Jolly W. L.* The reaction of potassium germyl with organic halides // *Inorg. Chem.* 1971. V. 10. N 11. P. 2567–2571. <https://doi.org/10.1021/ic50105a038>
- [16] *Стешков Ю. К., Самусенко А. В., Субботский А. С., Ковалев А. Н.* Экспериментальное исследование импульсного коронного разряда в воздухе // *ЖТФ*. 2010. Т. 80. № 11. С. 21–28 [*Stishkov Y. K., Samusenko A. V., Subbotskii A. S., Kovalev A. N.* Experimental study of pulsed corona discharge in air // *Tech. Phys.* 2010. V. 55. N 11. P. 1569–1576. <https://doi.org/10.1134/S1063784210110046>].