

# РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ В СМЕСЯХ МОНОГЕРМАНА С КИСЛОРОДОМ. I. КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ, ХАРАКТЕР РАСПРОСТРАНЕНИЯ И ГАЗОФАЗНЫЕ ПРОДУКТЫ

Р. Г. Айвазян, В. В. Азатян, В. И. Калачев

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черногловка

В широком диапазоне начальных давлений ( $0,7 \div 100$  кПа) и при комнатной температуре определены концентрационные пределы распространения пламени в смесях  $\text{GeH}_4\text{-O}_2$  (воздух). Установлен цепно-тепловой характер распространения пламени и участие возбужденных промежуточных частиц в реакциях, лимитирующих скорость разветвления. Определены газофазные продукты реакции ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ), и показано, что в зависимости от состава исходной газовой смеси меняются относительные выходы указанных компонентов и стехиометрия в целом. Обнаружено химическое индуцирование разложения  $\text{GeH}_4$  процессом разветвленно-цепного окисления гидрида кислородом.

Процессы окисления и разложения неорганических гидридов, в том числе моногермана, представляют интерес для теории химической кинетики как примеры цепных процессов, протекающих с образованием твердых продуктов. Последнее обстоятельство вызывает также практический интерес, поскольку рассматриваемые процессы используются в микроэлектронной технологии для синтеза полупроводниковых и диэлектрических слоев. Из-за высокой реакционной способности гидридов к окислению при решении технологических задач немаловажными являются и вопросы взрыво- и пожаробезопасности.

В работе [1] был установлен разветвленно-цепной характер окисления моногермана ( $\text{GeH}_4$ ) кислородом. Определены критические условия цепного и цепно-теплого самовоспламенения [1], концентрации конечных газофазных продуктов, в том числе пероксида водорода и водорода [2]. Известно [3], что в определенных условиях фронт инициированного пиролиза в виде дефлаграционного горения распространяется в моногермане без кислорода. Определены критическое давление, энергия поджига и диаметр реакционного сосуда, при которых реализуется такое распространение [4, 5]. Однако данные о закономерностях распространения пламени в смесях  $\text{GeH}_4\text{-O}_2$  практически отсутствуют.

Цель настоящей работы — выяснить характер и критические условия распростране-

ния пламени в смесях  $\text{GeH}_4\text{-O}_2$  (воздух), выявить роль цепного и цепно-теплого механизма в распространении волны химической реакции, определить ее газофазные продукты в указанном режиме.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Распространение пламени в смеси  $\text{GeH}_4\text{-O}_2$  (воздух) изучали в горизонтальной трубе из нержавеющей стали с внутренним диаметром 5 и длиной 180 см (рис. 1). Смесь поджигали с помощью импульсного нагрева спирали из нихромовой проволоки либо искрой. Последовательное прохождение фронта пламени через две (иногда и три) мерные базы, расположенные от места поджига на расстоянии 50, 90 и 130 см, регистрировали фотодиодами ФД-24К ( $400 \div 1100$  нм) и (или) фотоумножителями ФЭУ-39 ( $200 \div 600$  нм). Сигналы от фотодатчиков, а также от манометрического преобразователя давления, установленного на третьей мерной базе, записывали на двух запоминающих осциллографах С9-16 и С9-8. В серии опытов на первой мерной базе прохождение фронта пламени регистрировали одновременно двумя фотодиодами. В один из них свет поступал непосредственно через коллиматор с внутренним диаметром 0,3 см, в другой — через такой же коллиматор и интерференционный фильтр ( $(646 \pm 15)$  нм). В некоторых опытах на первой базе свечение регистрировали одновременно фотодиодом без фильтра и ФЭУ-39.

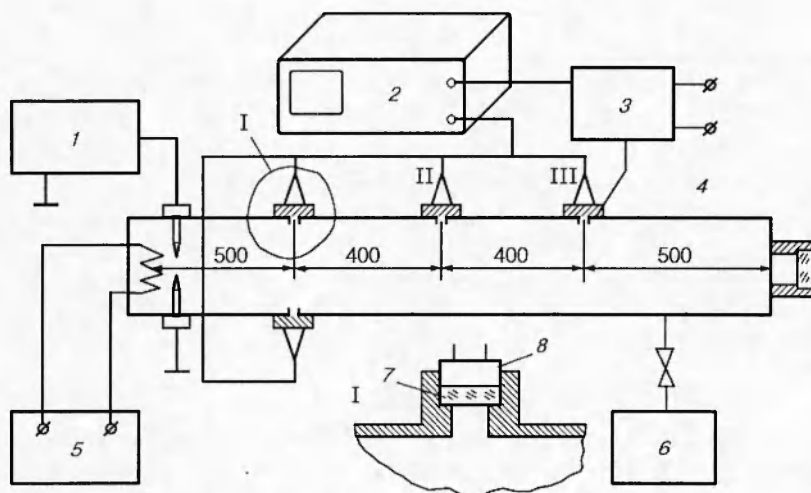


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1, 5 — системы поджига соответственно искрой и нагретой спиралью, 2 — записывающий осциллограф, 3 — манометрический преобразователь с электрическим выходным сигналом, 4 — реакционная труба, 6 — система откачки и напуска газов, 7 — прозрачные окна для регистрации излучения, 8 — фотодатчики

Рабочие смеси составляли в основном в вакуумированной трубе по парциальным давлениям компонентов, которые измеряли образцовым вакуумметром либо с помощью манометрического преобразователя давления. В серии экспериментов исследовали зависимость максимальной интенсивности свечения на первой базе от содержания  $\text{GeH}_4$ . После каждого опыта съемные окошки очищали от твердого осадка — продукта реакции. При этом следили за изменением цвета образующегося осадка в зависимости от объемной концентрации  $\text{GeH}_4$  ( $C_{\text{GeH}_4}$ ).

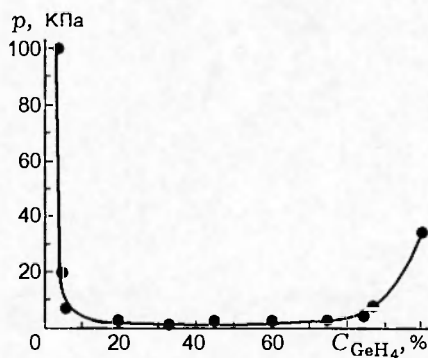
После прохождения волны горения и остывания продуктов до комнатной температуры определяли остаточное давление образцовым вакуумметром. Газофазные продукты анализировали на хроматографе ЛХМ-8Д с катарометром с 2- или 3-метровыми колонками, наполненными твердым носителем полисорб или молекулярными ситами.

Нижний и верхний концентрационные пределы при заданном давлении смеси определяли как среднее двух значений концентрации  $\text{GeH}_4$ , при большем (меньшем) из которых фронт незатухающего пламени распространяется хотя бы до последней мерной базы (130 см), а при меньшем (большем) — нет. Аналогично определению нижнего концентрационного предела (НКП) измеряли критическое давление распространения пламени при фиксированном содер-

жании  $\text{GeH}_4$ . Изучали также влияние различных разбавителей на НКП. При этом часть кислорода (20 % объема) во всех смесях поддерживали постоянной, а остальную часть заменяли разбавителем — азотом, гелием, аргоном или диоксидом углерода. Использовали газы следующей чистоты:  $\text{GeH}_4$ , He, Ar — 99,99 %,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  — 99,98 %.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Критические условия и скорость распространения пламени. Зависимость критического давления распространения пламени в исходной смеси от содержания в ней моногермана

Рис. 2. Зависимость критического давления распространения пламени в смесях моногермана с кислородом от содержания  $\text{GeH}_4$  ( $T_0 = (293 \pm 2) \text{ K}$ )

Смесь	$c_{v,i}/c_{v,O_2}$	$\lambda_i/\lambda_{O_2}$ [6]	$\alpha_i/\alpha_{O_2}$	НКП, % GeH <sub>4</sub>
GeH <sub>4</sub> + 20 % O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1,00	1,00	1,00	3,9 ± 0,1
GeH <sub>4</sub> + 20 % O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	0,99	1,03	1,18	3,6 ± 0,1
GeH <sub>4</sub> + 20 % O <sub>2</sub> + He	0,61	5,81	7,60	2,1 ± 0,1
GeH <sub>4</sub> + 20 % O <sub>2</sub> + Ar	0,61	0,67	0,88	2,0 ± 0,1
GeH <sub>4</sub> + 20 % O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	1,35	0,61	0,33	4,65 ± 0,1
GeH <sub>4</sub> + воздух	0,99	1,03	1,18	3,6 ± 0,1

Примечание.  $p_0$  — 100 кПа,  $T_0 = 293,2$  К; индекс  $i$  относится к газу-разбавителю.

представлена на рис. 2. Видно, что при атмосферном давлении и комнатной температуре в исходной смеси НКП составляет  $(3,9 \pm 0,1)$  %. С уменьшением общего давления НКП увеличивается. Минимальное критическое давление  $\approx 0,67$  кПа (для смеси с 33 % GeH<sub>4</sub>). При нормальных условиях верхний концентрационный предел (ВКП) составляет 100 %, что согласуется с данными работ [4, 5] по изучению дефлаграционного горения чистого моногермана. При давлении ниже 33,3 кПа ВКП снижается с уменьшением общего давления смеси.

Зависимость видимой скорости распространения пламени  $W$  ( $W$  — средняя скорость на участке между первой и третьей базами измерения) от концентрации GeH<sub>4</sub> в исходной смеси при постоянном начальном давлении (рис. 3) имеет ярко выраженный максимум при  $C_{GeH_4} = 25 \div 30$  %. При концентрации моногермана выше указанных значений скорость резко убывает, а при  $C_{GeH_4} > 65$  % значения  $W$  остаются на предельно низком уровне, при этом

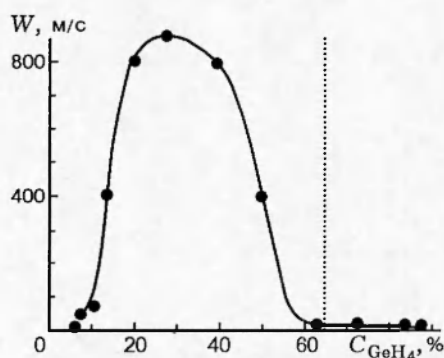


Рис. 3. Зависимость скорости распространения пламени в смесях моногермана с кислородом от объемного содержания GeH<sub>4</sub> при  $p_0 = 6,65$  кПа и  $T_0 = (293 \pm 2)$  К

распространение пламени не сопровождается характерным звуком (эта граница на рис. 3 показана пунктирной линией).

Как видно из таблицы, частичная замена кислорода азотом, гелием или аргоном снижает НКП, а добавки CO<sub>2</sub>, наоборот, приводят к росту НКП. Аналогичные зависимости НКП от концентрации этих же добавок были обнаружены в случае распространения пламени в смесях моносилана с воздухом [7].

Как следует из тепловой теории распространения пламени, концентрационные пределы определяются теплопотерями в стенку и окружающую среду либо теплопотерями излучением [8, 9]. Очевидно, что последними нельзя объяснить, например, более низкие значения НКП при частичной замене молекулярных компонентов (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> или CO<sub>2</sub>) инертными газами He или Ar.

При определяющей роли кондуктивных теплопотерь в стенку или окружающую среду следует ожидать увеличения значения НКП с ростом коэффициентов теплопроводности ( $\lambda$ ) и температуропроводности ( $\alpha$ ) смесей при добавлении того или иного разбавителя. Отношения значений  $\lambda$  и  $\alpha$  для указанных разбавителей к соответствующим значениям для кислорода приведены в таблице. Видно, что коэффициент теплопроводности возрастает в следующей последовательности:  $\lambda_{CO_2} < \lambda_{Ar} < \lambda_{O_2} < \lambda_{N_2} \ll \lambda_{He}$ . Аналогично меняется и коэффициент температуропроводности.) Экспериментальные данные показывают изменение НКП в ином порядке:  $(He) \approx (Ar) < (N_2) < (O_2) < (CO_2)$ . Очевидно, что теплопотерями в стенку или окружающую среду нельзя объяснить регистрируемое изменение значений НКП.

Обнаруженную зависимость НКП от природы разбавителей невозможно объяснить их различной активностью в тримолекулярных

реакциях рекомбинации активных частиц. Действительно, как показано в [2, 10, 11], в окислении моногермана тримолекулярные реакции не приводят к обрыву цепей, в результате самовоспламенения не обнаруживает второго предела по давлению вплоть до атмосферного. Вместе с тем наблюдаемые изменения значений НКП в зависимости от типа разбавителя хорошо объясняются в рамках цепно-теплого механизма распространения пламени с учетом того, что, как показано в [2, 10, 11], в разветвленно-цепном процессе окисления моногермана в реакциях, лимитирующих скорость разветвления, участвуют возбужденные частицы. При этом значения первого предела самовоспламенения, или в данном случае значения НКП, следующим образом зависят от типа разбавителя. Чем выше дезактивирующая способность молекул разбавителя, тем выше значения первого предела самовоспламенения и НКП. Соответственно при переходе от инертных разбавителей (He, Ar) к  $O_2$ ,  $N_2$  и  $CO_2$  значительно возрастает эффективность дезактивации, и чем более сложная молекула (например,  $CO_2$ ) или чем ближе частоты колебаний возбужденных частиц и дезактивирующих молекул, тем выше эффективность тушения [12].

Газофазные продукты реакции в режиме распространения пламени. Характер зависимости относительного изменения давления от начального состава смеси после прохождения фронта пламени (рис. 4) однозначно указывает на изменение стехиометрии брутто-процесса при обогащении смеси моногерманом. При  $C_{GeH_4} < 50\%$  суммарная реакция приводит

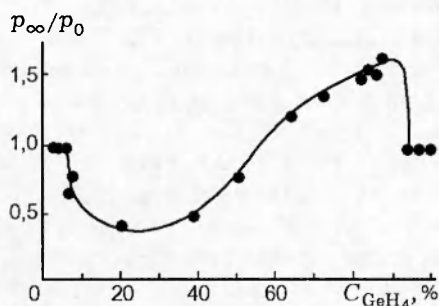
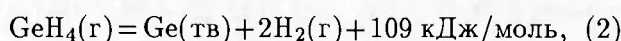
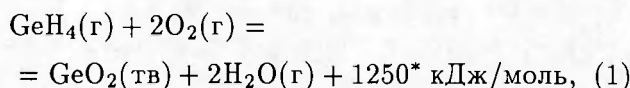


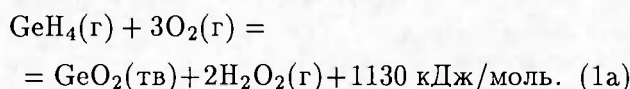
Рис. 4. Зависимость относительного изменения давления смеси после распространения пламени от содержания моногермана при  $p_0 = 6,65$  кПа и  $T_0 = (293 \pm 2)$  К:

$p_\infty$  — давление смеси после пробега пламени,  $p_0$  — начальное

к уменьшению давления и, следовательно, числа частиц газофазных компонентов, а при  $C_{GeH_4} > 60\%$  — к увеличению давления. Очевидно, что при  $C_{GeH_4} \geq 30\%$  растет вклад реакции разложения, которая в отличие от реакции окисления сопровождается ростом давления:



\* — тепловой эффект рассчитан по энергиям связи [13]. В смесях с относительно низким содержанием  $GeH_4$  в исходной смеси реакция окисления идет не только с образованием паров воды, т. е. по направлению (1). При  $C_{GeH_4} \leq 25\%$  в газофазных продуктах горения смеси наряду с  $H_2O$  регистрируется значительная концентрация паров  $H_2O_2$  и не обнаруживается  $H_2$ . Таким образом, окисление моногермана при распространении пламени протекает и по реакции



Ранее значительные концентрации пероксида водорода были зарегистрированы также в режиме воспламенения смеси  $GeH_4-O_2$  при поджиге нагретой спиралью в стеклянном реакторе [2, 11]. Водород же зарегистрирован только в продуктах горения смесей с  $C_{GeH_4} > 35\%$ .

Согласно вышеприведенным значениям теплот реакций (1) и (2), ввод в реакционную смесь, например, 13%  $O_2$  увеличивает средний тепловой эффект на  $50 \div 60\%$ . При этом, как видно из рис. 2, критическое давление распространения пламени снижается от 33,6 до 6,5 кПа. Поскольку при более низких давлениях скорость диффузии, которая и определяет скорость теплоотвода, увеличивается, снижение критического давления при добавлении кислорода означает, в первую очередь, рост скорости теплоприхода. Последний может быть вызван увеличением среднего теплового эффекта либо увеличением скорости реакции в результате химической индукции или промотирования при добавлении кислорода. Количественные оценки (исходя из экспериментальных значений температуры во фронте горения и энергии активации процессов окисления и распада) указывают на преобладающую роль второго фактора. Отметим, что существенное промотирующее воздействие реакции окисления гидридов  $SiH_4$  и

$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  кислородом на их реакции разложения были обнаружены ранее в работах [14, 15].

При варьировании начального состава смеси в широком интервале концентраций компонентов наряду с изменением состава газофазных продуктов меняется также состав твердых продуктов. При распространении пламени в смеси моногермана с кислородом при  $C_{\text{GeH}_4} < 30\%$  на внутренней поверхности стенок трубы осаждается мелкодисперсный порошок белого цвета. Между тем при большой молярной концентрации  $\text{GeH}_4$  наряду с порошком белого цвета сверху осаждается слой темно-коричневого цвета.

Химический состав образующихся твердых продуктов, а также структурные особенности волны горения в широком интервале начальных концентраций смесей  $\text{GeH}_4\text{-O}_2$  будут рассмотрены во втором сообщении.

### ВЫВОДЫ

1. Показано, что распространение пламени в смесях  $\text{GeH}_4\text{-O}_2$  (воздух) имеет цепно-тепловую природу.

2. Разветвленно-цепная реакция окисления моногермана индуцирует цепное разложение  $\text{GeH}_4$ , протекающее в виде дефлаграционного горения при значительно более низких давлениях, чем в смесях без кислорода. В зависимости от начального состава смеси реакции окисления и разложения моногермана по-разному влияют на процесс в целом и конечные газофазные продукты.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32791а).

### ЛИТЕРАТУРА

- Азатян В. В., Айвазян Р. Г., Павлов Н. М. и др. Кинетические закономерности окисления моногермана // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32, № 5. С. 1031.
- Айвазян Р. Г. Кинетические особенности и газофазные продукты окисления моногермана с  $\text{O}_2$  // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38, № 1. С. 13–19.
- Девятых Г. Г., Верховский В. Я., Михеев В. С., Юшин А. С. Исследование реакции разложения германа, протекающей в форме дефлаграционного горения // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 8. С. 1861.
- Михеев В. С., Юшин А. С. Предельные условия распространения пламени распада германа в газовой фазе // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 2. С. 496–498.
- Михеев В. С. Исследование процесса взрывного распада германа: Автореф. дис... канд. хим. наук. Горький, 1979.
- Краткий физико-технический справочник / Под ред. К. П. Яковлева. М.: Физматлит, 1962. С. 129.
- Britton Laurence G. Combustion hazards of silane and its chlorides // Plant Operation Progress. 1990. V. 9, N 1. P. 16.
- Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. Б. Баренблатт, Г. М. Махвиладзе, В. Б. Либрович. М.: Наука, 1980. С. 100.
- Соколик А. С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 223.
- Айвазян Р. Г. Воспламеняемость смесей моногермана с кислородом // XI симпозиум по горению и взрыву. Химическая физика процессов горения и взрыва. Черногоровка, 1996. Т. 1, ч. 1. С. 10–11.
- Айвазян Р. Г. Кинетика и механизм процессов окисления, пиролиза и хлорирования гидридов кремния и германия: Автореф. дис... д-ра хим. наук. Черногоровка, 1997.
- Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981.
- Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев и др. М.: Наука, 1974.
- Айвазян Р. Г., Азатян В. В., Калачев В. И., Рубцов В. И. Самораспространяющееся цепное горение с образованием ультрадисперсных порошков // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 4. С. 85–91.
- Айвазян Р. Г., Азатян В. В., Калачев В. И., Синельникова Т. А. Стабильные продукты и некоторые кинетические закономерности горения смеси дихлорсилана с воздухом // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. С. 186–192.

Поступила в редакцию 28/XI 1997 г.