

ELABORATION, CARACTERISATION ET STABILITE THERMIQUE DES ARSENIURES DE GERMANIUM ET DE SILICIUM

R. HILLEL, J. BOUIX et A. MICHAÉLIDÈS

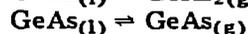
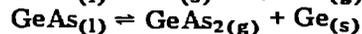
*Laboratoire de Physicochimie Minérale I associé au C.N.R.S. No. 116, Université
Claude Bernard Lyon I, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69621-Villeurbanne
(France)*

(Reçu le 23 mars 1979)

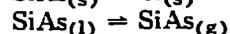
ABSTRACT

SiAs has been prepared by chemical transport using silicon, arsenic and iodine, and GeAs by reaction of gaseous arsenic on germanium in a temperature gradient.

Chemical analysis and X-ray diffraction have been performed to characterize these compounds and especially to distinguish GeAs from GeAs₂ which also appears during the GeAs preparation. GeAs and SiAs have been shown to be quite stable up to 500°C and 700°C, respectively. The evaporation of GeAs becomes important above 650°C according to the three equilibria



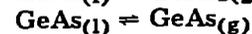
In the same way the evaporation of SiAs becomes important above 900°C and can be written



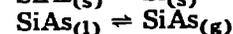
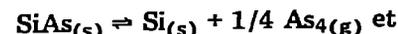
RESUME

Nous avons préparé d'une part SiAs par une réaction de transport chimique entre le silicium, l'arsenic et l'iode et d'autre part GeAs par action d'arsenic gazeux sur du germanium dans un gradient de température. Nous avons caractérisé ces composés par analyses chimiques et diffraction des rayons X et distingué ainsi sans équivoque GeAs et GeAs₂ lequel se forme aussi au cours de la préparation de GeAs.

Nous avons montré que GeAs et SiAs sont parfaitement stables respectivement jusqu'à 500°C et 700°C, que l'évaporation de GeAs, ne devenant appréciable qu'au-dessus de 650°C, correspond aux trois réactions réversibles



Nous avons montré également que l'évaporation de SiAs, ne devenant appréciable qu'au-dessus de 900°C, fait intervenir deux réactions



INTRODUCTION

Le transport chimique en phase vapeur et en tube fermé est une méthode de cristallogénèse particulièrement bien indiquée pour préparer des monocristaux de composés peu stables thermiquement. Nous avons voulu illustrer l'intérêt de cette méthode en l'utilisant dans le cas des arséniures de germanium et de silicium.

Dans le présent travail, nous présentons nos résultats concernant l'élaboration la caractérisation et la stabilité thermique de ces composés dont nous avons montré antérieurement par quel mécanisme ils étaient transportables au moyen des halogènes [1]. Dans une publication ultérieure nous verrons que, connaissant ce mécanisme et les propriétés de ces composés, en particulier leur domaine de stabilité thermique, il est possible de choisir les conditions expérimentales optimales qui permettent d'obtenir des monocristaux de bonne qualité (surface lisse, cristaux non maclés et peu agglomérés) avec une vitesse de croissance satisfaisante.

PREPARATION

Arséniure de silicium

L'arséniure de silicium a été mis en évidence pour la première fois par Klemm et Pirscher [2] au cours de l'étude par analyse thermique du système Si—As. La préparation de ce composé fait appel à deux techniques distinctes: soit la combinaison directe des éléments, vers 1100°C en ampoule de silice scellée [3—5], soit une réaction de transport chimique entre le silicium, l'arsenic et l'iode également en ampoule de silice fermée [6—9]. Dans ce dernier cas, le silicium est placé dans la partie chaude. C'est dans cette partie de l'ampoule que, selon Chu et al. [8] l'iode gazeux réagit sur le silicium pour donner du SiI₂ gazeux qui migre vers la partie froide où il réagit à son tour avec l'arsenic gazeux pour former du SiAs.

Nous avons opté pour cette dernière méthode car elle fournit généralement des produits plus purs et mieux cristallisés que ceux obtenus par combinaison des éléments. Nous opérons de la façon suivante: 1 g de silicium, 4 g d'arsenic et 0,004 g d'iode sont introduits dans une ampoule de silice préalablement dégazée à 1000°C sous vide. L'ampoule, après avoir été scellée sous vide, est placée dans un gradient de température, le silicium se trouvant du côté "chaud" à 1060°C et l'arsenic venant se condenser du côté "froid" à 620°C sous une pression de vapeur de 1,2 atm [10]. Au bout de 2—3 jours, des cristaux de SiAs sont obtenus dans la partie froide de l'ampoule.

Arséniure de germanium

L'arséniure de germanium a été identifié pour la première fois par Stöhr et Klemm [11] au cours d'une étude par analyse thermique du système Ge—As.

La méthode de préparation décrite dans la littérature [12—14] consiste à

chauffer progressivement un mélange stoechiométrique des éléments jusqu' à 800° C ou 900° C, à laisser réagir pendant quelques heures, puis à refroidir lentement jusqu' à la température ambiante.

Pour notre part, nous avons préféré opérer avec un gradient de température de façon à éviter les risques d'explosion de l'ampoule du fait de la forte pression de vapeur de l'arsenic à ces températures (par exemple 37 atm à 813° C). La synthèse est effectuée dans une ampoule de silice préalablement dégazée à 1000° C environ sous vide. Après introduction des éléments en quantités stoechiométriques, on scelle et on introduit progressivement l'ampoule dans un four à deux zones de température, jusqu'à une position telle que l'extrémité "chaude" où se trouve le germanium soit à 780–790° C, et l'extrémité "froide", où vient se condenser l'arsenic, à 620–630° C.

On laisse réagir pendant 3 jours et on refroidit ensuite lentement (6–8 h) jusqu' à la température ambiante. Cette dernière opération est très importante car, comme nous le verrons plus loin, GeAs se décompose de façon réversible à haute température en ses éléments. Dans ces conditions, l'arséniure de germanium est obtenu dans la zone "chaude" de l'ampoule.

CARACTERISATION

Les composés préparés selon les méthodes précédentes ont été caractérisés par diffraction des rayons X (spectre de poudre Debye–Scherrer) et analyses chimiques. Comme on peut le voir sur les Tableaux 1 et 2 il y a une bonne concordance entre leurs distances interréticulaires et celles données dans la littérature. Les analyses chimiques ne sont pas aisées du fait des difficultés de mise en solution. En effet si celle de GeAs est lente mais possible par attaque par un mélange nitrose–eau oxygénée, par contre celle de SiAs s'est avérée impossible y compris par fusion alcaline ou aux carbonates.

Avec ce dernier composé, nous avons dû utiliser le fait qu'il réagit totalement sur l'iode selon la réaction (1)



et que les iodures ainsi formés réagissent vivement avec le mélange sulfonitrique en donnant de la silice SiO_2 et de l'acide arsénique H_3AsO_4 ($pK = 2,2; 6,9; 11,5$) [15]. Le dosage est effectué de la manière suivante: une prise d'essai de SiAs de l'ordre de 0, 1 g est introduite dans une ampoule de pyrex. On ajoute de l'iode en quantité telle que $\text{I/SiAs} = 8$. L'ampoule scellée sous vide est chauffée à 400° C pendant quelques heures. Après refroidissement, elle est ouverte, et son contenu est traité 2 h à ébullition sous réfrigérant par 10 cm^3 de nitrose (un volume de H_2SO_4 à 97%, plus un volume de HNO_3 , $d = 1,49$). A l'issue de ce traitement, la silice insolubilisée est dosée gravimétriquement [15] tandis que l'acide arsénique présent dans le filtrat est dosé potentiométriquement [16]. Nous avons trouvé un pourcentage en Si de 24,2% (pourcentage théorique: 27,26%). Le pourcentage en arsenic varie aux environs de 73,5% (pourcentage théorique, 72,7%). La mauvaise qualité des courbes de dosage rend difficile le repérage exact des points équivalents. Le déficit en silicium est probablement dû aux pertes en silice inhérentes à

TABLEAU 1

Spectre X de Debye—Scherrer de SiAs

Ce travail		Wadsten [14]		Beck et Stickler [6]	Chu et al. [8]
Intensité	d (Å)	Intensité	d (Å)	d (Å)	d (Å)
			9,13	9,25	
		t.t.f	7,66	7,7	
		t.f	6,88	6,95	
<5	5,024	m	5,218	5,22	5,23
		f	4,578	4,60	
6	4,492	f	4,520	4,52	4,52
		f	3,949	3,98	3,99
8	3,867	m	3,838	3,84	3,84
24	3,484	m	3,529	3,52	3,515
38	3,411	m	3,446	3,45	3,42
				3,35	
		t.f.	3,256		
27	3,228	t. forte	3,237	3,24	3,24
				3,17	
63	3,040	t. forte	3,051	3,06	3,06
				3,02	
100	2,969	t.t. forte	2,980	2,96	2,98
<5	2,900	m	2,905	2,86	2,90
		t.f	2,797	2,80	
6	2,699	m	2,709		2,71
		t.f	2,662	2,67	
9	2,591	forte	2,602	2,61	2,61
5	2,541	f	2,559	2,56	2,56
		f	2,397	2,36	
22	2,320	m	2,329		2,32
		f	2,305	2,31	2,30
		t.t.f	2,29		
		t.t.f	2,261	2,26	2,26
9	2,246	f	2,250		
		f	2,173		2,19
<5	2,085	f	2,091		2,09
		f	2,046	2,05	
		t.f	2,011		2,02
37	1,975	t.t. forte	1,980		1,98
		m	1,935		1,95
10	1,899	m	1,907		1,095
		f	1,883		1,885
		t.f	1,876		
		t.f	1,866		1,865
25	1,830	t.t. forte	1,833		1,835

Abréviations: t.t.f: très très faible; t.t. forte: très très forte; t.f: très faible; t. forte: très forte; f: faible; m: moyenne.

la méthode et qui prennent une valeur relative importante du fait que les prises d'essai sont nécessairement faibles.

En ce qui concerne GeAs, sa dissolution par attaque oxydante conduit à un mélange d'acides arsénique H_3AsO_4 et germanique H_4GeO_4 ($pK = 8,8$ et

TABLEAU 2
Spectre X de Debye—Scherrer de GeAs

Ce travail		Wadsten [14]		Waring et al. [12]	
Intensité	d (Å)	Intensité	d (Å)	Intensité	d (Å)
<5	9,33	f	9,30		
<5	7,63	t.f	7,64		
12	6,578	f	6,57	28	6,60
5	5,428	m	5,418		
13	4,374	f	4,373	17	4,37
		t.f	3,823	19	3,83
17	3,810	t.f	3,802		
		t.f	3,472		
<5	3,302	m	3,320		
25	3,284	t.f	3,286	100	3,29
24	3,253				
93	3,104	f	3,093	27	3,10
100	3,034	t. forte	3,087	30	3,04
<5	2,984	m	2,994	10	3,00
		t.f	2,822		
19	2,795	forte	2,797	6	2,80
26	2,699	m	2,700	7	2,70
<5	2,58			4	2,59
				2	2,45
8	2,392	f	2,394	6	2,40
		t.f	2,358	7	2,37
9	2,350	f	2,346		
8	2,308	t.f	2,310	5	2,31
<5	2,227			3	2,27
<5	2,182			8	2,19
<5	2,113	f	2,117		
36	2,047	t.f	2,043	25	2,05
<5	2,000	f	1,998		
12	1,953	t.f	1,962	10	1,96
15	1,918	f	1,928	27	1,92
36	1,892	forte	1,893	17	1,89
21	1,863	f	1,865	21	1,87
		f	1,837		
		f	1,806	10	1,82
26	1,796	f	1,797	11	1,79
29	1,758	m	1,765		
		m	1,753	7	1,75
		t.f	1,736	2	1,73
12	1,693			6	1,69
		f	1,660		
<5	1,640	t.f	1,644	3	1,64
8	1,615	m	1,616	4	1,61
8	1,550	m	1,550	3	1,55
<5	1,528			3	1,53

Abréviations: t.f: très faible; m: moyenne; f: faible; t. forte: très forte.

12,7). Le dernier acide est trop faible pour être dosé directement par la soude mais il donne avec le *D*-mannitol un complexe stable en libérant un proton [17,18]. Le dosage est conduit de la façon suivante: une prise d'essai de 50 mg est attaquée par 3 ml de H₂SO₄ (36 N), 0,7 ml H₂O₂ à 110 volumes et 0,7 ml de HNO₃ ($d = 1,49$). On porte progressivement à ébullition sous réfrigérant et on laisse réagir pendant 2 h. Après refroidissement, on ajoute à nouveau 0,7 ml de H₂O₂, et on chauffe une nouvelle fois pendant 2 h. Une fois l'échantillon totalement dissous, on ramène la solution à pH = 2,5 et on dose potentiométriquement à l'aide d'une solution de soude titrée. Ce n'est qu'après neutralisation de la seconde acidité de H₃AsO₄ qu'on rajoute du *D*-mannitol en excès et qu'on dose alors les protons libérés. Nous avons trouvé un pourcentage en germanium de 50,9% (pourcentage théorique 49,2) et en arsenic de 49% (pourcentage théorique 50,8%).

STABILITE THERMIQUE

GeAs

La littérature fournit quelques informations sur la stabilité thermique de ce composé. D'une part, Ugai et al. [19,20] ont mesuré la tension de vapeur de *GeAs* et celle de mélanges de germanium et d'arsenic de différentes compositions. Les résultats de ces mesures, publiés à deux reprises sont nettement contradictoires. En effet, pour ce qui concerne *GeAs*, les résultats des mesures effectuées en 1976 (Fig. 1, courbe I) sont très différents de ceux publiés en 1978 (Fig. 1, courbe IV). Par contre, ils correspondent assez bien avec ceux obtenus pour des compositions voisines du composé *GeAs₂* étudié dans la deuxième publication (Fig. 1, courbe II). En outre, Ugai et al. considère sans preuves expérimentales certaines que les pressions mesurées correspondent à la dissociation de *GeAs* selon la réaction



D'autre part, Wadsten [21] a étudié *GeAs* par thermogravimétrie et observé visuellement les condensats d'évaporation. A partir de 600°C, il observe la formation d'un miroir d'arsenic s'épaississant très rapidement aux environs de 650°C. Au-delà de cette température, le résidu se vaporise à son tour avec formation d'un miroir qu'il attribue au germanium. Pour compléter ces observations, Wadsten [21] enregistre le thermogramme de *GeAs* qui présente une perte de masse à partir de 600°C s'accéléralant au dessus de 650°C.

Ces données expérimentales ne permettant pas de se prononcer sur la nature exacte de l'évaporation de *GeAs*, nous avons tout d'abord déterminé sa tension de vapeur par manométrie de Bourdon (Fig. 1, courbe III). Nos résultats sont assez proches de ceux publiés par Ugai et al. [20] en 1978. Le changement de pente au point A correspond à la brusque accéléralation de la perte de poids notée par Wadsten à partir de 650°C. Celui observé au point B (730°C) est provoqué par la fusion de *GeAs* que la littérature situe à 737°C [11].

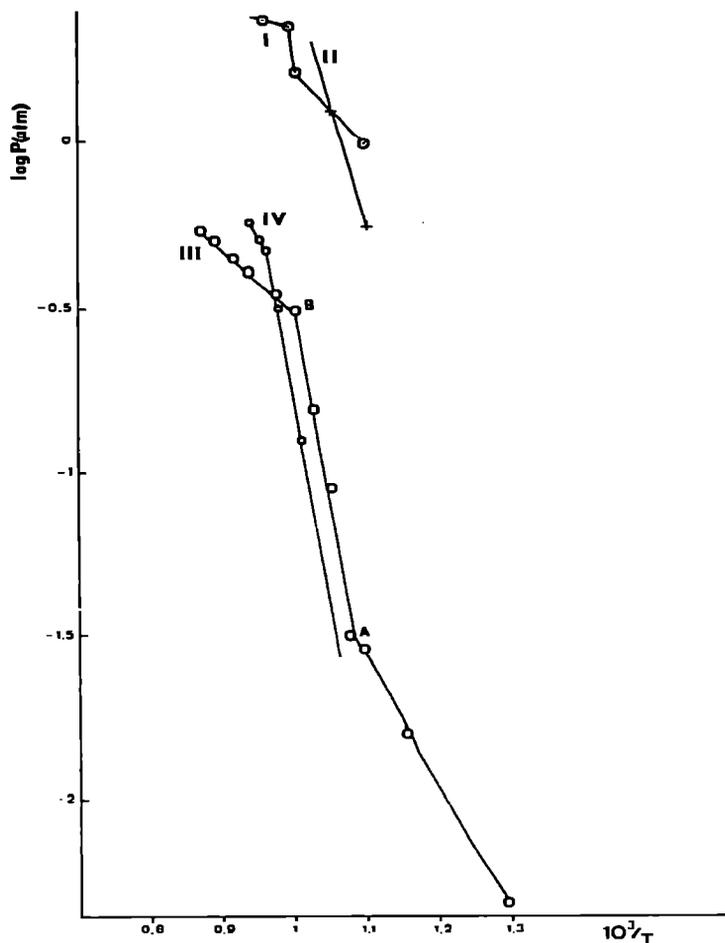


Fig. 1. Tensimétrie du système Ge—As. \odot , GeAs: Ugai et al. [19]; +, $\text{Ge}_{0.31}\text{As}_{0.69}$: Ugai et al. [20]; \circ , GeAs: notre travail; \ominus , GeAs: Ugai et al. [20].

Pour préciser la nature des phases gazeuses et condensées dans chaque domaine de température, nous avons chauffé GeAs en ampoule scellée et dans un gradient de température, le solide étant placé dans la partie chaude à 780°C . Nous avons recueilli dans la partie froide de l'arsenic, du GeAs et un autre solide dont la composition et le spectre de diffraction de rayons X sont très proches de ceux de GeAs_2 (Tableau 3).

Le résidu d'évaporation est constitué par une solution solide de germanium dans GeAs, décelable par son spectre de diffraction X très semblable à celui de GeAs mais présentant une dilatation caractéristique des anneaux de diffraction. Nous avons obtenu le même effet avec un mélange préparé par nos soins et contenant du GeAs et 5% en poids de germanium. Le diagramme de phase du système Ge—As montre d'ailleurs malgré ses anomalies l'existence d'un large domaine d'existence de solutions solides GeAs—Ge [22].

TABLEAU 3

Spectre X de Debye-Scherrer de GeAs₂

Ce travail		Wadsten [14]		Waring et al. [12]	
Intensité	d (Å)	Intensité	d (Å)	Intensité	d (Å)
f	8,389	m	8,34	f	2,105
f	7,335	f	7,36	forte	2,056
f	5,985	m	5,959	m	2,017
m	3,493	t.f	5,071	f	1,991
m	3,444	t.t.f	4,421	forte	1,93
t.f	3,285	t.f	4,178	f	1,911
l. forte	2,941	t.f	3,689	forte	1,863
t. forte	2,764	m	3,532	f	1,807
t.f	2,539	m	3,468	f	1,734
t.f	2,388	f	3,295	t.f	1,726
t.f	2,251	t.t.f	3,002	f	1,691
m	2,054	forte	2,985	t.f	1,642
t.f	2,014	t.t. forte	2,943	f	1,581
t.t.f	1,984	t.t.f	2,851	m	1,566
m	1,925	t.f	2,837	m	1,541
t.t.f	1,905	m	2,782		
forte	1,861	t.f	2,624		
t.f	1,808	t.t.f	2,566		
t.f	1,779	t.t.f	2,554		
t.f	1,747	f	2,54		
f	1,725	m	2,492		
f	1,640	t.f	2,462		
f	1,578	forte	2,398		
f	1,544	t.f	2,257		
				20	8,60
				21	7,56
				12	6,03
				7	4,46
				24	3,74
				31	3,56
				100	3,50
				8	3,33
				100	3,00
				59	2,96
				37	2,86
				27	2,80
				34	2,79
				7	2,64
				21	2,55
				10	2,52
				31	2,48
				28	2,41
				12	2,27
				8	2,12
				43	2,07
				12	2,03
				23	2,00
				34	1,96

Abbréviations: t.t.f: très très faible; f: faible; l. forte: très forte; t.f: très faible; m: moyenne; t.l. forte: très très forte.

La présence de GeAs dans la partie froide montre que ce composé existe en phase vapeur. D'autre part, la présence de germanium dans la partie chaude et celle de GeAs₂ et d'arsenic dans la partie froide indiquent qu'il subit en phase condensée à 780°C une double décomposition donnant d'une part ses éléments et d'autre part le diarsénure et le germanium.

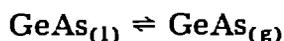
GeAs est donc parfaitement stable jusqu' à 500°C et son évaporation, ne devenant appréciable qu' au-dessus de 650°C, est beaucoup plus complexe que ne l'avait supposé Wadsten [21]. En effet, en plus de la dissociation proposée par cet auteur, selon la réaction



il faut considérer une autre réaction de décomposition en phase liquide



et l'équilibre de vaporisation



Le GeAs₂ formé en phase liquide est immédiatement vaporisé, car sa tension de vapeur est nettement plus élevée que celle de GeAs [21]. Ce mécanisme explique les précautions que nous avons dû prendre au cours de la préparation de GeAs par chauffage du germanium en présence de vapeurs d'arsenic dans un gradient de température. En particulier, le refroidissement lent de l'ampoule après réaction est rendu nécessaire par le caractère réversible des réactions de décomposition précédentes.

Notons que la première de ces réactions est fortement limitée par la présence d'une pression d'arsenic élevée. La seconde explique le léger excès de germanium trouvé dans le GeAs obtenu dans la partie "chaude" de l'ampoule ainsi que la présence en petite quantité d'un dépôt de GeAs₂ dans la partie froide.

SiAs

La stabilité thermique de SiAs, tout comme celle de GeAs, a été peu étudiée. Chu et al [8] ont montré qu'il se dissociait en ses éléments à partir de 800°C et ont déterminé sa pression de dissociation entre 800 et 1050°C à partir du poids d'arsenic condensé. Wadsten [21], utilisant la même méthode que pour GeAs a observé un début de décomposition à 880°C, qui s'accélère brusquement vers 900°C. Le condensat obtenu dans la partie froide est constitué d'arsenic, et le résidu dans la partie chaude d'un solide amorphe aux rayons X et identifié par diffraction électronique au composé Si₆As.

En ce qui nous concerne, nous avons mesuré par manométrie de Bourdon la tension de vapeur obtenue par chauffage de SiAs. La Fig. 2 montre que nos résultats sont assez proches de ceux de Chu, mais notre courbe accuse un brusque changement de pente vers 900°C, ce qui correspond à l'accélération de la perte de poids notée par Wadsten [21].

Par ailleurs, nos expériences de chauffage de SiAs en tube scellé, réalisées de la même façon que pour GeAs, nous ont montré que, lorsque le SiAs, placé dans la partie chaude, est porté à 1050°C, le condensat obtenu dans la

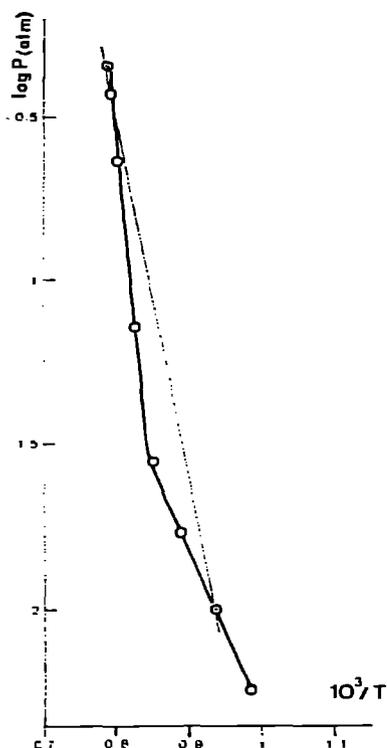
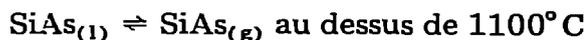


Fig. 2. Tensimétrie de SiAs. O, Notre travail; ⊙, Chu et al. [8].

partie froide est composé uniquement d'arsenic. Par contre, au-dessus de 1100°C , nous observons en plus du dépôt d'arsenic l'apparition de petits cristaux de SiAs caractérisés par diffraction X. Le résidu d'évaporation quant à lui est constitué d'un mélange de Si et de SiAs.

SiAs est donc parfaitement stable jusqu' à 700°C et son évaporation, ne devenant appréciable qu'au-dessus de 900°C , est donc plus simple que celle de GeAs mais plus complexe que celle décrite dans la littérature. Elle fait intervenir les deux réactions suivantes



CONCLUSION

Nos résultats entrent dans le cadre d'une étude approfondie et en voie d'achèvement que nous avons menée sur le transport chimique des arséniures de germanium et de silicium. Ils permettent de caractériser ces composés sans équivoque et en particulier de bien distinguer GeAs de GeAs₂. Ils montrent encore que l'évaporation de SiAs et de GeAs fait appel à un mécanisme plus complexe que celui proposé par la littérature. Il n'est donc pas possible comme l'on fait certains auteurs [8,20] d'utiliser les mesures de

tension de vapeur pour déterminer les enthalpies de dissociation ou de sublimation de ces composés. De plus, le fait que leur sublimation s'accompagne de réactions de dissociation en phase condensée rend difficile la préparation de monocristaux par sublimation. Ceci explique que, après quelques tentatives infructueuses dans le cas de SiAs, Chu et al. [8] aient abandonné cette méthode.

Nous verrons par contre dans une publication ultérieure que le transport chimique est tout à fait indiqué pour faire croître des monocristaux de GeAs et SiAs.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Bouix, R. Hillel et A. Michaélides, *J. Raman Spectrosc.*, 7 (1978) 346.
- 2 W. Klemm et P. Pirscher, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 247 (1941) 211.
- 3 T. Wadsten, *Acta Chem. Scand.*, 19 (1965) 1232.
- 4 T. Wadsten, *Acta Chem. Scand.*, 21 (1967) 593.
- 5 L.C.E. Miller et C.R. Kannewurf, *J. Phys. Chem. Solids*, 31 (1970) 849.
- 6 C.G. Beck et R. Stickler, *J. Appl. Phys.*, 37 (1966) 4683.
- 7 S.W. Ing, Y.S. Chiang et W. Hass, *J. Electrochem. Soc.*, 114 (1967) 761.
- 8 T.L. Chu, R.W. Kelm, Jr. et S.S.S. Chu, *J. Appl. Phys.*, 42 (1971) 1169.
- 9 T. Wadsten, *Acta Chem. Scand.*, 23 (1969) 331.
- 10 A.N. Nesmeyanov, *Vapour Pressure of the Elements*, Elsevier, New York, 1963.
- 11 H. Stöhr et W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 244 (1940) 205.
- 12 W. Waring, D.T. Pitman et S.R. Steele, *J. Appl. Phys.*, 29 (1958) 1002.
- 13 J.W. Rau et C.R. Kannewurf, *Phys. Rev. B*, 3 (1971) 2581.
- 14 T. Wadsten, *Chem. Commun., Univ. Stockholm*, 10 (1975).
- 15 G. Charlot, *Les Méthodes de la Chimie Analytique*, Masson, Paris, 1961.
- 16 F. Thevenot, Thèse d'état, Université de Lyon, février 1968.
- 17 I.M. Kolthoff et P.J. Elving, *Treatise on Analytical Chemistry*, Vol. 2, Part II, Interscience, New York, 1962.
- 18 P.J. Antikainen et V.M.K. Rossi, *Suom. Kemistil. B*, 32 (1959) 182.
- 19 Y.A. Ugai, L.N. Meshchaninova et E.G. Goncharov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 21 (1976) 124.
- 20 Y.A. Ugai, N.F. Gladyshev et E.G. Goncharov, *Zh. Neorg. Khim.*, 23 (1978) 1065.
- 21 T. Wadsten, *Thermochim. Acta*, 21 (1977) 285.
- 22 G.V. Samsonov et V.N. Bondarev, *Germanides*, Trad. Consultants Bureau, New York, London, 1969.