

МЕХАНИЗМ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСПАДА ГЕРМАНИЯ

В. Н. Смирнов

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

chip@telecont.ru

Аннотация

На основе измерения временных профилей атомов германия при распаде германия в инертном газе и кинетики хемилюминесценции при распаде германия в инертном газе в присутствии закиси азота за отраженными ударными волнами в области температур 1060–1500 К и полной плотности $\sim 10^{-5}$ моль/см³ получены константы скорости для двух стадий диссоциации германия ($\text{GeH}_4 \rightarrow \text{GeH}_2 + \text{H}_2$ (I) и $\text{GeH}_2 \rightarrow \text{Ge} + \text{H}_2$ (II)). Анализ в рамках теории РРKM позволил получить следующие выражения для констант скорости этих реакций в пределе высоких и низких давлений (энергия активации в кДж/моль):

$$k_{1,\infty} = 2.0 \times 10^{14} \exp(-208.0/RT), \text{ с}^{-1},$$

$$k_{1,0} = 1.7 \times 10^{18} (1000/T)^{3.85} \exp(-208.0/RT), \text{ см}^3/(\text{моль с}),$$

$$k_{2,0} = 2.8 \times 10^{15} (1000/T)^{1.32} \exp(-135.0/RT), \text{ см}^3/(\text{моль с}).$$

Полученные результаты в совокупности с имеющимися данными об энтальпии образования радикала GeH_2 показывают, что обратная реакция для стадии (I) имеет значительный энергетический барьер, около 70 кДж/моль, в то время как барьер для внедрения атома германия в молекулу водорода оценивается величиной менее 10–15 кДж/моль.

MECHANISM AND THERMOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF GERMANIUM DECOMPOSITION

Measurements of time profiles of germanium atoms during the decomposition of germanium in an inert atmosphere and of the kinetics of chemiluminescence during the dissociation of germanium in an inert gas in the presence of nitrous oxide behind reflected shock waves over a temperature range of 1060–1500 K and a total concentration of $\sim 10^{-5}$ mol/cm³ made it possible to determine the rate constants for the two stages of germanium dissociation ($\text{GeH}_4 \rightarrow \text{GeH}_2 + \text{H}_2$ (I) and $\text{GeH}_2 \rightarrow \text{Ge} + \text{H}_2$ (II)). An analysis within the framework of the RRKM theory yielded the following expressions for the rate constants of these reactions in the low- and high-pressure limits (activation energy, in kJ/mol):

$$k_{1,\infty} = 2.0 \times 10^{14} \exp(-208.0/RT), \text{ s}^{-1},$$

$$k_{1,0} = 1.7 \times 10^{18} (1000/T)^{3.85} \exp(-208.0/RT), \text{ cm}^3/(\text{mol s}),$$

$$k_{2,0} = 2.8 \times 10^{15} (1000/T)^{1.32} \exp(-135.0/RT), \text{ cm}^3/(\text{mol s}).$$

The results obtained, in conjunction with the published data on the enthalpy of formation of the GeH_2 radical, show that the reverse reaction for stage (I) is characterized by a significant energy barrier, about 70 kJ/mol, while the barrier for the insertion of the germanium atoms into the hydrogen molecule was estimated to be not higher than 10–15 kJ/mol.

1. Введение

Интерес к термическому распаду германия GeH_4 обусловлен его применением в производстве высокочистого германия, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ пленок, которые используются для

высокоскоростных электронных приборов [1], а также возможностью использования GeH_4 в качестве источника атомов германия для кинетических исследований.

Термический распад GeH_4 изучали в статических условиях [2, 3] с регистрацией роста давления, методом задержек воспламенения [4] и на одноимпульсной ударной трубе [5] с хроматографической и масс-спектрометрической регистрацией продуктов распада. В [5] на основе анализа кинетических и термодинамических данных в качестве первичного акта распада была предложена реакция



Измеряя выход HD при распаде дейтерированного германия GeD_4 в присутствии толуола, который оказался низким, авторы [5] пришли к выводу, что последующая стадия распада протекает также через элиминирование молекулярного водорода:



Следует отметить что данные [5] по образованию изотопозамещенного водорода подтверждают вывод о доминирующем вкладе реакции (I) в распад германия, поскольку единственной альтернативой является отщепление атома водорода, который, как известно, быстро реагирует с толуолом.

Таким образом, имеющиеся кинетические и термодинамические данные позволяют однозначно установить механизм диссоциационных стадий распада. Однако количественные кинетические характеристики реакции (I) нуждаются в уточнении, в то время как константа скорости реакции (II) не измерялась вообще. Следует отметить, что в экспериментах, проведенных в вышеупомянутых работах, авторы использовали достаточно высокую начальную концентрацию германия, $[\text{GeH}_4] \geq 3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что открывало путь для протекания вторичных реакций типа $\text{Ge} + \text{GeH}_2 \rightarrow \text{продукты}$, $\text{GeH}_2 + \text{GeH}_2 \rightarrow \text{продукты}$, $\text{GeH}_2 + \text{GeH}_4 \rightarrow \text{продукты}$ и другие. В частности, авторы [5] пришли к выводу, что измерения в статическом реакторе существенно осложнены гетерогенными процессами и дают значительно завышенные константы скорости распада германия в газовой фазе. Аналогичный вывод был сделан и в настоящей работе. Следует ожидать, что при больших концентрациях GeH_4 вполне возможно влияние вторичных процессов на результаты измерения константы скорости первичного акта распада.

Эти обстоятельства стали мотивацией для проведения измерений, в которых роль вторичных реакций была бы минимизирована и имелась бы возможность определения константы скорости реакции (II).

2. Эксперимент

В настоящей работе распад германия исследовали при низкой исходной концентрации $[\text{GeH}_4] \approx (5-10) \times 10^{-11} \text{ моль/см}^3$, время наблюдения составляло менее 1000 мкс, условия, которые существенно ограничивают возможность протекания вторичных реакций. Эксперименты проводили на установке ударная труба, описанной в [6, 7]. Атомы германия регистрировали на резонансной линии при $\lambda = 265.1 \text{ нм}$. В качестве источника резонансного излучения применяли шариковую германиевую лампу, возбуждаемую СВЧ-разрядом. Необходимую длину волны выделяли с помощью двухпризменного монохроматора ДМР-4. Кроме того, использовали хемиллюминесцентное свечение, возникающее при распаде германия в присутствии закиси азота на длине волны $\lambda = 410 \pm 60 \text{ нм}$, выделяемой с помощью стеклянного фильтра СС-8. Смеси содержали $5.0 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-3} \% \text{ GeH}_4$ в Ag в экспериментах с атомно-абсорбционной регистрацией атомов Ge и $7.0 \times 10^{-4} \% \text{ GeH}_4$ и 1.0 или 3.0% N_2O в Ag при измерении временного поведения интенсивности хемиллюминесценции. Измерения проводили в интервале температур 1060–1500 К при полной плотности $\sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ моль/см}^3$. Типичные осциллограммы

временного поведения резонансного поглощения атомами Ge и хемилюминесцентного свечения представлены на рис. 1.

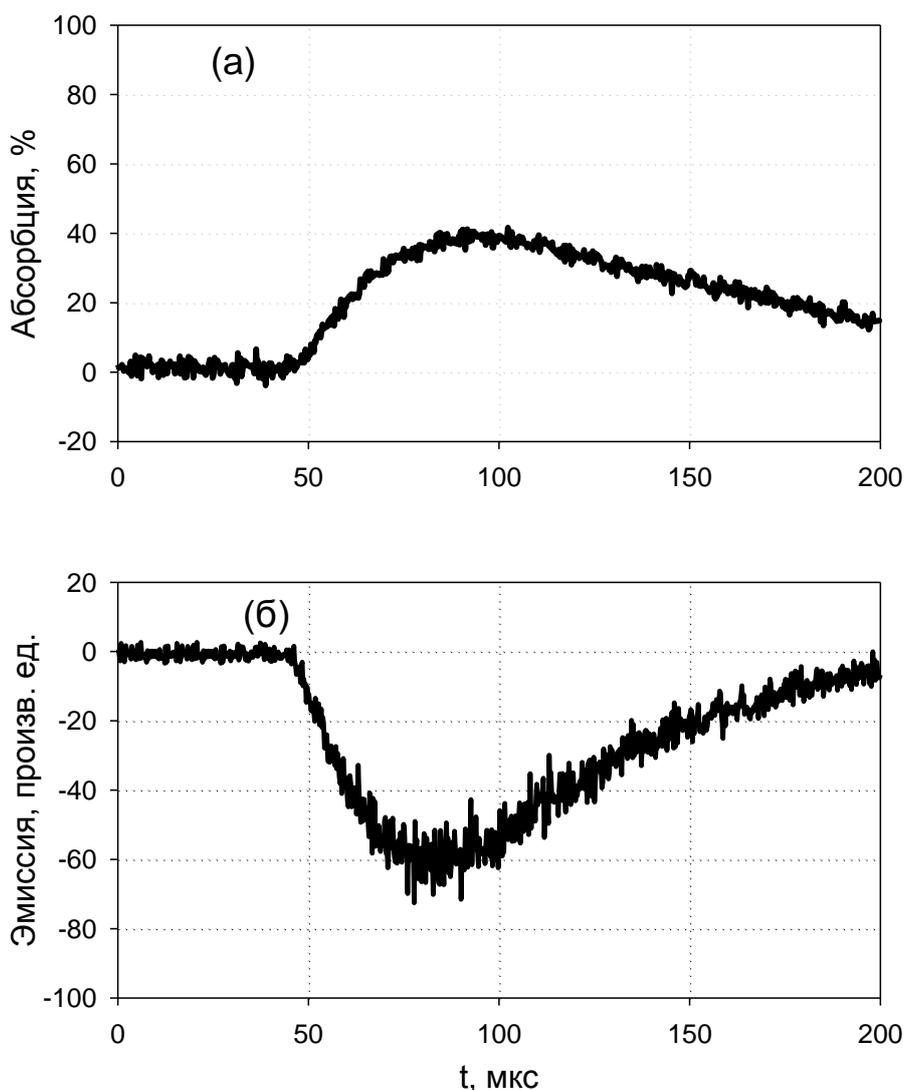


Рис. 1. Осциллограммы (а) резонансной абсорбции атомов Ge (1240 К, $[\text{Ar}] = 1.1 \times 10^{-5}$ моль/см³, $[\text{GeH}_4] = 1.1 \times 10^{-10}$ моль/см³, $\lambda = 265.1$ нм) и (б) хемилюминесценции от реакции Ge + N₂O (1250 К, $[\text{Ar}] = 1.0 \times 10^{-5}$ моль/см³, $[\text{GeH}_4] = 1.0 \times 10^{-10}$ моль/см³, $[\text{N}_2\text{O}] = 1.0 \times 10^{-7}$ моль/см³, $\lambda = 400 \pm 50$ нм).

3. Обработка и интерпретация экспериментальных данных по выходу атомов германия

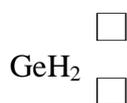
Как видно из осциллограммы, представленной на рис. 1, после участка нарастания концентрации атомов Ge наблюдается ее спад. При температурах выше 1700 К, выход атомов происходил за время, соизмеримое с временным разрешением системы (≈ 3 мкс), после чего атомы расходовались с характерным временем ≈ 20 мкс. При более низких температурах временной профиль концентрации атомов германия был более растянут, а его амплитуда меньше. Такое поведение можно объяснить наличием примеси O₂, который попадает в исследуемую смесь вместе с газом-разбавителем – аргоном (по паспортным данным содержание O₂ в Ar – 0.002%), и натеканием воздуха во время подготовки

эксперимента (скорость натекания составляла 10^{-3} Торр/мин). Другие возможности, например, реакции атомов Ge с молекулой GeH₄ или осколками ее распада, из-за низкой концентрации короткого времени существования GeH₄ не обеспечат наблюдаемую скорость их расходования даже при газокинетическом сечении взаимодействия. Согласно приведенным данным, содержание O₂ в смесях составляет примерно 0.004%, т. е. количество, которое достаточно, чтобы объяснить наблюдающуюся скорость расходования атомов Ge при высоких температурах (когда распад германия можно считать мгновенным) с использованием известных величин константы скорости для реакции (III).

Даже качественный анализ временных профилей поглощения атомами германия позволяет придти к выводу, сделанному в [5]: распад германия состоит из двух стадий – реакций (I) и (II). Действительно, как видно из рис. 1, при температуре 1240 К концентрация атомов к концу осциллограммы (200 мкс) спадает примерно на 2/3. Поскольку кислород находится в избытке, это означает, что к этому моменту примерно 2/3 молекул, из которых образуется атомы германия (герман или промежуточные радикалы – в зависимости от того, какая стадия процесса является лимитирующей) распались, т.е., характерное время распада составляет менее 200 мкс, что соответствует эффективной константе скорости расходования германия $\approx 5.0 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$.

Это позволяет исключить из рассмотрения реакцию $\text{GeH}_4 + \text{M} \rightarrow \text{GeH}_3 + \text{H} + \text{M}$, которая является единственной альтернативой (I), поскольку при 1240 К даже ее максимальная константа скорости, рассчитанная в пределе низких давлений без учета переходности по давлению [8] с использованием энтальпии разрыва связи GeH₃–H $\Delta H_{2,0}^0 = 364 \pm 21 \text{ кДж/моль}$ [9] составляет при 1240 К 1.0 с^{-1} , т.е. более, чем на три порядка меньше эффективной скорости распада германия. Это означает, что если бы реакция с отрывом атомарного водорода была бы лимитирующей (все остальные стадии отрыва водорода, вплоть до образования атомов германия, протекали бы быстрее), то максимальная концентрация атомов германия при наших условиях не могла бы превысить $2 \times 10^{-14} \text{ моль/см}^3$ (даже без учета их расходования в реакции с молекулярным кислородом), величина намного ниже порога чувствительности атомно-резонансных измерений при наших условиях. Другие возможности, например отрыв нескольких осколков, маловероятны, так как энергетически еще менее выгодны.

Аналогичные рассуждения приводят к выводу о том, что распад гермилена протекает в одну стадию – с отщеплением молекулы водорода. В самом деле, распад радикала GeH₂, в принципе, может приводить к образованию атомов Ge по двум возможным каналам:



Независимо от того, как быстро протекает первая из этих двух реакций, можно утверждать, что наблюдающиеся в опытах атомы Ge образуются по каналу (II), поскольку в противном случае промежуточным соединением на пути их образования оказался бы радикал GeH. Энергия разрыва связи Ge–H составляет $310 \pm 8 \text{ кДж/моль}$ [9], что дает возможность оценить константу скорости распада GeH, принимая величину предэкспоненциального фактора по аналогии с другими двухатомными молекулами [10]. Оценки показывают, при 1240 К и полной плотности $\approx 10^{-5} \text{ моль/см}^3$, константа скорости распада GeH составляет 10^{-2} с^{-1} . Другими словами, если бы образование атомов германия протекало через распад этого радикала, то за время наблюдения в наших опытах концентрация атомов Ge не превысила бы $2 \times 10^{-16} \text{ моль/см}^3$, которая, конечно же, недоступна для регистрации по атомно-абсорбционной методикой в наших условиях, так как надежно

детектируемая концентрация атомов Ge составляет 10^{-11} – 10^{-10} моль/см³. Таким образом, образование атомов Ge при распаде германия протекает в две стадии – (I) и (II).

При этих условиях временное поведение концентрации атомов германия определяется реакциями (I), (II) и



Аналитическое решение имеет вид:

$$[\text{Ge}] = [\text{GeH}_4]_0 \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} [(e^{-k_1 t} - e^{-k_3[\text{O}_2] t}) / (k_3[\text{O}_2] - k_1) - (e^{-k_2 t} - e^{-k_3[\text{O}_2] t}) / (k_3[\text{O}_2] - k_2)]. \quad (1)$$

При выводе уравнения (1) взаимодействие GeH₂ с O₂ и GeH₄ с O не учитывали ввиду сравнительно низких констант скорости этих реакций [11, 12]. Как показывают оценки, основанные на термодинамических данных из [8] [9], еще меньшее влияние оказывает реакция отрыва атома водорода от германия и гермилена с образованием HO₂: характерное время этих процессов равно или превышает 1 с, т.е., на три порядка длиннее характерного времени распада германия, и тем более, гермилена.

Поскольку величина $k_3[\text{O}_2]$ была получена из экспериментов при высоких температурах (из скорости спада концентрации атомов Ge после прохождения максимума), остается определить величины k_1 и k_2 .

Осциллограммы поглощения были конвертированы во временные профили концентрации атомов Ge с помощью модифицированного закона Ламберта–Бэра [13], согласно которому оптическая плотность связана с концентрацией атомов как

$$D = (\sigma[\text{Ge}]l)^\gamma,$$

где σ – сечение поглощения было определено из высокотемпературных опытов, для которых выход атомов Ge можно считать равным 100%, $[\text{Ge}]$ – концентрация атомов германия, $l = 7.5$ см – длина оптического пути, $\gamma = 0.8$ – показатель (взят по аналогии с величиной для атомов кремния [14]).

Варьируя k_1 и k_2 , мы смогли подогнать расчетные профили к экспериментально измеренным. Однако, в силу того, что k_1 и k_2 входят в выражение (1) симметричным образом, каждый профиль мог быть описан двумя наборами их величин: $k_1 = a$, $k_2 = b$ и $k_1 = b$, $k_2 = a$. При этом $a \gg b$, т.е. одна из стадий является лимитирующей.

Вопрос о том какая был решен следующим образом. Если предположить, что лимитирующим является распад GeH₂, то, как показывают оценки, сделанные на основе расчетов по теории РРKM в пределе низких давлений [8], для объяснения наблюдаемой энергии активации, ~200 кДж/моль, необходимо предположить, что энергетический барьер для распада GeH₂ составляет не менее 213 кДж/моль, что приводит, однако, к значению k_2 на два порядка ниже экспериментальных величин. Таким образом, лимитирующей стадией, наиболее вероятно, является первая стадия распада – реакция (1). Как будет показано, такое предположение приводит к полному совпадению измеренных и рассчитанных величин k_1 и k_2 и к удовлетворительному согласию соответствующих термодинамических данных с имеющимися в литературе.

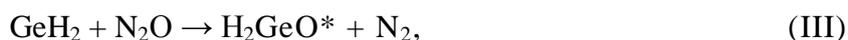
4. Интерпретация экспериментальных данных по эмиссии электронно-возбужденной окиси германия GeO*

Поскольку временные профили атомов германия чувствительны только к константе скорости лимитирующей стадии, k_1 , чтобы определить k_2 , необходимо было найти способ измерения профиля концентрации гермилена [GeH₂], который, очевидно, чувствителен к обоим стадиям распада германия. Не располагая инструментальными возможностями измерения с помощью высокочувствительной абсорбционной методики, как в случае SiH₂

[15], мы обратились к эмиссионным измерениям. Кроме того, мы надеялись, что такие измерения позволят расширить диапазон измерений в область более низких температур, где абсорбционно-резонансные измерения концентрации атомов Ge невозможны из-за влияния примесей кислорода. Аналогичная эмиссионная методика была использована в [16] для изучения распада силана.

Типичная осциллограмма свечения при нагреве за ударной волной смеси $\text{GeH}_4\text{-N}_2\text{O-Ar}$ показана на рис 16. Контрольные опыты со смесями, содержащими только GeH_4 или N_2O , в исследованной области температур свечения не давали. Хемилюминесценцию при взаимодействии атомов германия с закисью азота наблюдали в [17, 18] и произвели идентификацию электронных переходов. В спектральной интервал вырезаемый фильтром СС-8 попадают переходы ($a^3\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$).

По аналогии со схемой, предложенной для описания профилей хемилюминесцентного свечения при распаде силана [16], временное поведение хемилюминесценции описывали следующей схемой (звездочка означает молекулы в электронно-возбужденном состоянии):



Квантово-механический расчет энтальпии образования H_2GeO [19] показывает, что реакция (III) достаточно экзотермична, чтобы получить H_2GeO^* , излучающее в выделенном спектральном диапазоне. Однако мы не располагаем информацией о том, имеет ли молекула H_2GeO соответствующие электронные уровни. Кроме того, мы не наблюдали, как это было в случае реакции $\text{SiH}_2 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}^* + \text{N}_2$, что временной профиль хемилюминесценции зависит от концентрации N_2O . Это означает, что скорость реакции (III) невелика, по крайней мере, существенно меньше, чем скорость аналогичной реакции с участием SiH_2 , которая также относительно низка [16, 20]. Дополнительным аргументом в пользу того, что вклад от H_2GeO^* в наблюдаемую хемилюминесценцию несущественен служит то, что авторы [18] не наблюдали вклада в хемилюминесценцию от H_2GeO^* для реакции между продуктами разложения GeH_4 в тлеющем разряде и N_2O .

Таким образом, основным источником хемилюминесценции в данной системе является, по-видимому, GeO^* . Однако для поставленной задачи извлечения констант скорости реакций (I) и (II) из временных профилей хемилюминесценции относительный вклад GeO^* и H_2GeO^* не имеет значения. Единственным требованием является то, чтобы характерное время увода атомов Ge и характерные времена тушения GeO^* и H_2GeO^* были намного короче характерных времен реакций (I) и (II). Согласно [21] характерное время взаимодействия Ge с N_2O при концентрациях N_2O и температурах, использованных в настоящей работе составляет менее 1 мкс. То, что время жизни GeO^* и, возможно, H_2GeO^* (если эта молекула образуется), достаточно мало следует из контрольных экспериментов при температуре ~ 1700 К, характерная длительность спада излучения в которых составляла $\sim 3\text{--}4$ мкс. Учитывая высокую скорость дезактивации GeO^* и H_2GeO^* , а также взаимодействия

атомов Ge с N₂O, можно показать, что для этих частиц (Ge, GeO*, H₂GeO*) выполняются условия квазистационарности; при этом интенсивность хемилюминесценции оказывается пропорциональной концентрации GeH₂.

Как отмечено выше, в отличие от системы содержащей силан, трехкратное изменение концентрации N₂O не влияло на форму временного профиля хемилюминесценции. Это позволило сделать вывод, что скорость реакции N₂O с радикалами GeH₂ существенно ниже, чем скорость их распада. Решение кинетических уравнений при этих условиях приводит к следующему выражению для интенсивности излучения:

$$I(t) = C[\text{GeH}_2] = C [\text{GeH}_2] [k_1 / (k_2 - k_1)] [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)], \quad (2)$$

где *C* – множитель, зависящий от кинетических и радиационных характеристик реагирующей смеси и параметров регистрирующей системы, но независимый от времени. Абсолютное значение *C* для использованного метода несущественно. Обработка временных профилей хемилюминесценции в рамках уравнения (1) позволяет получить величины *k*₁ и *k*₂.

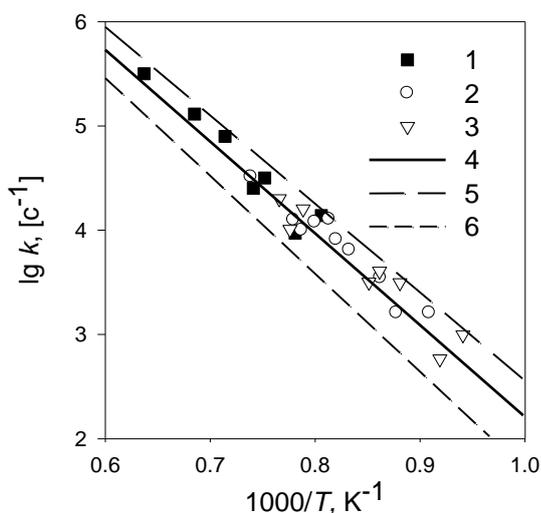


Рис. 2. Температурная зависимость константы скорости диссоциации GeH₄, полученная из временных зависимостей (*I*) концентрации атомов Ge и интенсивности хемилюминесценции от реакции Ge + N₂O в присутствии (2) 1.0 и (3) 3.0% N₂O. Расчет с величинами барьера диссоциации (4) 208, (5) 200 и (6) 220 кДж/моль.

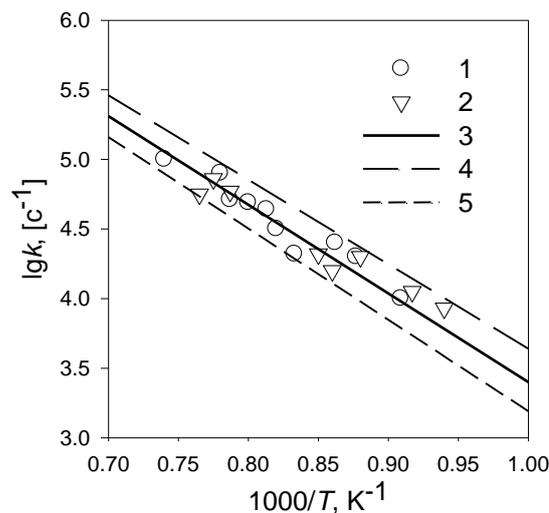


Рис. 3. Температурная зависимость константы скорости диссоциации GeH₂, полученная из временных зависимостей интенсивности хемилюминесценции в присутствии (1) 1.0 и (2) 3.0% N₂O. Линии – расчет для *E*_{0,2} = (3) 135.0, (4) 130.0 и (5) 140.0 кДж/моль.

Поскольку каждый профиль может быть описан двумя наборами констант скорости, с *k*₁ > *k*₂ и *k*₁ < *k*₂, то мы использовали вывод, сделанный выше, что *k*₁ < *k*₂.

Полученные температурные зависимости констант скорости реакций (I) и (II) показаны на рис. 2 и 3. Как видно, наблюдается хорошее согласие между величинами *k*₁, полученными атомно-абсорбционным и эмиссионным методами.

5. Расчет термического распада германия в рамках теории РРКМ

Расчеты константы скорости термического распада германия k_1 в рамках теории РРКМ проводили так же, как это было сделано для силана – на основе численного решения микрокинетического уравнения [22]. Необходимые параметры представлены в таблице. Поправки на адиабатические вращения ввиду их малости вводили в виде числового множителя $F_e^+ = (I_1^+ I_2^+ / I_1 I_2)^{0.5}$, где I_1^+ , I_2^+ , I_1 , I_2 – два наибольших момента инерции для переходного состояния и исходной молекулы соответственно. По аналогии с силаном, значение F_e^+ было принято равным 1.6 [22].

Таблица

Параметры, использованные при расчете констант скоростей распада GeH_4 и GeH_2

Параметр	Примечания, ссылки
GeH₄	
Частоты колебаний, см ⁻¹ $\nu_1 = 2106$ $\nu_2 = 930.6$ (2) $\nu_3 = 2111.8$ (3) $\nu_4 = 819.3$ (3)	[23]
Энергия разрыва связи $\text{GeH}_2\text{-H}_2$, 208.0 кДж/моль.	Подбирали так, чтобы описать измеренную температурную зависимость k_1 .
Предэкспонент для константы скорости реакции (I) в пределе высоких давлений, $A_\infty = 2.0 \times 10^{14}$, с ⁻¹ .	Рассчитан квантово-механическими методами [1].
Поправка на слабые столкновения, $\beta_c = 50/T$.	Принята на основе анализа данных [8].
Константа скорости бинарных столкновений $Z = 2.85 \times 10^{14} \times (1000/T)^{0.3}$ см ³ /(моль с)	Рассчитана на основе молярного объема и температур кипения GeH_4 и Ar [24, 25].
GeH₂	
Частоты колебаний, см ⁻¹ $\nu_1 = 1887$ (1185) $\nu_2 = 920$ (924) $\nu_3 = 1864$ (2063)	Частоты для состояния ¹ A ₁ , эксперимент [26]; для состояния ³ B ₁ (в скобках), расчет [27]; разность энергий между состояниями ³ B ₁ и ¹ A ₁ , 79.5 кДж/моль, расчет [27].
Энергия активационного барьера, 135.0 кДж/моль	Подбирали, так чтобы описать измеренную температурную зависимость k_2 .
$\beta_c = 50/T$	как для GeH_4
$Z = 2.5 \times 10^{14} (1000/T)^{0.3}$ см ³ /(моль × с)	Принята по аналогии с SiH_2 [28]

Зависимость от энергии числа состояний переходного комплекса $W_{кв}(E)$ и плотности числа состояний исходной молекулы $N_{кв}(E)$, в которые в явном виде входит внешнее вращение, соответствующее K -ротатору, были рассчитаны и аппроксимированы полиномами, как описано в [22]:

$$W_{кв}(E) = 2.4796 - 0.4065255153z + 0.3324901086z^2 + 0.3177926491z^3 + 0.0752892474z^4 - 0.0254662616z^5,$$

$$N_{кв}(E) = 2.6073911014 - 4.0093740698z + 2.6663446812z^2 - 0.1274111761z^3,$$

где $z = \lg E$.

Графически эти зависимости представлены на рис. 4.

Варьируемым параметром модели была высота барьера реакции. Наилучшее согласие между расчетными и экспериментальными данными было получено для барьера реакции $E_1 = 208.0$ кДж/моль (рис. 2).

Эта величина несколько ниже полученной в [29] ($E_{0.1} = 218.0$ кДж/моль), поскольку в настоящей модели величина предэкспоненциального фактора для константы скорости в пределе высоких давлений была существенно ниже ($A_1 = 2.0 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$, получена на основе квантово-механических расчетов в [1]), чем в [29] ($A_1 = 3.0 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, оценка). Величина $E_{0.1} = 208.0$ кДж/моль заметно ниже, чем соответствующее значение для распада силана (245 кДж/моль; см. [22]).

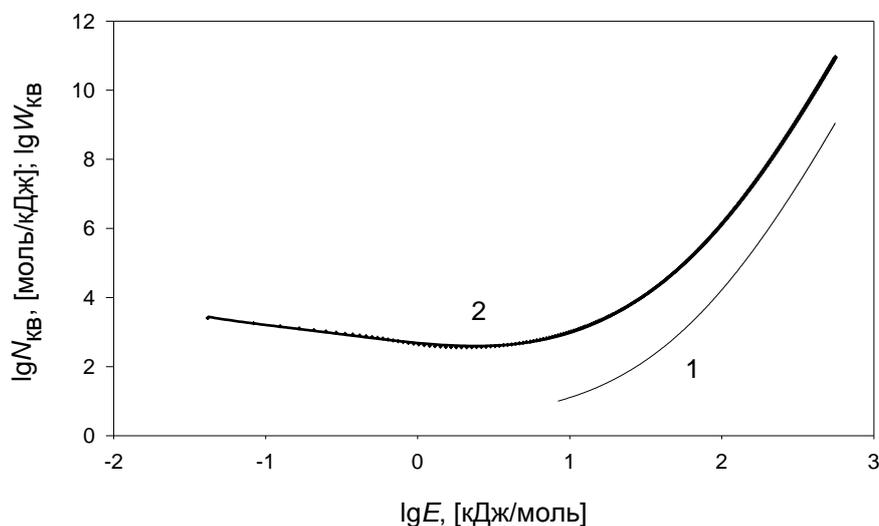


Рис. 4. (1) Плотность колебательно-вращательных состояний германия и (2) число открытых каналов переходного комплекса для диссоциации германия как функции энергии, отсчитываемой от основного состояния и от барьера реакции диссоциации соответственно.

Константы скорости для первой стадии распада германия в пределе высоких и низких давлений в области температур 1000–1500 К могут быть представлены как (газ-разбавитель – аргон; энергия активации в кДж/моль)

$$k_{1,\infty} = 2.0 \times 10^{14} \exp(-208.0/RT), \text{ с}^{-1},$$

$$k_{1,0} = 1.7 \times 10^{18} (1000/T)^{3.85} \exp(-208.0/RT), \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Поскольку при давлениях до нескольких десятков атмосфер распад трехатомных молекул происходит в пределе низких давлений, то для расчета константы скорости распада гермилена (реакция (II)) не было необходимости численно решать микрокинетическое уравнение. Расчет константы скорости распада гермилена (GeH_2) проводили таким же образом, как и для распада силилена (SiH_2) [28]. Необходимые для расчетов параметры представлены в таблице. Варьируемым параметром была высота барьера реакции. Наилучшее согласие с экспериментальными данными было получено для барьера реакции $E_2 = 135.0$ кДж/моль (рис. 3). Соответствующая константа скорости распада гермилена в атмосфере аргона в интервале температур 1000–1500 К может быть представлена как (энергия активации в кДж/моль)

$$k_{2,0} = 2.8 \times 10^{15} (1000/T)^{1.32} \exp(-135.0/RT), \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Определение константы скорости диссоциации GeH_2 в пределе высоких давлений не

имеет смысла, так как для трехатомных молекул, особенно с низкой прочностью связи, этот предел практически недостижим. Следует отметить, что константа скорости диссоциации этого радикала получена впервые.

6. Сопоставление константы скорости распада германия с литературными данными

Поскольку данные по константе скорости первичной стадии распада германия, представленные в литературе, были получены при различных давлениях и в различных средах, они могли бы быть сопоставлены непосредственно, если бы распад протекал в одном из двух предельных режимов – в режиме высоких или низких давлений.

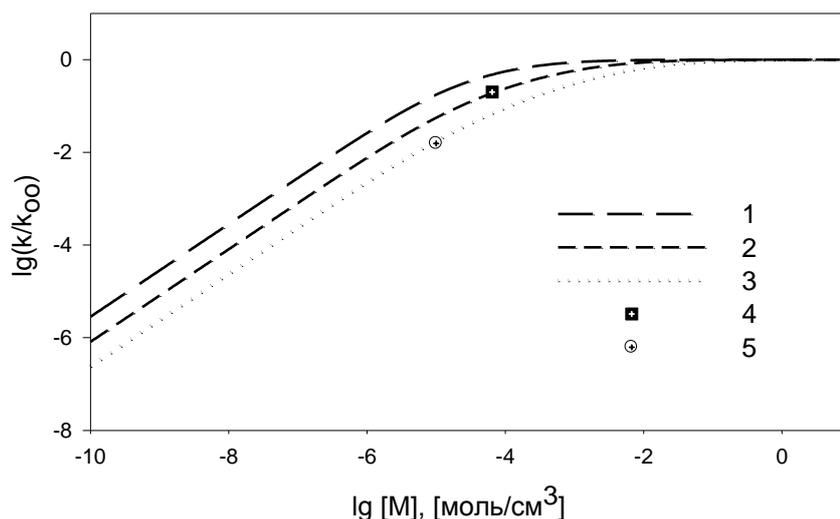


Рис. 5. Переходные кривые для распада германия при различных температурах: (1) 600, (2) 1000, (3) 1400 К, (4) [5], (5) наст. работа.

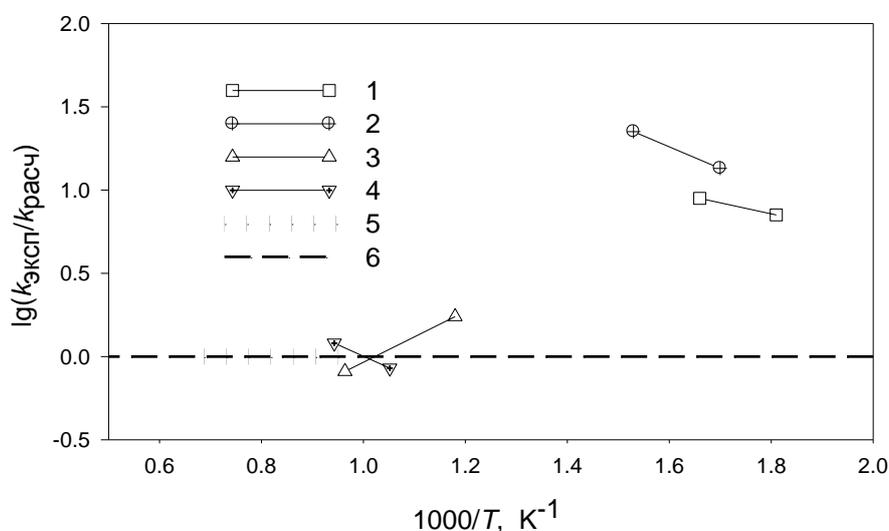


Рис. 6. Сравнение измеренной и рассчитанной констант скорости диссоциации германия: (1) [2] ($[M] \approx 1.1 \times 10^{-5}$ моль/см³), (2) [3] ($[M] \approx 6.4 \times 10^{-7}$ моль/см³), (3) [4] ($[M] \approx 7.5 \times 10^{-5}$ моль/см³), (4) [5] ($[M] \approx 6.4 \times 10^{-5}$ моль/см³), (5) наст. работа. Пунктирная линия (6) соответствует полному совпадению с предсказаниями модели.

Как видно из рис. 5, это не так – во всем диапазоне и температур и полных концентраций (10^{-6} – 10^{-4} моль/см³), где изучали распад германия, реакция протекает в переходной по давлению области.

Поэтому сопоставление проводили в рамках предложенной модели, которая была подогнана к нашим данным, как описано выше. При расчетах в модель подставляли реальные давления и температуры, при которых проводились измерения. Эффективность германия, как партнера по соударениям, была принята равной утроенной величине эффективности для аргона на основе эмпирических рекомендаций [30].

На рис. 6 показаны отклонения от предсказаний модели для различных групп данных. Как видно результаты экспериментов на одноимпульсной ударной трубе и в статическом реакторе для измерения задержек воспламенения хорошо согласуются с предсказаниями модели. В тоже время, результаты измерений, в которых влияние гетерогенных факторов было велико существенно отличаются в сторону завышения. Это согласуется с выводами сделанными в [5] о значительной роли процессов на стенках реактора при низкотемпературном пиролизе.

7. Термохимические характеристики распада германия

Энергетическая диаграмма для двух стадий распада германия показана на рис. 7.

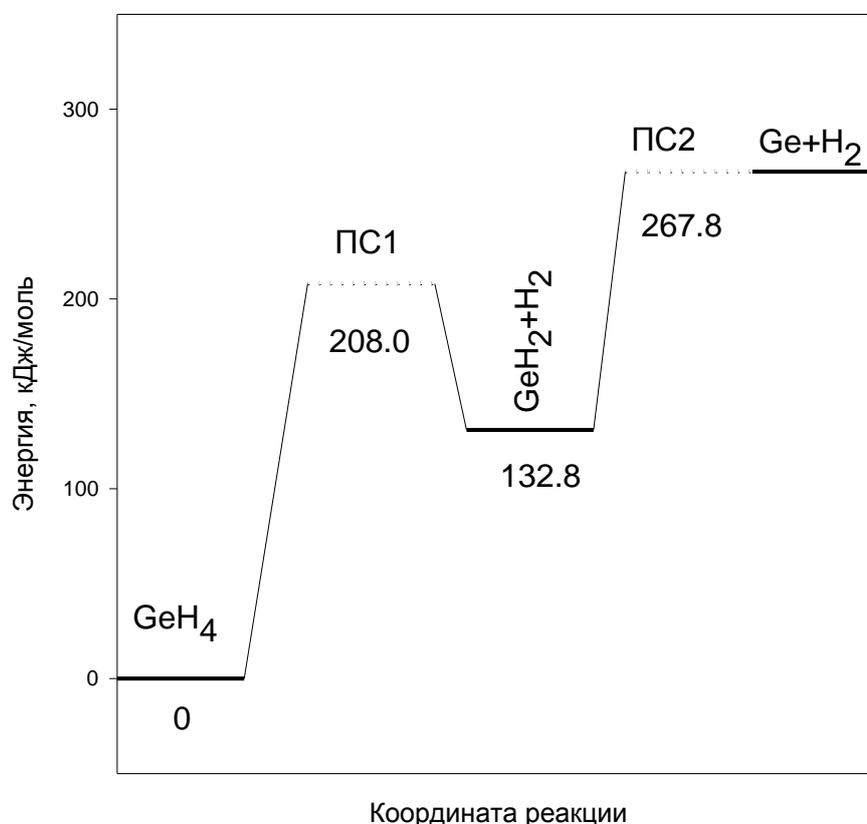


Рис. 7. Энергетическая диаграмма распада германия. PC1 и PC2 – переходные состояния для реакций (I) и (II), соответственно .

Представленные в настоящей работе данные позволяют оценить величины изменения энтальпии для реакций диссоциации (I) и (II), опираясь на экспериментальные наблюдения образования GeH₂ при совместном осаждении атомов Ge и H₂ [31] при чрезвычайно низкой

температуре, 3.5 К, которые предполагают, что барьер для рекомбинации $\text{Ge} + \text{H}_2 \rightarrow \text{GeH}_2$, реакции, обратной (II), отсутствует или преодолевается за счет подбарьерного туннелирования, т.е. в качестве верхней оценки для $\Delta H_{2,0}^{\circ}$ можно положить $\Delta H_{2,0}^{\circ} = E_{0,2} = 135$ кДж/моль. Поскольку суммарное изменение энтальпии для (I) и (II), т.е. для реакции $\text{GeH}_4 \rightarrow \text{Ge} + 2\text{H}_2$, хорошо известно ($\Delta H_{1,0}^{\circ} + \Delta H_{2,0}^{\circ} = 267.8$ кДж/моль, так как $\Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{GeH}_4) = 101.2$, $\Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{Ge}) = 369.0$ и $\Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{H}_2) = 0$ кДж/моль; [32]), то нижняя оценка для $\Delta H_{1,0}^{\circ}$ составляет 132.8 кДж/моль. Отсюда максимальная величина барьера реакции (-I), обратной (I), была оценена как $E_{0,-1} = E_{0,1} - \Delta H_{1,0}^{\circ} = 208.0 - 132.8 = 75.2$ кДж/моль.

Величина $\Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{GeH}_2)$ из данных работы [33] рассчитана на основе соотношения $\Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{GeH}_2) = \Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{Ge}_2\text{H}_6) + E_0 - \Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{GeH}_4) = 233.9 \pm 12.0$ кДж/моль, где E_0 – величина барьера реакции $\text{Ge}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{GeH}_4 + \text{GeH}_2$ (155 кДж/моль [23]). Значение $\Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{Ge}_2\text{H}_6) = 180.2$ кДж/моль взято из [34]. Аналогично, данные из [35] дают $\Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{GeH}_2) = 238.1 \pm 12.0$ кДж/моль.

Сопоставление полученной оценки $\Delta H_{1,0}^{\circ}$ с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными для этой величины показано на рис. 8.

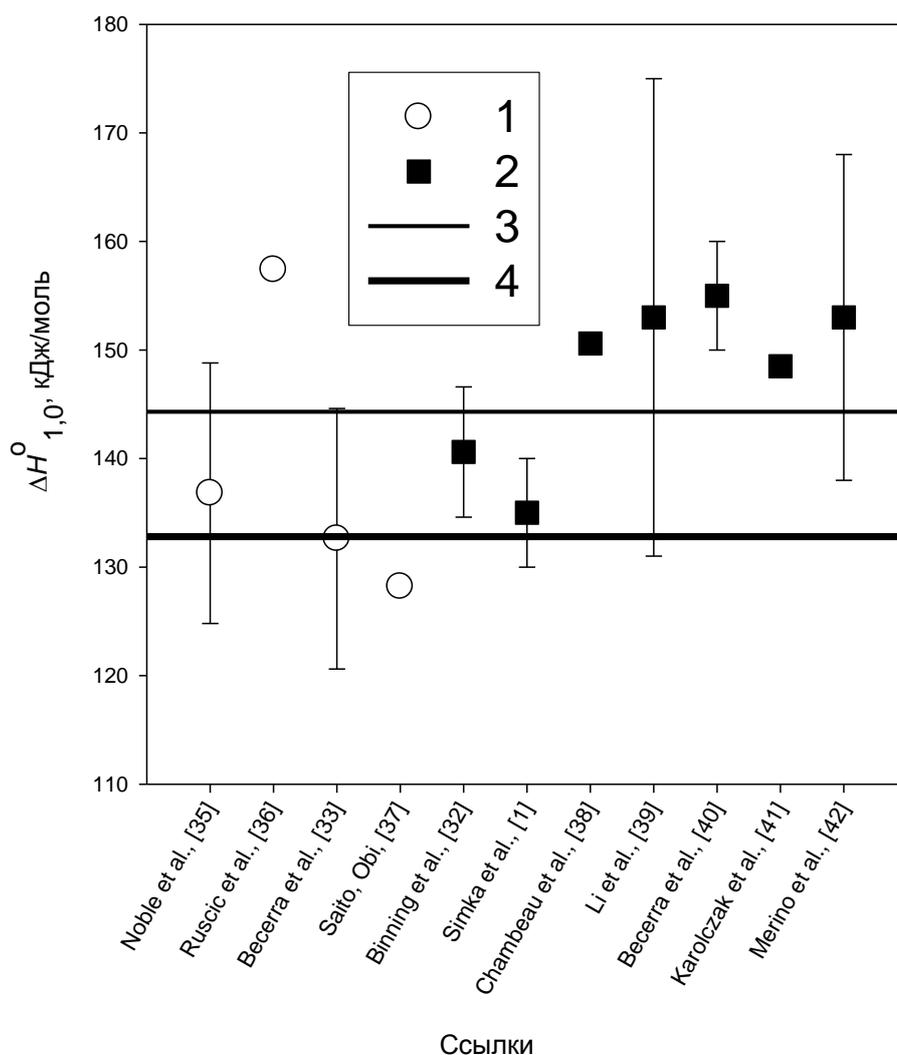


Рис. 8. Изменение энтальпии для реакции (I), полученные из энтальпий образования радикала GeH_2 , представленных в различных работах: (1) эксперимент, (2) квантово-химический расчет, (3) среднее значение; (4) оценка «снизу», полученная в настоящей работе.

Как видно, наблюдается хорошее согласие нашей предельной оценки с некоторыми экспериментальными и теоретическими значениями $\Delta H_{1,0}^0$. Поскольку распад радикала GeH_2 из основного состояния 1A_1 на $\text{Ge}(^3P)$ и $\text{H}_2(^1\Sigma)$ запрещен по спине, а распад через первый триплетный терм $\text{GeH}_2(^3B_1)$ имеет, согласно расчетам [41], дополнительный барьер, то эта реакция происходит, по-видимому, на поверхности, образованной пересечением синглетной и триплетной потенциальных поверхностей и поэтому может иметь дополнительный барьер, равный барьеру обратной реакции, $(-II)$. Действительно, если принять в качестве $\Delta H_{1,0}^0$ среднюю величину, полученную усреднением всех величин, представленных на рис. 8, $\Delta H_{1,0}^0 = 144.3$ кДж/моль. В этом случае $\Delta H_{2,0}^0 = 124.5$ кДж/моль, и, соответственно, $E_{0,-2} = 10.5$ кДж/моль.

Наиболее близким аналогом реакции $\text{GeH}_2 \leftrightarrow \text{Ge} + \text{H}_2$ из хорошо изученных реакций является $\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{O}$, которая также протекает через триплетный терм, вложенный в основной синглетный и имеет небольшой барьер для стадии рекомбинации [43].

8. Заключительные замечания

Таким образом, в настоящей работе показано, что распад германия с образованием атомов Ge протекает в две стадии, каждая из которых представляет отрыв молекулы водорода. Установлено, что лимитирующей является реакция (1), измерена константа ее скорости и проведено сопоставление с расчетом по теории РРKM. Получены выражения для константы скорости этой реакции в пределе высоких и низких давлений, соотношения, позволяющие проводить расчет константы скорости реакции (1) в широком интервале температур и давлений.

Впервые измерена константа скорости второй стадии распада германия – диссоциации гермилена. Путем сопоставления расчетных и экспериментальных данных оценен энергетический барьер для этой реакции.

На основе полученных экспериментальных данных и проведенных расчетов в рамках теории РРKM оценена энтальпия образования гермилена, радикала, играющего ключевую роль в CVD процессах. Величина энтальпии образования предполагает, что реакция обратная (I) – рекомбинация гермилена и молекулы водорода с образованием молекулы германия – характеризуется значительным энергетическим барьером, около 70 кДж/моль.

Литература

1. Simka H., Hierlemann M., Utz M., and Jensen, K.F. Computational chemistry predictions of kinetics and major reaction pathways for germane gas-phase reactions//J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. No. P. 2646-2654.
2. Tamaru K., Boudart M., and Taylor H. The thermal decomposition of germane. I. Kinetics//J. Phys. Chem. 1955 V. 59. No. P. 801.
3. Девярых Г. Г., Фролов И. А. Кинетика термического разложения моногермания//Журн. неорг. хим. 1966. Т. 11. № 4. С. 708-713.
4. Михеев В. С. Исследование процесса взрывного распада германия в газовой фазе. Дисс. на соискание учен. степ. канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1979. 125 с.
5. Newman C.G., Dzaronski L, Ring M.A., O'Neal H.E. Kinetics and mechanism of the germane decomposition//Int. J. Chem. Kinet. 1980. V. 12. No. 9. P. 661-670.
6. Заслонко И.С., Мозжухин Е.В., Мукосеев Ю.К., Смирнов В.Н. Неравновесная реакция между N_2O и CO в ударных волнах//Физика горения и взрыва, 1978, Т. 14, № 2, С. 101-108.
7. Ахмадов У.С., Заслонко И.С., Смирнов В.Н. Механизм и кинетика взаимодействия атомов Fe, Cr, Mo и Mn с молекулярным кислородом//Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 2. С. 291-297.
8. Troe. Theory of thermal unimolecular reactions at low pressures. II. Strong collision rate constants. Applications. J. Chem. Phys. 1977. V. 66. No. 11. P. 4758-4775.

9. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Справочник. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону/ под ред. Кондратьева В.Н. М.: Наука, 1974, С. 118.
10. Трое Ю., Вагнер Х. Физическая химия быстрых реакций. М.: Мир, 1976. С. 13.
11. Vecerra R., Bogdanov S.E., Egorov M.P., Nefedov O.M., Walsh R. Room temperature observation of GeH₂ and the first time-resolved study of some of its reactions//Chem. Phys. Lett. 1996. V. 260. Nos. 3-4. P. 433-440.
12. Herron, J.T. Evaluated chemical kinetic data for the reactions of atomic oxygen O(³P) with saturated organic compounds in the gas phase//J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 967-1003.
13. Acuna A.U. and Husain D. Kinetic Study of the Collisional Quenching of Electronically Excited Phosphorus Atoms, P(³D_J, ³P_J), by Polyatomic Molecules//J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1973. V. 69. P. 585-590.
14. Mick H.J., Smirnov V.N., Roth P. ARAS measurements on the thermal decomposition of silane//Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 6. P. 793-798.
15. Mick H.J., Markus M.W., Roth P., and Smirnov V.N. A shock-tube study of the thermal decomposition of Si₂H₆ based on Si and SiH₂ measurements//Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1995. V. 99. No 6. P. 880-890.
16. Вотинцев В.Н., Заслонко И.С., Михеев В.С., Смирнов В.Н. Механизм и кинетика распада силана//Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 4. С. 972-975.
17. Hager G., Wilson L. E., Hadley S.G. Reactions of atomic silicon and germanium with nitrous oxide to produce electronically excited silicon monoxide and germanium monoxide//Chem. Phys. Lett. 1974. V. 27. No. 3. P. 439-441.
18. Hager G., Harris R., and Hadley S.G. The $a^3\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ band systems of SiO and the $a^3\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ band system of GeO observed in chemiluminescence //J. Chem. Phys. 1975. V. 63. No. 7. P. 2810-2820.
19. So S.P. and Li W.K. A Theoretical Study of the Reaction of GeH₂ with CO₂ and the Dissociation Paths of the Reaction Products//J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. No. 18. P. 4002-4007.
20. Vecerra R., Frey H.M., Mason B.P., Walsh R. Absolute rate constant and temperature dependence for the reaction of silylene with nitrous oxide. Chem. Phys. Lett. 1991. V. 185. Nos. 5-6. P. 415-420.
21. Fontijn A., Felder W. HTFFR kinetics studies of the Ge/N₂O chemiluminescent reaction//J. Chem. Phys. 1980. V. 72. No. 8. P. 4315-4323.
22. Мик Х.Ю., Рот П., Смирнов В.Н. Оценка кинетических и термодинамических параметров реакций SiH₄ → SiH₂ + H₂ и Si₂H₆ → SiH₂ + SiH₄ на основе результатов измерений в ударных волнах//Кинетика и катализ, 1996, Т. 37, № 1, С. 5-16.
23. Справочник. Молекулярные постоянные неорганических соединений. 2-е изд. испр. и доп./под ред. Краснова К.С. Л.: Химия, 1978.
24. Gardiner W.C., Jr. and Troe J. Rate coefficients of thermal dissociation, isomerization, and recombination reactions. in Combustion Chemistry / Gardiner W.C., Jr., Ed. NY.: Springer, 1984. Ch. 4. P. 173-195.
25. Справочник. Физические величины. /под ред. Григорьева И.С. и Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991.
26. 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. No. 4. P. 1423-1430.
27. Barthelat J.C, Roch B.S., Trinquier G., Satge J. Structure and Singlet-Triplet Separation in Simple Germynes GeH₂, GeF₂, and Ge(CH₃)₂//J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. No. 12. P. 4080-4085.
28. Мик Х.-Ю., Рот П., Смирнов В.Н., Заслонко И.С. Образование атомов водорода при

- пиролизе силана в ударных волнах. Кинетика и термохимия распада SiH_4 , SiH_3 и SiH_2 //Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 4. С. 485-497.
29. Вотинцев В.Н., Заслонко И.С., Михеев В.С., Смирнов В.Н. О механизме распада германия//Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 6. С. 1297-1302.
 30. Quack M., Troe J. Unimolecular Reactions and Energy Transfer of Highly Excited Molecules. Reaction Kinetics. Specialist Periodical Reports/Eds. Ashmore P.O., Donovan R.J. L.: The Chemical Society, 1977. V. 2. Ch. 5. P. 175-238.
 31. Wang X.F. and Andrews L. Infrared Spectra of Group 14 Hydrides in Solid Hydrogen: Experimental Observation of PbH_4 , Pb_2H_2 , and Pb_2H_4 //J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. No. 21. P. 6581-6587.
 32. Binning R.C., Jr. and Curtiss L.A. Theoretical study of GeH_n , AsH_n , and SeH_n Bond dissociation energies//J. Chem. Phys. 1990. V. 92. No. 3. P. 1860-1864.
 33. Becerra R., Boganov S.E., Egorov M.P., Faustov V.I., Nefedov O.M., Walsh R. The Prototype Ge-H Insertion Reaction of Germylene with Germane. Absolute Rate Constants, Temperature Dependence, RRKM Modeling and the Potential Energy Surface //J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. No. 48, P. 12657-12665.
 34. Справочник. Термические константы веществ. / под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1970.
 35. Noble P.N., Walsh R. Kinetics of the gas-phase reaction between iodine and monogermane and the bond dissociation energy $D(\text{H}_3\text{Ge}-\text{H})$ // Int. J. Chem. Kinet. 1983. V. 15. No. 6, P. 547-560.
 36. Ruscic B., Schwarz M., Berkowitz J. Photoionization studies of GeH_n ($n=2-4$)//J. Chem. Phys. 1990. V. 92. No. 3. P. 1865-1875.
 37. Saito K., Obi K. The excited state dynamics of the $\tilde{A}^1\text{B}_1$ state of GeH_2 and GeD_2 radicals//Chem. Phys. 1994. V. 187. No. 3. P. 381-389.
 38. Chambreau S.D., Zhang J. GeH_x ($x=0-3$) and Ge_nH_x ($n=2-7$) in flash pyrolysis of GeH_4 //Chem. Phys. Lett. 2002. V. 351. Nos. 3-4. P. 171-177.
 39. Li Q.-S., Lu R.-H., Xie Y., Schaefer F. III Molecules for materials: Germanium hydride neutrals and anions. Molecular structures, electron affinities, and thermochemistry of $\text{GeH}_n/\text{GeH}_n^-$ ($n = 0-4$) and $\text{Ge}_2\text{H}_n/\text{Ge}_2\text{H}_n^-$ ($n = 0-6$)//J. Comput. Chem. 2002. V. 23. No. 16. P. 1642-1655.
 40. Becerra R., Boganov S.E., Egorov M.P., Faustov V.I., Nefedov O.M., and Walsh R. The insertion of germylene into the H-H bond; rate constant limits and thermochemistry. Ab initio and DTF calculations on the reactions of GeH_2 and SiH_2 with H_2 //Can. J. Chem. 2000. V. 78. No. 11. P. 1428-1433.
 41. Karolczak J., Harper W.W., Grev R.S., and Clouthier D. J. The structure, spectroscopy, and excited state predissociation dynamics of GeH_2 //J. Chem. Phys. 1995. V. 103. No. 8. P. 2839-2849.
 42. Merino G., Escalante S., and Vela A. Theoretical Study of the Thermal Dissociation Mechanism of AH_4 ($A = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$)//J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. No. 22. P. 4909-4915.
 43. Заслонко И.С., Мономолекулярные реакции в ударных волнах и энергообмен высоковозбужденных молекул. Дисс. на соискание учен. степ. докт. физ.-мат. наук М.: ИХФ АН СССР, 1980, 502 с.