

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ В СМЕСЯХ МОНОГЕРМАНА С КИСЛОРОДОМ. II. ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ И СТРУКТУРА ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ

Р. Г. Айвазян, В. В. Азатян, В. И. Калачев,
В. И. Рубцов, Н. Ю. Хоменко

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка

Экспериментально исследованы различные режимы распространения пламени, в том числе двухволнового режима, в закрытой трубе при однократном поджиге смесей $\text{GeH}_4\text{-O}_2$. Показано, что в зависимости от начальных условий, и в первую очередь от состава исходных смесей, в определенных участках реакционной трубы наблюдаются пространственно разделенные волны химических реакций окисления и разложения моногермана, приводящие к образованию двухслойного твердого осадка GeO/Ge . Установлено, что последовательность прохождения отдельных волн горения и осаждения слоев твердых продуктов, а также местонахождение зоны осаждения слоев в реакционной трубе определяются двумя взаимодействующими цепными процессами — окислением и разложением моногермана. Показано, что кинетика тепловой релаксации реакционной смеси после прохождения волн горения определяется скоростью кондуктивной теплопередачи от разогретых твердых частиц (продуктов реакций) к газовой фазе.

Пиролиз ряда газофазных гидридов в режиме самораспространяющегося горения индуцируется малым количеством кислорода (см. [1, 2] и первую часть настоящей статьи, опубликованную в этом же номере). В результате в составе конденсированных продуктов наряду с неокисленным гидридообразующим элементом (Si или Ge) появляются и их оксиды. При определенных начальных условиях химические реакции разложения и окисления в режиме самораспространяющегося горения могут проявляться в прохождении друг за другом двух волн горения, как это обнаружено, например, в процессе индуцированного пиролиза дихлорсилана [2].

На примерах последовательных и параллельных реакций численным расчетом в [3, 4] установлена возможность распространения волны горения, состоящей из двух макрокинетических зон. Обобщение макрокинетических особенностей стадийного распространения пламени, а также более сложные случаи многостадийного горения приведены в [5, 6]. Выявлено три стадии такого распространения пламени: управление, отрыв и слияние. Определены области существования каждой из этих стадий и закономерности переходов между ними.

В отличие от рассмотренных в [3–6] простых реакций с двумя последовательными или параллельными стадиями, пиролиз изучаемых кремний- или германийсодержащих гидридов имеет цепной характер [7–9]. Индуцированный распад гидридов при добавках кислорода принимает разветвленно-цепной характер. Это означает, что в этом случае существенную роль может играть лавинообразное размножение активных промежуточных продуктов, а не саморазогрев.

Цель настоящей работы — выяснить возможности реализации различных режимов, и в том числе двухволнового режима распространения пламени в смесях $\text{GeH}_4\text{-O}_2$, определить концентрационные диапазоны перехода между режимами и выявить особенности структуры волны горения и образования двухслойного твердого осадка.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Методика исследования распространения пламени подробно описана в первой части статьи (см. настоящий номер журнала). Твердые продукты реакции исследовали на электронном микроскопе «Superprobe JСХА-733», инфракрасном спектрометре «Perkin-Elmer-540», рентгеновском дифрактометре и Оже-

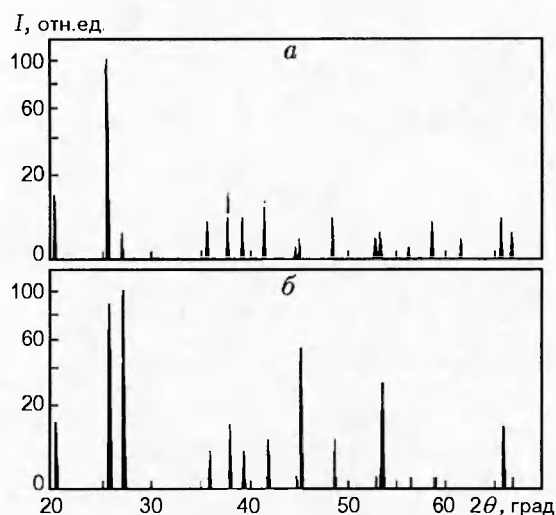


Рис. 1. Рентгенограммы порошков белого (а) и темно-коричневого (б) цвета

спектрометре РНИ-551. Для рентгенографии образцов использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3М, $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение (β -фильтр Ni). Рентгенофазовый анализ на основе экспериментальных данных проводили с использованием программного комплекса, включающего в себя базу данных рентгеновских стандартов, содержащихся в картотеке JCPDS. Элементный анализ слоев осадка методом Оже-спектроскопии проводили при одновременном травлении слоев образца ионами аргона с энергией 2 кэВ и плотностью тока 9 мкА/см². Давление остаточных газов в измерительной камере составляло $5 \cdot 10^{-8}$ Па.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Химический состав твердых осадков реакции. Как отмечалось в первой части статьи, при распространении пламени в смесях с объемным содержанием GeH_4 больше 33% на подложках осаждается порошок белого цвета, а сверху — слой темно-коричневого цвета. Снимки порошков, полученные на электронном микроскопе показывают, что средние характерные размеры зерен примерно одинаковы ($\approx 0,3 \div 0,4$ мкм). Следовательно, различие цветов нельзя объяснить разной дисперсностью порошков (что априори не исключается).

Согласно рентгенограммам, представленным на рис. 1, порошок белого цвета состоит в основном из гексагонального диоксида германия (см. рис. 1, а), а порошок темного цвета — из ромбического германия (см. рис. 1, б).

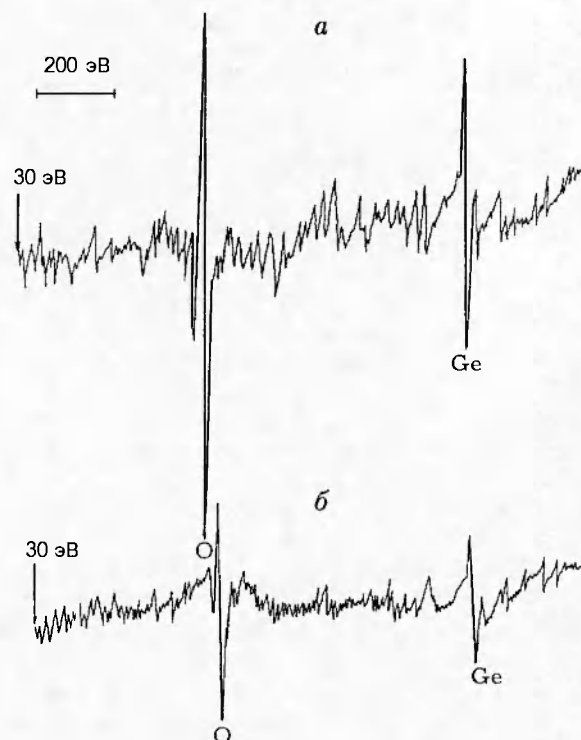


Рис. 2. Электронные спектры порошка темно-коричневого цвета до (а) и после (б) травления ионами аргона

Регистрация инфракрасных спектров показала, что поверхностные слои этих порошков состоят из оксидов. Спектры обоих образцов содержат полосы поглощения с максимумом в районе 882 см^{-1} , что соответствует валентному колебанию Ge—O [10]. Согласно результатам исследования инфракрасных спектров поглощения оксидов германия различного состава в [10] предложено следующее эмпирическое соотношение, которое позволяет определить химический состав по положению максимума поглощения валентного колебания Ge—O :

$$x = (\nu_{\text{max}} - 743)/72,4, \quad (1)$$

где ν_{max} — частота, соответствующая максимуму поглощения, см^{-1} ; x — отношение $[\text{O}]/[\text{Ge}]$. Подставив $\nu_{\text{max}} = 882 \text{ см}^{-1}$ в (1), находим, что $x = 1,91$. Близкое значение ($x \approx 1,86$) установлено из анализа электронного спектра поверхности порошков, полученного методом Оже-спектроскопии (рис. 2). Частичное травление поверхностного слоя порошка темно-коричневого цвета в вакуумной камере ионами аргона приводит к снижению концентрации атомов кислорода ($x \approx 1,64$). Данный результат совместно со спектрами инфракрасно-

го поглощения и рентгенограммами однозначно указывает на то, что зерна порошка германия сверху покрыты слоем оксида германия. Поскольку в процессе синтеза этих порошков концентрация кислорода ниже стехиометрической и после прохождения первой волны горения в реакционном сосуде кислород практически отсутствует, образование оксидного слоя следует объяснить окислением германия атмосферным кислородом.

Следует отметить, что при горении моносилана в кислороде (воздухе) или аммиака при небольших добавках кислорода образуются аморфные порошки (диоксида кремния, кремния или оксонитрида кремния) [1], а не твердые продукты, как при горении моногермана. При этом мелкодисперсные порошки кремния и оксонитрида кремния содержат значительные концентрации парамагнитных центров. Между тем при исследовании методом электронного парамагнитного резонанса твердых продуктов горения моногермана в воздухе или вакууме не обнаружено каких-либо парамагнитных центров. Это означает, что концентрация точечных дефектов на кристаллических порошках германия и диоксида германия значительно меньше, чем на аморфных порошках кремния или оксонитрида кремния.

Структурные особенности волны горения. Как видно из осциллограмм, представленных на рис. 3, структура волны горения и режим распространения существенно меняются в зависимости от состава реакционной смеси при постоянном начальном давлении ($p_0 = 6,5$ кПа). С увеличением объемной концентрации GeH_4 в смеси до $C_{\text{GeH}_4} = 20 \div 25\%$ наряду с резким ростом скорости распространения волны увеличивается и ускорение вдоль трубы. При более высоком содержании моногермана в смеси, например при $C_{\text{GeH}_4} = 63,6\%$, на осциллограммах свечения регистрируются две волны горения (см. рис. 3, в). Временной промежуток между прохождением первой и второй волн через первую мерную базу (см. рис. 1 в первой части статьи) составляет ≈ 550 мс. Между тем на второй базе не удается зарегистрировать четко разделенные волны горения. Такой режим распространения наблюдается в относительно широком интервале концентрации GeH_4 , вплоть до $C_{\text{GeH}_4} > 80\%$. Причем четкое пространственное разделение двух волн наблюдается именно в том участке реактора, где более низкая скорость распространения волн. В частности, если при $C_{\text{GeH}_4} = 64 \div 72,7\%$ разделение

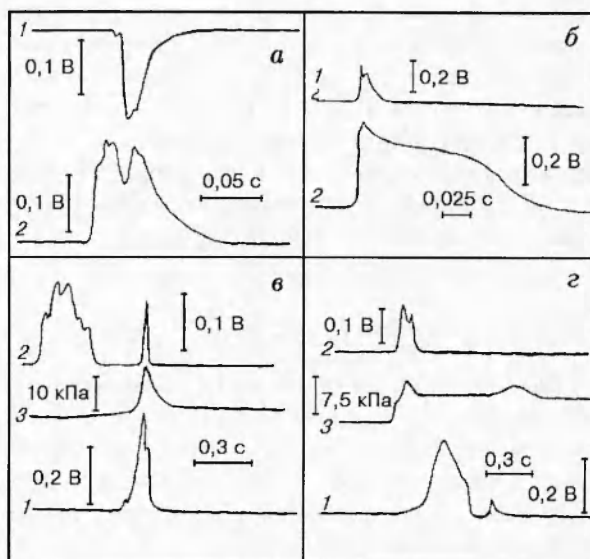


Рис. 3. Осциллограммы интегрального свечения ($\lambda = 400 \div 1100$ нм) пламени, регистрируемые на первой (2) и третьей (1) базах, а также давления (3) при различных составах смеси:

а — 13% GeH_4 + 87% O_2 ; б — 20% GeH_4 + 80% O_2 ;
в — 63,6% GeH_4 + 36,4% O_2 ; г — 83% GeH_4 + 17% O_2 ;
 $p_0 = 6,65$ кПа, $T_0 = (293 \pm 2)$ К

ление двух волн горения наблюдается на первой базе (см. рис. 3, в), то при $C_{\text{GeH}_4} = 83\%$ оно регистрируется на второй базе (см. рис. 3, г). Причем волны регистрируются не только по свечению, но и по изменению давления. Согласно осциллограмме рис. 3, г первая волна сопровождается и завершается значительным ростом давления, между тем как вторая волна сопровождается только временным ростом давления и заканчивается его небольшим снижением. Такой характер изменения давления, а также образование двухслойного порошкового осадка на боковой стенке реактора указывают на протекание реакции окисления с образованием оксидного слоя и реакции разложения с образованием слоя германия в двух указанных волнах горения. При $C_{\text{GeH}_4} = 35 \div 73\%$ сначала распространяется волна реакции окисления и только потом волна реакции разложения. Причем вторая волна распространяется с большим ускорением, догоняет первую, и уже в третьем окне (см. рис. 1 в первой части статьи) не удается различить первую и вторую волны. При $C_{\text{GeH}_4} > 73\%$ ускорение второй волны сильнее, и она обгоняет первую. Соответственно при распространении пламени в смесях с $C_{\text{GeH}_4} = 35 \div 73\%$ на прозрачном окне

первой мерной базы, вначале осаждается белый порошок, а затем сверху — темно-коричневый, а окна второй и третьей баз покрываются одноцветным слоем. При $C_{\text{GeH}_4} > 73\%$ после распространения пламени окно первой базы покрывается одноцветным слоем, а окно третьей базы — наоборот, двухцветным осадком. Только на этот раз снизу темно-коричневый слой, а сверху порошок белого цвета.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенность изучаемого двухволнового процесса распространения пламени заключается в том, что здесь речь не идет о двух последовательных реакциях. В первой и второй волнах горения, следующих друг за другом, исходный реакционный компонент один и тот же — GeH_4 . Причем реакция окисления промотирует реакцию разложения, которая не протекает при данных начальных концентрациях GeH_4 и без кислорода.

Двухволновые режимы распространения пламени, наблюдаемые в смесях $\text{GeH}_4\text{-O}_2$ или ранее в смесях дихлорсилана с воздухом [1], представляют интерес не только с точки зрения теории стадийного распространения пламени, но и при разработке новых технологических приемов синтеза многослойных покрытий.

Из осциллограмм, представленных на рис. 4, а, в, следует, что при $C_{\text{GeH}_4} < 20\%$ продолжительность свечения (112 мс) значительно больше продолжительности прохождения волны горения через всю реакционную трубу (45 мс). Учитывая, что одним из продуктов окисления моногермана является твердый GeO_2 , свечение после прохождения волны горения следует приписать также нагретым твердым частицам. Ввиду значительного тепловыделения при фазообразовании из паров GeO_2 или Ge (соответственно 535 и 334 кДж/моль [11]) при определенных условиях конечный твердый продукт перегревается относительно газовой фазы. Например, в [12] при горении паров магния в кислороде с образованием твердого оксида магния перегрев твердых частиц составляет $\approx 1000^\circ$. Возможность перегрева твердых частиц при распространении пламени в газовых взвешах установлена также и теоретически [13, 14]. Однако следует отметить, что при относительно низком давлении в разветвленно-цепных процессах перегрев твердых частиц может происходить и за счет гетерогенного обрыва цепей на поверхности рассматриваемых твердых частиц, что приводит

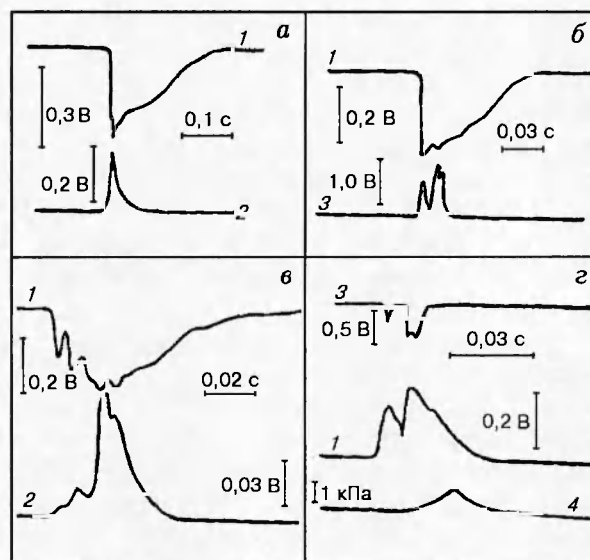


Рис. 4. Осциллограммы интегрального свечения пламени в диапазонах $\lambda = 400 \div 1100$ нм (1), (650 ± 15) нм (2), $200 \div 600$ нм (3), регистрируемые на первой базе, и изменения давления (4) смеси $20\% \text{GeH}_4 + 80\% \text{O}_2$ при $p_0 = 6,65$ (а), $3,33$ (б), $3,86$ (в), $1,33$ кПа (г)

к рекомбинационному разогреву. С увеличением начального давления влияние рекомбинационного разогрева твердых частиц уменьшается, поскольку гомогенный обрыв цепей более эффективен.

В некоторых случаях самораспространяющееся горение возможно только за счет тепловыделения при фазообразовании. В частности, чистый моногерман при определенных значениях давления воспламеняется только потому, что тепловыделение при образовании твердого германия из паров превышает энергозатраты собственно в химической реакции разложения моногермана. С целью выяснения роли нагретых твердых частиц в волне горения проведены серии экспериментов, в которых одновременно регистрировали интенсивность интегрального свечения в различных диапазонах спектра и изучали зависимость интенсивности свечения от начального содержания GeH_4 в смеси.

Как видно из представленных на рис. 4 осциллограмм, «кинетика свечения» в разных диапазонах спектра существенно различна. В частности, продолжительность свечения в диапазоне $\lambda = 400 \div 1100$ нм значительно больше, чем в диапазоне $\lambda = 200 \div 600$ нм (см. рис. 4, б, г) или $\lambda = (650 \pm 15)$ нм (см. рис. 4, а, в). Зона све-

чения имеет более сложную структуру в коротковолновом диапазоне спектра. Причем структурная неоднородность нагляднее проявляется при более низких скоростях распространения пламени, что достигается, например, снижением начального давления (см. осциллограммы б и з). Очевидно, что регистрируемые неоднородности зоны свечения при $C_{\text{GeH}_4} \leq 25\%$ нельзя объяснить реакциями разложения и окисления. Однако необходимо иметь в виду, что при любом составе реакционной смеси процесс состоит как минимум из двух макрокинетических стадий. Первая, собственно химическая — экзотермическая реакция окисления, вторая, также экзотермическая стадия — объемное фазообразование. Учитывая обнаруженные в экспериментах значительные концентрации паров H_2O_2 при горении смесей с $C_{\text{GeH}_4} < 25\%$, а также зафиксированное в [15] двустадийное окисление смесей именно такого состава в режиме самовоспламенения, априори нельзя исключить протекание окисления одновременно по реакциям (1) и (1а), приведенным в первой части статьи.

Разветвленно-цепная реакция окисления моногермана, независимо от того, по какому брутто-направлению она протекает, сопровождается образованием сверхравновесных концентраций промежуточных активных продуктов, атомов и радикалов, взаимодействие которых между собой и с другими частицами приводит к образованию электронно-возбужденных частиц. Последние, как известно [16], служат источниками неравновесного свечения в основном в ультрафиолетовом или видимом диапазоне спектра. Объемное фазообразование приводит к образованию нагретых твердых частиц, которые являются источниками излучения преимущественно равновесного характера. Спектральный состав излучения нагретых твердых частиц определяется, как известно [17], законом Стефана — Больцмана. Очевидно, что регистрируемое нами свечение при прохождении фронта горения — результат наложения этих двух источников. В той мере, в какой указанные макрокинетические стадии разнесены во времени или в пространстве, разделяются и свечения в различных диапазонах спектра.

В зависимости от начальных условий (концентрация реагентов, полное давление и др.) по мере изменения разогрева реакционной смеси вклад отмеченных выше источников равновесного и неравновесного свечения может силь-

но меняться. Очевидно, что с ростом разогрева, например, путем увеличения давления смеси свечение становится все более равновесным. Этим, наверно, следует объяснить некоторое сглаживание структурных неравномерностей зоны свечения в диапазонах спектра $400 \div 1100$ и $200 \div 600$ нм (см. рис. 4, а, в) при увеличении давления от 3,86 до 6,65 кПа. О возрастающей роли равновесного излучения при увеличении давления смеси свидетельствует также изменение характера зависимости максимальной интенсивности свечения I при $\lambda = (650 \pm 15)$ нм от начального содержания моногермана (до 20%) при $p_0 = 6,65$ и 101 кПа. С увеличением начального давления в указанном диапазоне зависимость $I_{\text{max}} \sim C_{\text{GeH}_4}^n$ значительно усиливается, и значение n увеличивается от $2,3 \pm 0,4$ до $6,3 \pm 0,3$. Следует отметить, что относительно высокие значения n ($n > 3$) при атмосферном давлении можно объяснить в основном влиянием равновесного излучения нагретых твердых частиц после прохождения волны горения.

Следует отметить также, что характерные времена релаксации электронно-возбужденных частиц (обычно меньше 10^{-5} с [16]) значительно меньше времени релаксации нагретых твердых частиц в указанных выше диапазонах давления. В частности, осциллограммы свечения, представленные на рис. 4, б, показывают, что после быстрого прохождения фронта горения (270 м/с) относительно длительное свечение ($\approx 0,1$ с) может быть связано только с наличием нагретых твердых частиц. Данное предположение можно проверить, исходя из измеренной в экспериментах продолжительности свечения при распространении пламени при различных начальных давлениях и составах.

Учитывая максимальный размер твердых частиц ($\leq 0,4$ мкм) и их максимальную температуру (температура плавления Ge и GeO_2 — 1223 и 1389 К соответственно [18]), можно оценить характерное время лучистой теплоотдачи (t_r) отдельных разогретых частиц. Согласно этим оценкам для указанных частиц $t_r \leq 10$ мс, т. е. температурная релаксация твердых частиц после прохождения волны горения протекает намного медленнее, чем радиационная теплоотдача от отдельных частиц. При этом за время $t_r \leq 10$ мс волна горения, распространяющаяся со скоростью $200 \div 300$ м/с, проходит расстояние, которое намного больше размера твердых частиц. Следовательно, при оценке характерных времен тепловой релаксации ра-

зогретых твердых частиц необходимо учитывать поглощение излучения этими же частицами. Если рассматривать твердые частицы как абсолютно черное тело в окружении множества таких же частиц, то радиационные теплотепери могут оказаться незначительными по сравнению с кондуктивными.

Поскольку характерный размер длины зоны свечения, согласно представленным выше осциллограммам и оценкам, существенно больше диаметра реактора, очевидно, что тепловая релаксация нагретых частиц зависит от скорости теплопередачи через боковые стенки реактора. При лимитирующей роли скорости теплопроводности газовой фазы кинетика тепловой релаксации нагретых твердых частиц определяется следующим выражением:

$$\frac{dT}{dt} = -\alpha \frac{S}{V} \frac{dT}{dx}, \quad (2)$$

где α — коэффициент температуропроводности газовой фазы, S — площадь поверхности контакта с реактором, V — объем релаксационной зоны, dT/dx — температурный градиент вдоль радиуса реактора.

Заменив температурный градиент значением $(T - T_0)/r$, где T_0 — температура стенки реактора, r — радиус реактора (2,5 см), и подставив вместо α коэффициент диффузии D (для газов число Льюиса $Le = 1$), получим

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{DS}{Vr}(T - T_0). \quad (2a)$$

Известно [17, 19], что зависимость коэффициента диффузии газов от давления и температуры определяется соотношением

$$D = D_0 \frac{760}{p} \left(\frac{T}{273} \right)^\alpha, \quad (3)$$

где D_0 — коэффициент диффузии при нормальных условиях, p — давление смеси. Подставив значение D из (3) в (2a), а также учитывая, что для цилиндра $S/V \approx 2/r$, запишем уравнение

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{2D_0 760 T^\alpha}{273^\alpha r^2 p} (T - T_0). \quad (4)$$

Решив его для случая $\alpha = 3/2$ и $T = T_{\max}$ при $t = 0$, получим

$$\frac{\beta D_0 t}{p} = T_0^{3/2} \ln \left| \frac{(1 - (T_0/T_{\max})^{1/2})(1 + (T_0/T)^{1/2})}{(1 + (T_0/T_{\max})^{1/2})(1 - (T_0/T)^{1/2})} \right| + 2T_0^{-1} T_{\max}^{-1/2} (T_{\max}^{-1} - T^{-1}), \quad (5)$$

где $\beta = 2 \cdot 10^3 \cdot 10^3 / 273^{3/2} r^2 = 7,2 \text{ Па}/(\text{см}^2 \cdot \text{К}^{3/2})$. После преобразования и разложения в ряд правой части уравнения (5) имеем

$$\beta \frac{D_0}{p} t \approx \frac{2}{3} (T^{-3/2} - T_{\max}^{-3/2}). \quad (6)$$

Понятно, что свечение в определенном диапазоне спектра наблюдается только выше некоторого значения T^* температуры твердых частиц. Очевидно, что чем шире спектральный диапазон регистрации в области излучения твердых частиц, тем шире и диапазон наблюдаемых температур ($T_{\max} \div T^*$). Именно поэтому продолжительность свечения, регистрируемого фотодиодом без фильтра в диапазоне $\lambda = 400 \div 1100 \text{ нм}$, значительно больше продолжительности свечения, регистрируемого фотодиодом через интерференционный фильтр в диапазоне $\lambda = (650 \pm 15) \text{ нм}$ (см. рис. 4, а, в) или же фотоумножителем в интервале $\lambda = (200 \div 600) \text{ нм}$ (см. рис. 4, б, г). Причем чем больше смещен регистрируемый спектральный диапазон излучения в сторону длинных волн, тем более низкие значения T^* будут включены в наблюдение за твердыми частицами.

Из (6) следует, что при постоянном значении T^* (т. е. в постоянном диапазоне спектра) значения t/p зависят только от максимальной температуры твердых частиц, которая, в свою очередь, зависит от состава смеси и при стехиометрических составах принимает наивысшее значение. Для проверки соотношения (6) на рис. 5 приведена экспериментальная зависимость t_∞/p от содержания GeH_4 в

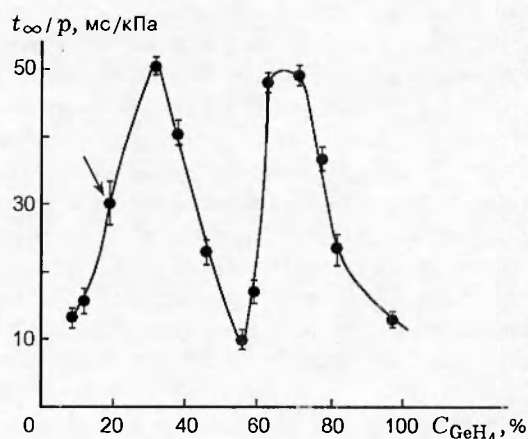


Рис. 5. Зависимость t_∞/p от содержания моногермана в смеси с кислородом

смеси с кислородом, где t_{∞} — продолжительность свечения, регистрируемого фотодиодом на первой базе. Как видно, зависимость имеет два локальных максимума — при $C_{\text{GeH}_4} = 0,33$ и $0,73$. Первому соответствует стехиометрический состав смеси в реакции окисления, второму, по-видимому, соответствует тот оптимальный состав, при котором реакция окисления максимально промотирует разложение германа. При этом изменение давления смеси более чем в семь раз ($p_0 = 0,93 \div 6,65$ кПа) для состава $20\% \text{ GeH}_4 + 80\% \text{ O}_2$ приводит к изменению значения t_{∞}/p всего на $\pm 12\%$ (на рис. 5 эти результаты отмечены стрелкой).

ВЫВОДЫ

1. Показано, что в зависимости от начальных условий, и в первую очередь от состава смеси $\text{GeH}_4\text{-O}_2$, в определенных участках реакционной трубы распространяются пространственно разделенные волны химических реакций окисления и разложения моногермана, приводящие к образованию двухслойного твердого осадка GeO/Ge . Последовательность прохождения указанных волн горения и, соответственно, последовательность осаждения слоев твердых продуктов, а также местонахождение зоны осаждения слоев в реакционной трубе определяются разными вкладками двух взаимодействующих цепных процессов — окисления и разложения моногермана.

2. Кинетика тепловой релаксации реакционной смеси после прохождения волн горения определяется скоростью кондуктивной теплопередачи от разогретых твердых частиц продуктов реакций к газовой фазе.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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, № 2. С. 186–192.
3. Хайкин Б. И., Филоненко А. К., Худяев С. И. Распространение пламени при протекании двух последовательных реакций // Физика горения и взрыва. 1968. Т. 4, № 4. С. 501.
4. Хайкин Б. И., Филоненко А. К., Худяев С. И., Мартемьянова Г. И. Стадийное горение нелетучих легкодиспергирующих веществ // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 2. С. 169–185.
5. Мержанов А. Г., Руманов Э. Н., Хайкин Б. И. Многозонное горение конденсированных систем // ПМТФ. 1972. № 6. С. 95–105.
6. Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. Теория волн в гомогенных средах. Черногловка: ИСМ РАН, 1992. С. 89.
7. Азатян В. В., Айвазян Р. Г., Павлов Н. М., Синельникова Т. А. Кинетические закономерности термического распада моногермана // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34, № 4. С. 586–590.
8. Айвазян Р. Г., Азатян В. В., Сатункина Л. Ф. Кинетические закономерности пиролиза моносилана и роль реакционных цепей // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37, № 4. С. 492–499.
9. Айвазян Р. Г. Кинетика и механизм процессов окисления, пиролиза и хлорирования гидридов кремния и германия: Дис. . . д-ра хим. наук. Черногловка, 1997.
10. Jishiasvili D. A., Kutelia E. R. Infrared spectroscopic study of GeO_x films // Phys. Status Solidi. В. 1987. V. 143. P. K147.
11. Ефимов А. И., Белорукова Л. П., Василькова И. В., Чечев В. П. Свойства неорганических соединений: Справочник. Л.: Химия, 1983.
12. Кузнецов В. А., Крестинин А. В. Модель гомогенной конденсации окиси магния в разбавленном диффузионном пламени // Хим. физика. 1986. Т. 5, № 3. С. 403–411.
13. Горшков С. Н., Кришеник П. М., Руманов Э. Н., Шкадинский К. Г. Режимы ускорения пламени в газовых взвешях. Черногловка, 1985. (Препр. / АН СССР. ИХФ).
14. Krishenik P. M., Rumanov E. N., Skadinski K. G. Modeling of combustion wave propagation in carbon dust/gas mixture // Combust. Flame. 1994. V. 99. P. 713–722.
15. Айвазян Р. Г. Кинетические особенности и газофазные продукты окисления моногермана с O_2 // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38, № 1. С. 13–19.
16. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981.

17. **Курс физической химии** / Я. И. Герасимов, В. П. Древин, Н. Е. Еремин и др. М.: Химия, 1970.
18. **Тананаев И. В., Шприт М. Я.** Химия германия. М.: Химия, 1967.
19. **Таблица физических величин: Справочник** / Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.

Поступила в редакцию 28/XI 1997 г.
