

ХЕМОИОНИЗАЦИЯ И РОЛЬ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ВОСПЛАМЕНЕНИИ СМЕСЕЙ МОНОГЕРМАНА С КИСЛОРОДОМ

УДК 541.124.7:541.427.35:541.141.7

Р. Г. Айвазян

Институт структурной макрокинетики РАН, 142432 Черноголовка

Обнаружена хемоионизация при воспламенении смесей моногермана с кислородом при начальном давлении выше 0,25 кПа и температуре 290 К. Определены границы начальных концентраций моногермана и давления смеси, при которых осуществляются воспламенение и ионизация. Оценены концентрация заряженных частиц ($\approx 6,4 \cdot 10^{11}$ 1/см³) и эффективная энергия активации процесса (≈ 44 ккал/моль), лимитирующая скорость ионизации. Рассмотрены возможные пути ионизации реакционной смеси. Установлена незначительная роль заряженных частиц в реакции разветвления носителей цепей.

Воспламенение и горение неорганических гидридов, в том числе моногермана, моносилана, хлорсиланов, протекают по разветвленно-цепному механизму с образованием твердых продуктов [1–3]. Образование в сверхравновесных концентрациях промежуточных активных частиц, атомов, радикалов и возбужденных частиц в разветвленно-цепных процессах может служить причиной образования заряженных частиц. Наряду с научным интересом выяснение механизма хемоионизации и путей управления таким явлением в гетерофазных разветвленно-цепных процессах (широко используемых в микроэлектронной технологии) имеет и практическое значение при оптимизации процессов получения диэлектрических и защитных слоев.

Возможность образования заряженных частиц при воспламенении смесей моносилана и дихлорсилана с кислородом установлена в работах [4, 5]. Ранее различными авторами [6–11] хемоионизация была обнаружена также при горении смесей углеводородов с кислородом. Детальный механизм хемоионизации при горении не выяснен.

В данной работе приводятся новые экспериментальные данные по хемоионизации при воспламенении смесей моногермана (GeH_4) с кислородом, рассматриваются возможные пути образования заряженных частиц и их роль в процессе горения.

Экспериментальная часть. Опыты проводили при температурах $T = 283\text{--}293$ К в статическом цилиндрическом реакторе диаметром 100 и высотой 90 мм. Реакционный сосуд снабжался электровводами для подачи напряжения питания двухэлектродного зонда и нагрева поджигающей спирали. Зонд, представляющий собой два плоскопараллельных медных электрода размерами 3×4 см с межэлектродным расстоянием 1 см, устанавливался вертикально на нижней крышке реакционного сосуда. После напуска заранее составленной смеси в откачанный сосуд производили поджиг. Поджигающее устройство (нагретая спираль или искра) находилось в верхней части сосуда на расстоянии 70–75 мм от нижней крышки реактора. Во время воспламенения одновременно регистрировали падение

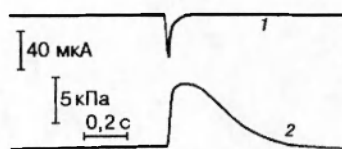


Рис. 1. Осциллограммы тока проводимости (1) и давления (2) при воспламенении смеси 20 % GeH_4 + 80 % O_2 :

$$p_0 = 1,5 \text{ кПа}, T_0 = 290 \text{ К}$$

напряжения на сопротивлении ($24 \text{ кОм} \pm 5\%$) в питающей электрической цепи и изменение давления с помощью механотронов $6\text{MX} \times 4\text{C}$, $6\text{MX} \times 5\text{C}$ и $6\text{MX} \times 17\text{C}$ в зависимости от диапазона измерения. Напряжение питания от источника постоянного тока варьировали от 4 до 30 В. Сигналы от зонда и датчика давления регистрировали на запоминающем цифровом осциллографе С9-16. Запуск осциллографа осуществляли в ручном режиме либо синхронизировали с началом возникновения искры при поджиге смеси разрядом. Объемное содержание моногермана в смеси варьировали от 2,8 до 100 %. Газофазные продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии. Анализ проводили при температуре 318 К на двухметровой колонке с твердым носителем «полисорб» с размерами частиц 200–300 мкм.

Результаты. Как видно из представленных на рис. 1 осциллограмм, воспламенение сопровождается резким ростом давления, обусловленным разогревом смеси, и возникновением электропроводности. На рис. 2 показаны зависимости максимального тока (I_{max}), максимального давления (p_{max}/p_0) и давления после реакции (p_{∞}/p_0) от начального давления p_0 . Видно, что ток регистрируется не во всем интервале значений p_0 , при которых протекает воспламенение. С увеличением содержания моногермана в смеси до 20–25 % снижается критическое давление p_* , выше которого регистрируются воспламенение и ток проводимости (рис. 3). Обогащение смеси моногерманом выше указанного содержания приводит к росту p_* . Для некоторых составов смесей не удалось зарегистрировать ток проводимости даже при $p \gg p_*$. Причем с целью увеличения чувствительности регистрации в этих опытах напряжение питания увеличили с 4 до 30 В.

Обсуждение результатов. По регистрируемому значению I_{max} можно оценить концентрацию носителей зарядов. Как известно [7], для двухэлектродного зонда сила тока проводимости определяется соотношением

$$I = \bar{e}c(\mu_i + \mu_e)UF/d, \quad (1)$$

где I — регистрируемый ток; c — концентрация носителей заряда; U — напряжение на электродах; d — расстояние между электродами; F — площадь электродов; μ_i , μ_e — подвижность ионов и электронов соответственно; \bar{e} — элементарный заряд.

Ввиду высокого значения константы скорости взаимодействия электрона с молекулярным кислородом в процессе



($k_2 \simeq 10^{18} \text{ см}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ [12]), в условиях опыта, представленного на рис. 1, концентрация электронов должна быстро снижаться. Характерное время снижения концентрации электронов в результате реакции (2), например, в e раз в условиях рассматриваемого опыта составляет $\simeq 4 \cdot 10^{-6} \text{ с}$. Между тем промежуток времени с момента появления ионного тока до достижения его максимального значения (см. рис. 1) составляет $\simeq 3 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. Очевидно, что в этом случае основным носителем отрицательного заряда необходимо считать

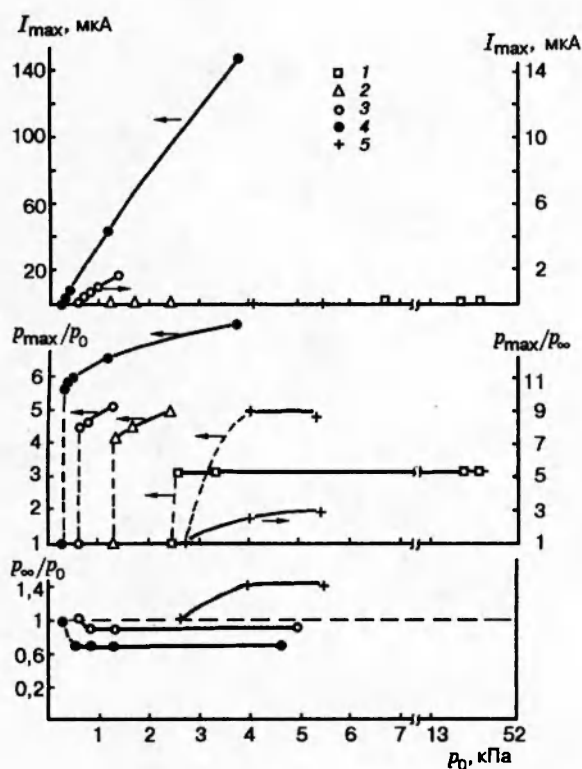


Рис. 2. Зависимости максимального тока проводимости, максимального и конечного давлений (после воспламенения) от начального давления смесей:

1 — 2,82 % GeH₄ + 97,18 % O₂; 2 — 4,85 % GeH₄ + 95,15 % O₂; 3 — 10 % GeH₄ + 90 % O₂; 4 — 20 % GeH₄ + 80 % O₂; 5 — 89,5 % GeH₄ + 10,5 % O₂

молекулярный ион кислорода, и тогда

$$I = \bar{e}c_i\mu_iUF/d. \tag{3}$$

Зная значение подвижности O₂⁻ ($\mu_i^0 = 1,8 \text{ см}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$ [13]) при нормальных условиях (101 кПа, 293 К) и ее зависимость от температуры и давления ($\mu_i = \mu_i^0(p_0/p)(T_0/T)^{1/2}$ [14]), определили значения $\mu_i = 9,1 \text{ см}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$ при $T_{\text{max}} = 1945 \text{ К}$ и $p_{\text{max}} = 7,7 \text{ кПа}$. Максимальную температуру оценили, исходя из относительного изменения давления во время воспламенения, по соотношению $T_{\text{max}} = T_0 p_{\text{max}}/p_0$. Подставив μ_i , а также экспериментально измеренное значение максимального ионного тока ($I_{\text{max}} = 45 \text{ мкА}$) в (3), определили концентрацию $[O_2^-] \approx 6,4 \cdot 10^{11} \text{ 1/см}^3$, которая близка к концентрации носителей зарядов, регистрируемых при горении углеводородов [6–11].

Аналогичным образом можно определить концентрацию заряженных частиц и для опытов, представленных на рис. 2.

Вычислив степень ионизации относительно концентрации недостающего реакционно-го компонента (моногермана) при различных p_0 (и соответственно T_{max}), оценили эффективную энергию активации хемоионизации E . Эти результаты в виде аррениусовской зависимости представлены на рис. 4, откуда следует $E \approx 44 \text{ ккал/моль}$.

Отметим, что энергия ионизации самого легко ионизируемого молекулярного компонента в данной реакционной системе (атомов Ge) составляет более 180 ккал/моль [15].

Очевидно, что объяснить ионизацию просто разогревом невозможно. Причем, как видно из рис. 2, проводимость регистрируется также при меньших разогревах смесей. В качестве более вероятных путей образования заряженных частиц следует рассмотреть либо квадратичное взаимодействие промежуточных активных частиц (в том числе атомов, радикалов или возбужденных частиц), либо гомогенное фазообразование со значительным

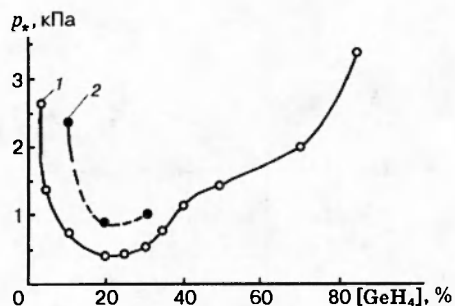


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости критических давлений воспламенения смесей от объемного содержания моногермана при поджиге нагретой спиралью (1) и искрой (2) ($T_0 = 290$ K)

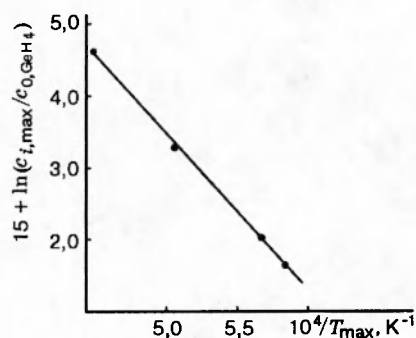


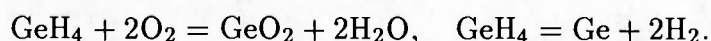
Рис. 4

Рис. 4. Зависимость относительной степени ионизации от максимальной температуры в зоне воспламенения смеси 20 % GeH_4 + 80 % O_2 ($T_0 = 290$ K)

тепловыделением и ионизацией на границе раздела фаз образующихся твердых частиц. Известно [16], что энергия выхода электронов с твердой поверхности часто значительно ниже, чем потенциал ионизации отдельных молекулярных частиц. Следует ожидать, что объемное фазообразование при воспламенении смесей $\text{GeH}_4 + \text{O}_2$ так же, как и при разложении моногермана [17], проявляет критический характер. Причем область параметров по начальным давлениям и концентрациям, при которых наблюдается гомогенное фазообразование, может быть значительно уже области воспламенения. В таком случае, если действительно ионизация связана с гомогенным фазообразованием, из сказанного выше следует, что и область начальных давлений и концентраций, при которых наблюдается ионизация, также должна быть уже, чем область воспламенения. Однако данный экспериментальный факт нельзя рассматривать как однозначное доказательство такого механизма ионизации. Для более однозначного вывода необходимо провести одновременное исследование непосредственно объемного фазообразования и ионизации во время воспламенения смесей.

Значительное уменьшение I_{max} при удалении от оптимального по воспламеняемости состава смесей ($[\text{GeH}_4] = 20\%$) может быть объяснено также снижением концентрации промежуточных активных частиц. Квадратичное взаимодействие последних рассмотрим в качестве возможного канала образования заряженных частиц. Нельзя также исключать возможность изменения механизма хемоионизации при варьировании состава реакционной смеси, как было показано ранее для окисления углеводородов [10, 11].

Как видно из рис. 3, при $[\text{GeH}_4] > 25\%$ растет критическое давление воспламенения или же снижается воспламеняемость реакционной смеси. При этом увеличение концентрации GeH_4 выше 30% приводит также к изменению брутто-процесса. Наряду с окислением моногермана происходит и его разложение:



При $[\text{GeH}_4] > 50\%$ вклад реакции разложения становится настолько значительным, что суммарная реакция сопровождается ростом давления (см. рис. 2).

В работе [5] высказано предположение об участии заряженных частиц в разветвленно-цепном процессе в целом и в ионно-молекулярной реакции в частности, что приводит к разветвлению числа активных носителей цепей, в данном случае заряженных частиц. На этой основе исходя из того, что многие ионно-молекулярные экзотермические реакции протекают практически без энергии активации, оценен возможный вклад этих реакций в разветвление в целом. Согласно этим оценкам до 20 % разветвлений может протекать с участием заряженных частиц.

Для проверки такого предположения провели опыты с инициированием воспламенения искрой. При этом значения p_* оказались значительно выше, чем при поджиге спиралью (см. рис. 3). Вместе с тем, даже при тех значениях p_0 , при которых поджиг искрой не приводил к воспламенению смеси, ток проводимости более чем на порядок превышал его значение в опытах со спиралью (при тех же давлениях после поджига). Это означает, что при поджиге искрой в условиях более высокой концентрации заряженных частиц невозможно инициировать воспламенение.

Очевидно, что участие заряженных частиц непосредственно в реакции разветвления реакционных цепей незначительно. На это указывает также температурная зависимость, например, первого предела самовоспламенения [1], свидетельствующая о значительной энергии активации реакции, лимитирующей скорость разветвления. Между тем, как отмечено выше, реакция разветвления с участием заряженных частиц должна протекать без энергии активации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-18047) и Международного научного фонда Сороса (грант NL5000, NL5300).

ЛИТЕРАТУРА

1. Азатян В. В., Айвазян Р. Г. Кинетические закономерности окисления моногермана // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32, № 5. С. 1031–1035.
2. Shantarovich P. S. On the kinetics of the oxidation of hydrides in the gaseous phase. Pt 1. The oxidation of the monosilane // Acta Physicochemica URSS. 1935. V. 2. P. 633–646.
3. Вартанян А. А. Изучение кинетических закономерностей окисления дихлорсилана и моносилана кислородом: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Черногловка, 1991.
4. Азатян В. В., Лукашов А. С., Нагорный С. С. и др. Кинетические закономерности фазообразования при окислении силана и дихлорсилана кислородом // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34, № 3. С. 404–407.
5. Azatyan V. V., Rubtsov N. M., Ryzhkov O. T., Temchin S. M. The chemoionization in low temperature branching chain processes // Proc. of the Russian-Japanese Seminar on Combustion. Chernogolovka, 1993. P. 41–43.
6. Calcote H. F. // VIII Symp. (Int.) on Combustion. Baltimore: Williams and Wilkins, 1962. P. 184.
7. Степанов Е. М., Дьячков Б. Г. Ионизация в пламени и электрическое поле. М.: Металлургия, 1968.
8. Шебеко Ю. Н., Зверев Е. Н., Ильин А. Б. и др. Ионизационные явления при самовоспламенении горючих газов и паров органических веществ // Хим. физика. 1982. № 12. С. 1721.

9. **Фиалков Б. С., Шебеко Ю. Н., Муравлев В. К., Ильин А. Б.** Исследование электрофизических процессов при самовоспламенении газов и паров органических веществ // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25, № 3. С. 535.
10. **Зиновьев Л. А., Фиалков Б. С.** Процессы ионизации при окислении этанола // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66, № 9. С. 2555.
11. **Зиновьев Л. А., Фиалков Б. С.** Ионизационные процессы при окислении смеси пропан — бутан — воздух // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67, № 3. С. 438.
12. **Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.** Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
13. **Кошкин Н. И., Ширкевич М. Г.** Справочник по элементарной физике. М.: Наука, 1972.
14. **Физическая энциклопедия** // Большая Российская энциклопедия. М., 1992. Т. 3.
15. **Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону:** Справочник / Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
16. **Яворский Б. М., Детлаф А. А.** Справочник по физике. М.: Наука, 1968.
17. **Азатян В. В., Айвазян Р. Г., Рубцов В. И., Мержанов А. Г.** Кинетические закономерности фазообразования и качество слоев Ge в процессе термораспада моногермана // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35, № 1. С. 30–37.

*Поступила в редакцию 17/VII 1995 г.,
в окончательном варианте — 9/XI 1995 г.*
