

## Оригинальная статья / Original article

УДК 548.527

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-124-141>

## Радиальная периодическая неустойчивость нитевидных кристаллов в модели роста, контролируемого гетерогенной химической реакцией

О.Д. Козенков<sup>1✉</sup>, Н.М. Игнатенко<sup>2</sup>, В.Г. Санников<sup>3</sup>, Я.А. Болдырева<sup>1</sup>,  
И.В. Сычев<sup>4</sup>, А.А. Лукин<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»  
ул. Старых Большевиков, д. 54 А, г. Воронеж 394064, Российская Федерация

<sup>2</sup> Юго-Западный государственный университет  
ул. 50 лет Октября, д. 94, г. Курск 305040, Российская Федерация

<sup>3</sup> Воронежский государственный технический университет  
ул. 20-летия Октября, д. 84, г. Воронеж 394006, Российская Федерация

<sup>4</sup> Воронежский институт Министерства внутренних дел Российской Федерации  
пр-т Патриотов, д. 53, г. Воронеж 394065, Российская Федерация

<sup>5</sup> Филиал Ростовского государственного университета путей сообщения  
ул. Урицкого, д. 75 А, г. Воронеж 394026, Российская Федерация

✉ e-mail: kozenkov\_w@mail.ru

### Резюме

**Цель** – анализ явления радиальной периодической неустойчивости, возникающей при росте нитевидных кристаллов кремния, в рамках модельных представлений о ростовых процессах, сопровождающих формирование нитевидного кристалла, при протекании химической реакции на межфазной границе газ – расплав, приводящей к его росту.

**Методы.** Газофазное осаждение в открытой системе  $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ . Математическое моделирование процесса выделения кремния при росте нитевидных кристаллов с учетом реакции травления металла на межфазной границе газ – расплав на вершине кристалла.

**Результаты.** В рамках модели роста наноразмерных нитевидных кристаллов, контролируемого химической реакцией выделения кремния на границе газ – расплав, рассмотрен баланс потоков гетерогенной реакции выделения кремния и травления металла из капли расплава на вершине кристалла. Наличие в газовой фазе химического соединения металла приводит к зависимости потока травления от температуры, которая имеет максимум в отрицательной области. При росте нитевидного кристалла на подложке ограниченного размера рассмотрена зависимость температуры системы кристалл – подложка от величины потоков кристаллизующегося вещества и металла. На растущем участке кривой, зависимости потока травления металла от температуры, с ростом температуры системы кристалл – подложка в результате выделения кристаллизационного тепла, приток металла в каплю расплава на вершине кристалла сменяется его травлением и сопровождается снижением температуры системы, что приводит к развитию колебательного процесса – периодическому изменению радиуса кристалла со временем.

**Заключение.** Получена система кинетических уравнений, объясняющая возникновение радиальной периодической неустойчивости нитевидных кристаллов. Численная оценка, проведенная с использованием полученной системы кинетических уравнений, подтвердила возможность развития радиальной периодической неустойчивости нитевидных кристаллов.

**Ключевые слова:** нитевидный кристалл; гетерогенная химическая реакция; радиальная периодическая неустойчивость; температура; тепловой поток.

**Конфликт интересов:** Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

**Для цитирования:** Радиальная периодическая неустойчивость нитевидных кристаллов в модели роста, контролируемого гетерогенной химической реакцией / О.Д. Козенков, Н.М. Игнатенко, В.Г. Санников, Я.А. Болдырева, И.В. Сычев, А.А. Лукин // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2025. Т. 15, № 3. С. 124–141. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-124-141>.

Поступила в редакцию 25.06.2025

Подписана в печать 02.09.2025

Опубликована 30.09.2025

## Radial periodic instability of whiskers in a growth model controlled by a heterogeneous chemical reaction

Oleg D. Kozenkov<sup>1✉</sup>, Nikolay M. Ignatenko<sup>2</sup>, Vladimir G. Sannikov<sup>3</sup>,  
Yana A. Boldyreva<sup>1</sup>, Igor V. Sychev<sup>4</sup>, Anatoly A. Lukin<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Air Force Military Training and Science Center "Air Force Academy them. Professor N.E. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin "  
54 A Starykh Bolshevikov Str., Voronezh 394064, Russian Federation

<sup>2</sup> Southwest State University  
94 50 Let Oktyabrya Str., Kursk 305040, Russian Federation

<sup>3</sup> Voronezh State Technical University  
20 Let Oktyabrya Str. 84, Voronezh 394006, Russian Federation

<sup>4</sup> Voronezh Institute of the Ministry of the Interior of the Russian Federation  
53 Patriotov Ave., Voronezh 394065, Russian Federation

<sup>5</sup> Branch of Rostov State University of Railways  
75 A Uritsky Str., Voronezh 394026, Russian Federation

✉ e-mail: kozenkov\_w@mail.ru

### Abstract

**The purpose** – paper analyzes the phenomenon of radial periodic instability that occurs during the growth of silicon whiskers using model representations of the growth processes that accompany the formation of whiskers during a chemical reaction at the gas-melt interface that leads to its growth.

**Methods.** Gas phase deposition in an open  $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$  system. Mathematical modeling of the silicon separation process during the growth of filamentous crystals, taking into account the metal etching reaction at the gas-melt interface at the crystal tip.

**Results.** Within the framework of the model of growth of nanowhiskers controlled by the chemical reaction of silicon separation at the gas-melt interface, the balance of the flows of the heterogeneous reaction of silicon separation and etching of metal from the melt drop at the crystal top is considered. The presence of a chemical metal compound in the gas phase leads to a dependence of the etching flow on the temperature, which has a maximum in the negative region. With the growth of a filamentous crystal on a substrate of limited size, the dependence of the temperature of the crystal-substrate system on the magnitude of the crystallizing matter and metal fluxes is considered. In the growing section of the curve, the dependence of the metal etching flux on temperature increases, as the temperature increases as a result of heating during crystallization, the influx of metal into the melt drop at the top of the crystal is replaced by etching and a drop in temperature, which leads to the development of an oscillatory process, a periodic change in the radius of the crystal over time.

**Conclusion.** A system of kinetic equations has been obtained that explains the occurrence of radial periodic instability in filamentous crystals. A numerical evaluation conducted using the obtained system of kinetic equations confirmed the possibility of developing radial periodic instability in filamentous crystals.

**Keywords:** whisker; heterogeneous chemical reaction; radial periodic instability; temperature; heat flow.

**Conflict of interest:** The Authors declare no apparent or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

**For citation:** Kozenkov O.D., Ignatenko N.M., Sannikov V.G., Boldyreva Ya.A., Sychev I.V., Lukin A.A. Radial periodic instability of filamentous crystals in a model of growth controlled by a heterogeneous chemical reaction. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2025;15(3):124–141. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2025-15-3-124-141>.

Received 25.06.2025

Accepted 02.09.2025

Published 30.09.2025

\*\*\*

## Введение

Нитевидные кристаллы (НК) имеют прочность, мало отличающуюся от теоретической [1] и применяются в качестве армирующих элементов при создании композиционных материалов. Наиболее перспективны для создания композиционных материалов углеродные нанотрубки, которые сочетают колоссальную прочность с малой плотностью, обладают самой высокой температурой плавления и химической инертностью. Только использование нанотрубок принципиально позволяет решить задачу создания космического лифта. Перспективно использование композиционных материалов, армированных углеродными нанотрубками, в авиации, в частности при создании композитного крыла. НК полупроводниковых материалов применяют для создания датчиков физических величин. Наиболее перспективно их применение в качестве сенсоров в случаях, когда используются их прочностные характеристики или одномерная форма [2]. Существует технология создания в НК кремния продольных  $p$ - $n$ -переходов в процессе роста в закрытой ампульной системе и поперечных  $p$ - $n$ -переходов в процессе роста в открытой системе. Наличие  $p$ - $n$ -переходов в теле НК расширяет возможности их применения.

Возможности применения НК не могут быть в полной мере реализованы без изучения физико-химических процессов, сопровождающих рост кристаллов и определяющих его. Для управляемого получе-

ния НК необходимо иметь адекватные модельные представления о процессе роста, согласующиеся с экспериментальными данными.

Нитевидные кристаллы растут по механизму пар – жидкость – кристалл, установленному Вагнером [3]. Изучению кинетики роста НК было посвящено много работ. Наиболее полными и логически завершенными представляются [4; 5]. В этих работах собраны и систематизированы экспериментальные результаты, касающиеся роста НК кремния. Однако в этих работах отсутствовал модельный подход, который позволил бы объяснить экспериментальные результаты с единых позиций. В работе [6] был предложен модельный взгляд на проблему кинетики роста наноразмерных НК.

В работе [7] предложена модель роста НК, контролируемого химической реакцией во всех диапазонах поперечных размеров кристаллов, которая качественно и количественно объяснила практически все известные экспериментальные данные по росту нитевидных кристаллов. В работе [8] модель, сформулированная в работе [7], адаптирована к процессу роста НК из молекулярных пучков, где процесс физической конденсации и испарения представлен в виде гетерогенной реакции нулевого порядка, протекающей на границе газ – расплав. Модель роста НК [7] достаточно хорошо описывает известные экспериментальные результаты по кинетике роста нитевидных кристаллов крем-

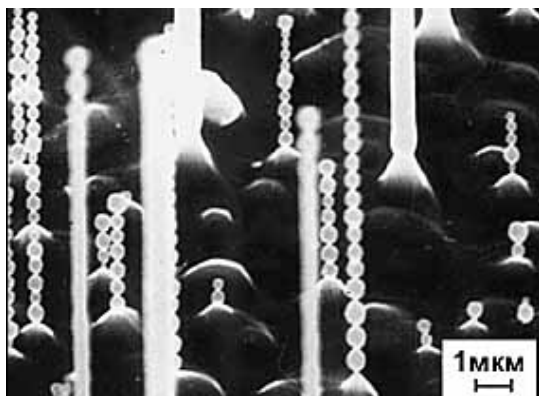
ния, что подтверждается результатами работы [9], в которой проведено сопоставление экспериментальных результатов с результатами моделирования кинетики роста НК [7]. В работах [10; 11] рассмотрен процесс формирования НК на начальной стадии роста. В обычных условиях при отрыве капли расплава от подложки формируется «конусовидный пьедестал». В работе [12] определены условия, необходимые для реализации процесса роста НК, предложена возможная форма фронта кристаллизации на границе кристалл – расплав и сформулирован критерий, позволяющий определить форму фронта кристаллизации кристалла, и предложена модель образования конусовидного пьедестала, основанная на постоянстве угла роста. В работе [13] экспериментально установлена температурная зависимость скорости роста НК и определены энергии активации процессов роста и травления. В рамках модели роста НК [7] предложена модель зависимости скорости роста НК от температуры. Зависимость скорости роста кристалла от температуры с учетом большего количества теплоты, выделяющейся в процессе кристаллизации, неизбежно приводит к рассмотрению задачи о температуре активной вершины кристалла и ее зависимости от параметров процесса. В работах [14; 15] решены стационарные тепловые задачи, которые позволили для цилиндрических и конусных НК оценить температуру капли расплава на вершине кристалла. Температура вершины НК существенно зависит от его поперечного размера. Для достаточно длинных НК с радиусом  $R > 20$  мкм температура расплава на вершине кристалла превышает температуру среды на несколько десятков кельвинов, для наноразмерных кристаллов мало отличается от температуры среды. При росте НК существенна тепловая связь кристалла с подложкой, разогрев

которой неизбежно приведет к росту температуры капли расплава на его вершине. В работах [16; 17] представлены результаты моделирования роста НК при очень высокой плотности кристаллов на подложке, которые принципиально согласуются с экспериментом.

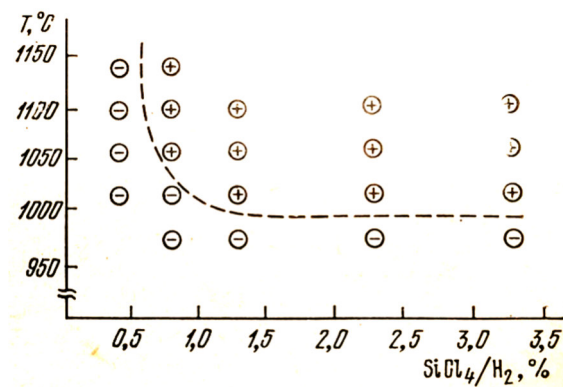
В работе [4] обнаружена радиальная периодическая неустойчивость диаметра НК. Периодическое изменение диаметра кристалла имеет регулярный характер, как показано на рисунке 1 по данным работы [4]. Данное явление на сегодняшний день не получило вразумительного объяснения. В работах [4; 5] делались попытки объяснить возникновение радиальной периодической неустойчивости, однако они не добавили понимания развития этого процесса, тем более не создали модельного представления об этом процессе. Известные экспериментальные данные сводятся к следующим фактам:

- радиальная периодическая неустойчивость развивается у НК с субмикронными радиусами и выражена тем сильнее, чем меньше радиус кристалла;
- соотношение между максимальным и минимальным радиусами НК в соответствии с рисунком 1, а составляет 4/1;
- поперечный размер НК в процессе роста уменьшается (рис. 1, а), при этом отсутствует полная регулярность изменения радиуса кристалла;
- имеется температурный интервал, в котором наблюдается радиальная периодическая неустойчивость;
- радиальная периодическая неустойчивость проявлялась с ростом пересыщения в газовой фазе.

На рисунке 1, б показана область появления радиальной периодической неустойчивости на температурно-концентрационной плоскости.



а



б

**Рис. 1.** Иллюстрация явления радиальной периодической неустойчивости НК кремния (а) [4] и связь радиальной периодической неустойчивости с условиями роста НК кремния (б) [4]: «+» – наличие; «-» – отсутствие

**Fig. 1.** Illustration of the phenomenon of radial periodic instability of Si nanocrystals (a) [4] and connection of radial periodic instability with the growth conditions of Si nanocrystals (b) [4]. "+" – presence; "-" – absence

Цель работы заключается в анализе явления радиальной периодической неустойчивости, возникающей при росте нитевидных кристаллов кремния, в рамках модельных представлений о ростовых процессах, сопровождающих формирование нитевидного кристалла, при протекании химической реакции на межфазной границе газ – расплав, приводящей к его росту.

### Материалы и методы

Рост НК кремния осуществлялся при атмосферном давлении в проточной системе  $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$  по механизму пар – жидкость – кристалл в процессе газозафазного осаждения кремния через каплю расплава кремний – металл на вершине кристалла. НК кремния выращивались на ориентирующих монокристаллических подложках {111}. В качестве металлов, активирующих рост НК, использовались золото, платина, никель, медь с уровнем чистоты ОСЧ.

Для очистки электролизного водорода от примесей паров воды и кислорода применялась трехступенчатая система осушки, позволяющая получать водород с точкой росы менее  $-70^\circ\text{C}$ .

Тетрахлорид кремния химической чистоты ОСЧ с содержанием основного вещества более 99,9%.

Металл напылялся в виде пленки на поверхность монокристаллической подложки кремния, которая при нагреве и плавлении дробилась на капли малого диаметра, обеспечивающие рост НК.

Рост проводился в печи индукционного нагрева, которая обеспечивала температуру 1275–1475 К с точностью  $\pm 5$  К.

После проведения сплавления металла с монокристаллической кремниевой подложкой в потоке водорода с образованием капель расплава кремний – металл на ее поверхности в кварцевый реактор подавался тетрахлорид кремния путем барботирования водорода через слой жидкого  $\text{SiCl}_4$  и проводился рост НК кремния.

Для задания параметров газовой фазы в реакторе использовались газовые расходомеры, обеспечивающие необходимую точность измерения потока газа, подаваемого в реактор.

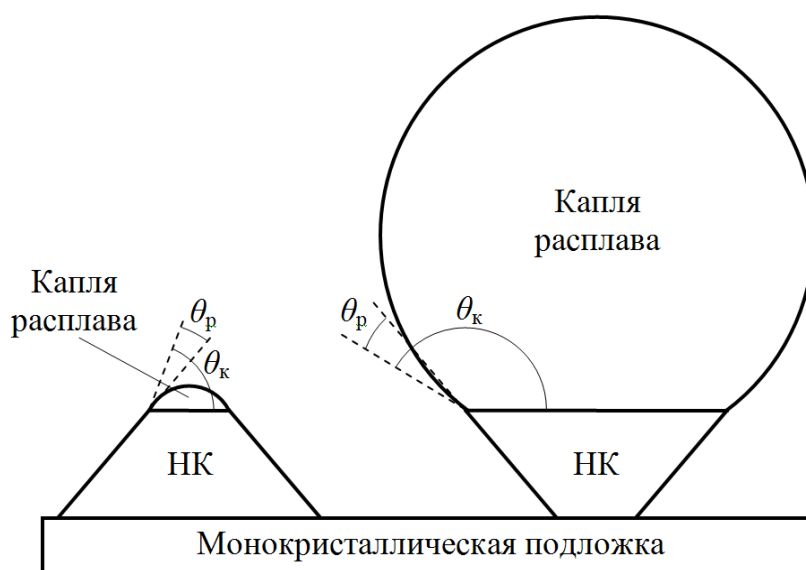
Выращенные НК кремния исследовались методами *оптической, просвечивающей и растровой электронной микроскопии*.

Для анализа полученных результатов использовали метод **физико-химического моделирования** ростовых процессов, сопровождающих формирование нитевидного кристалла, при протекании химической реакции на межфазной границе газ – расплав, приводящей к его росту.

### Результаты и их обсуждение

Изменение поперечного размера НК связано с периодическим изменением диаметра кристалла в результате изменения

объема капли расплава при условии постоянства угла роста  $\theta_p$ . Постоянство угла роста приводит к изменению контактного угла расплава на вершине НК  $\theta_k$ , как показано на рисунке 2, и к изменению объема капли расплава. Такого рода изменения поперечного размера НК могут происходить только в результате увеличения объема капли расплава за счет прихода металла из газовой фазы и, соответственно, уменьшения объема капли расплава за счет ухода металла из капли расплава в газовую фазу.



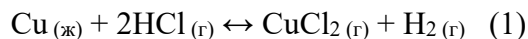
**Рис. 2.** Объем и форма капли расплава в зависимости от конусности кристалла

**Fig. 2.** Volume and shape of the melt drop, depending on the crystal's taper

В работе [18] была представлена модель формирования конусности у НК кремния и показана возможность формирования кристаллов с нулевой конусностью. Воспользуемся подходом, использованным в данной работе.

Рассмотрим рост НК кремния на подложке Si {111} в системе  $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$  с использованием меди, инициирующей формирование на подложке капли расплава кремний-медь, который приводит к росту кристалла. С учетом наличия меди в ростовой системе в газовой фазе имеется соединение  $\text{CuCl}_2$ . Предположим, что реак-

ция взаимодействия меди с продуктами, образующимися в системе, идет по схеме



Анализ стадийности протекания реакции не входил в задачу авторов. Однако выбор данной схемы реакции требует пояснения. В литературе достаточно часто встречается подобная схема реакции, протекающая при температурах  $T \approx 1000\text{--}1700\text{ K}$  для Cu, Ag, Au. Известно, что при достаточно высоких температурах проведения процесса роста НК 1300–1500 K хлористый водород частично диссоциирует на атомы водорода и хлора

[19]. Атомарный водород характеризуется высокой энергией ионизации 1312 кДж/моль, поэтому в газовой фазе при термической диссоциации водородных соединений не образуются протоны [20]. В работе [21; 22] для травления металлической меди и серебра хлористым водородом при высоких температурах используется схема, аналогичная приведенной выше (1).

Возможность протекания данной реакции, по мнению авторов, подтверждает термодинамический анализ системы  $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ , проведенный в работе [23] при атмосферном давлении и в интервале температур 1300–1500 К, который показал присутствие в газовой фазе атомарного хлора с парциальным давлением 0,1–0,8 Па соответственно. Известно [19], что при температурах 1300–1500 К атомарный хлор является эффективным окислителем. Кроме того, реакция (1) является гетерогенной и протекает на границе жидкой и газовой фазы, что вносит дополнительные особенности в ее ход.

Приведенные выше факты указывают на возможность использования реакции (1), однако её ход требует дополнительного изучения.

Закон действующих масс и потоки прямой  $J_{\Pi}$  и обратной  $J_{\text{O}}$  реакции (1) имеют вид [7]

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} \frac{1}{V_p} &= -k_{1C} C_{01C} C_{02C}; \\ J_{\text{O}} &= \frac{dN}{dt} = -V_p k_{01C} C_{01C} C_{02C}; \\ \frac{dN}{dt} \frac{1}{V_p} &= -k_{02C} C_{03C}^2; \\ J_{\Pi} &= \frac{dN}{dt} = -V_p k_{02C} C_{03C}^2, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $dN$  – число частиц, вошедших (вышедших) в малый объем  $V_p$  у поверхности расплава толщиной  $\Delta R$  порядка средней длины свободного пробега молекул за

время  $dt$ ;  $k_{1C}$ ,  $k_{2C}$  – константы скоростей реакции (1) (соответственно обратной и прямой);  $C_{01}$  – концентрация водорода;  $C_{02}$  – хлорида меди II;  $C_{03}$  – концентрация хлористого водорода в объеме газа.

С учетом  $V_p = 4\pi R^2 \Delta R$  и концентраций компонентов, выраженных через парциальные давления, выражение (2) примет вид

$$\begin{aligned} J_{\text{O}} &= -4\pi R^2 \Delta R k_{1C} \frac{P_{01C} P_{02C}}{(k_B T)^2}; \\ J_{\Pi} &= -4\pi R^2 \Delta R k_{2C} \frac{P_{03C}^2}{(k_B T)^2}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $R$  – радиус шара, объем которого равен объему расплава на вершине НК;  $P_{01C}$ ,  $P_{02C}$ ,  $P_{03C}$  – соответствующие равновесные парциальные давления реагентов реакции (1) в объеме газовой фазы.

Поток испарения атомов меди с поверхности расплава  $J_{\text{и}}$  с учетом эффекта Гиббса – Томсона [7] имеет вид

$$\begin{aligned} J_{\text{и}} &= 4\pi R^2 C_{\text{сс}} \frac{P_{0\text{НК}}}{k_B T} \times \\ &\times \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \cdot \exp\left(\frac{2\Omega_C \alpha_{\text{жт}}}{R_{\text{жНК}} k_B T}\right), \end{aligned} \quad (4)$$

где  $C_{\text{сс}}$  – мольная доля меди в расплаве кремний – медь;  $P_{0\text{НК}}$  – давление насыщенного пара над поверхностью с  $R_{\text{жНК}} \rightarrow \infty$ ;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;  $m$  – масса атома меди;  $\Omega_C$  – объем атома меди;  $\alpha_{\text{жт}}$  – удельная энергия поверхности расплава кремний – медь;  $R_{\text{жНК}}$  – радиус сферической капли на вершине НК.

Используя выражения (3) для потоков прямой  $J_{\Pi}$  и обратной  $J_{\text{O}}$  химической реакции (1) и потока испарения  $J_{\text{и}}$  (4) с учетом уравнения Аррениуса для констант скоростей  $k_{1C}$ ,  $k_{2C}$  реакции (1), запишем поток травления  $J_{\text{тр}}$  меди с поверхности расплава кремний – медь

$$J_{\text{тр}} = \frac{4\pi R^2 \Delta R}{(k_B T)^2} \times \\ \times \left[ P_{03C}^2 k_{02C} \exp\left(-\frac{E_{aC} + \Delta H_C}{k_B T}\right) + \right. \\ \left. + (k_B T)^{\frac{3}{2}} C_{sC} \frac{P_{0nC}}{\Delta R} \sqrt{\frac{8}{\pi m}} \cdot \exp\left(\frac{2\Omega_C \alpha_{\text{жт}}}{R_{\text{жнк}} k_B T}\right) - \right. \\ \left. - P_{01C} P_{02C} k_{01C} \exp\left(-\frac{E_{aC}}{k_B T}\right) \right], \quad (5)$$

где  $k_{02C}$ ,  $k_{01C}$  – соответствующие предэкспоненциальные множители;  $E_{aC}$  – энергия активации гетерогенной химической реакции (1);  $\Delta H_C$  – энтальпия реакции (1).

Из условия  $J_{\text{тр}} = 0$  в выражении (5) определим выражение для  $R_p$  – равновесного радиуса кристалла в виде функции от температуры  $T$  ростового процесса. При равновесном радиусе достигается рост НК с нулевой конусностью в виде нити постоянного радиуса:

$$R_p = \frac{2\Omega_C \alpha_{\text{жт}}}{k_B T} \times \\ \times \ln \left[ \frac{\frac{\Delta R}{(k_B T)^{\frac{3}{2}} C_{sC} P_{0nC}} \sqrt{\frac{\pi m}{8}} \times}{\left( P_{01C} P_{02C} k_{01C} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) - \right.} \right]^{-1} \cdot \quad (6) \\ \times \left[ -P_{03C}^2 k_{02C} \exp\left(-\frac{E_{aC} + \Delta H_C}{k_B T}\right) \right]$$

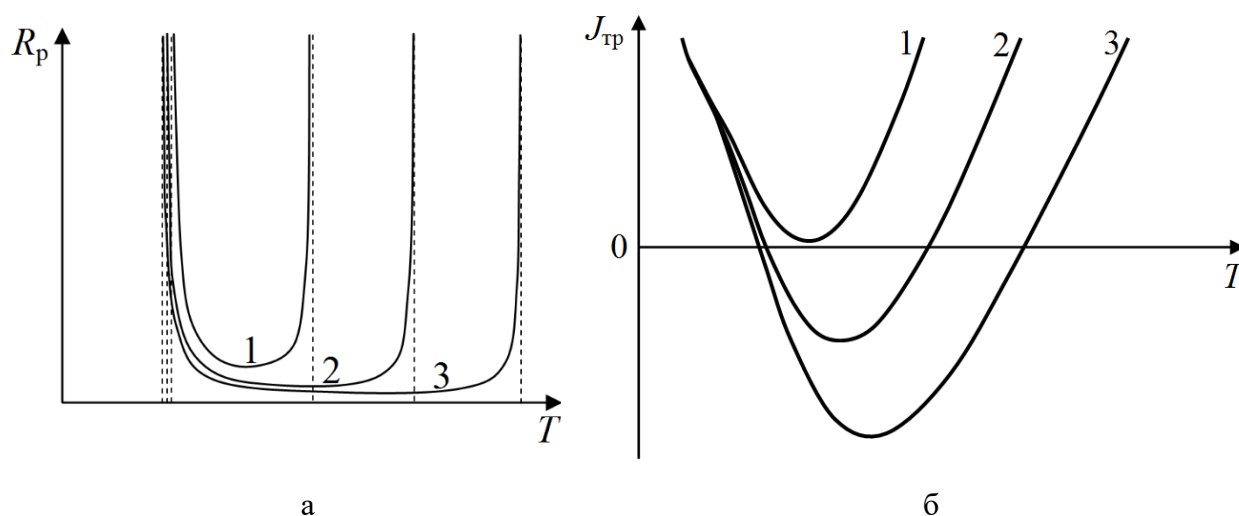
Такой рост может продолжаться сколь угодно долго при условии поддержания заданного состава газовой фазы и температуры.

Графический вид зависимости (6) равновесного радиуса НК  $R_p$  от абсолютной температуры  $T$  представлен на рисунке 3, а. С повышением равновесного

парциального давления  $\text{CuCl}_2$  ( $P_{02}$ ) в объеме газовой фазы от кривой 1 к 2 и 3 происходит расширение температурного интервала, в котором НК растут с постоянным поперечным сечением, при этом минимальный радиус нитевидного кристалла уменьшается.

Уменьшение минимального радиуса НК приводит к росту потока испарения атомов металла с поверхности расплава на вершине кристалла. Более высокий поток испарения компенсируется за счет более высокой концентрации  $\text{CuCl}_2$  ( $P_{02}$ ) в объеме газовой фазы. На рисунке 3, а пунктирными линиями показаны точки, в которых происходит разрыв функции (6). За точками разрыва функция отрицательна, а отрицательные радиусы НК не имеют физического смысла.

На рисунке 3, б представлен график зависимости потока травления атомов металла с поверхности расплава кремний-медь от температуры роста (5) для кристалла постоянного радиуса для трех значений равновесных парциальных давлений  $\text{CuCl}_2$  ( $P_{02}$ ) в объеме газовой фазы. Равновесная концентрация  $\text{CuCl}_2$  в объеме газовой фазы увеличивается от кривой 1 к 2 и 3 (рис. 3, б). Поток травления  $J_{\text{тр}}$  металла с поверхности расплава становится отрицательным (кривая 2, 3), что соответствует приходу атомов меди в расплав и росту объема расплава на вершине НК. Рост объема расплава приводит к росту радиуса кристалла из условия постоянства угла роста. Повышение равновесной концентрации  $\text{CuCl}_2$  ( $P_{02}$ ) (рис. 3, б, кривая 3) расширяет температурную область прихода атомов меди в расплав и сопровождается ростом интенсивности отрицательного потока травления  $J_{\text{тр}}$ .



**Рис. 3.** Равновесный радиус НК кремния  $R_p$  в зависимости от температуры роста  $T$  (а). Равновесная концентрация  $\text{CuCl}_2$  в объеме газовой фазы растет от кривой 1 к 2, 3 и поток травления атомов меди с поверхности расплава кремний-медь  $J_{\text{тр}}$  в зависимости от температуры роста  $T$  для НК постоянного радиуса (б)

**Fig. 3.** Equilibrium radius of Si NC  $R_p$  as a function of growth temperature  $T$  (a). Equilibrium concentration of  $\text{CuCl}_2$  in the volume of the gas phase grows from curve 1 to 2, 3; Etching flux of copper atoms from the surface of the silicon-copper melt  $J_{\text{тр}}$  as a function of growth temperature  $T$  for NC of constant radius (б)

Практический интерес с точки зрения возникновения радиальной периодической неустойчивости представляют две точки (на рис. 3, б кривые 2, 3), в которых они пересекают горизонтальную температурную ось.

С точки зрения возможности развития радиальной периодической неустойчивости представляет интерес правая, растущая часть зависимости  $J_{\text{тр}}$  от  $T$  (см. рис. 3, б, кривые 2, 3). На этом участке кривой поток атомов меди, приходящий в расплав кремний-медь, падает с ростом температуры и сменяется травлением, интенсивность которого растет с дальнейшим повышением температуры вершины НК. В результате травления объем капли расплава кремний-медь уменьшается и, соответственно, уменьшается радиус НК. Левая часть кривой зависимости  $J_{\text{тр}}$  от  $T$  приводит к установлению равновесия по потоку травления меди при повышении температуры и не может сопровождаться развитием радиальной неустойчивости диаметра кристалла. В основе механизма развития периодической неустойчивости

диаметра НК лежит процесс повышения температуры системы кристалл – подложка. Скорость разогрева системы кристалл – подложка определяется величиной теплового потока, сопровождающего процесс кристаллизации. Тепловой поток возникает за счет выделения теплоты фазовых переходов газ – расплав, расплав – кристалл связан с кристаллизацией кремния при росте НК и конденсацией-травлением меди с поверхности расплава. Тепловой поток, разогревающий систему кристалл – подложка, определяется величиной скорости роста НК с учетом геометрии фронта кристаллизации и угла роста, который определяет геометрию капли расплава кремний-медь на вершине кристалла. Данный тепловой поток в процессе роста кристалла всегда сопровождается выделением тепла. Тепловой поток, сопровождающий процесс конденсации-травления меди на поверхности расплава на вершине НК, сопровождается выделением теплоты при конденсации или поглощением теплоты в результате протекания

обратного процесса травления меди с поверхности расплава. Данный тепловой поток может сопровождаться выделением или поглощением тепла из системы кристалл – подложка. Повышение температуры системы кристалл – подложка из отрицательной области возрастающего участка кривой 2, 3 (см. рис. 3, б) сопровождается увеличением радиуса НК. Переход кривой через ноль, при росте температуры вследствие разогрева системы кристалл – подложка, приводит к смене направления потока травления и к уменьшению результирующего теплового потока. Этот процесс сопровождается уменьшением объема капли расплава на вершине НК и, соответственно, уменьшением его радиуса, что также снижает тепловой поток в кристалл. Достигнув максимальной температуры, система кристалл – подложка начинает остывать, и при обратном переходе через ноль (см. рис. 3, б) возрастающий участок кривой 2, 3) достигает минимального радиуса. После перехода через ноль в отрицательной области потока  $J_{тр}$  (см. рис. 3, б) возрастающий участок кривой 2, 3) поток меди в расплав растет с понижением температуры, а радиус НК при этом увеличивается, что приводит к росту теплового потока в подложку и росту температуры системы кристалл – подложка. Наличие тепловой инерции системы НК – подложка (толщина подложки на два порядка больше диаметра кристалла) приводит к возникновению автоколебательного процесса и развитию радиальной периодической неустойчивости у нитевидного кристалла.

Приращение объема  $dV_p = \omega_k R^2 dR$  капли расплава на вершине кристалла за счет потока меди, уходящего (приходящего) в расплав, с учетом соотношения, связывающего радиус сферической поверхности капли расплава  $R$  с радиусом НК  $R_{НК}$  [7]:  $R = \frac{R_{НК}}{\sqrt{2\alpha}}$ , имеет вид

$$dV_p = \omega_k \frac{R_{НК}^2}{2\alpha} dR, \quad (7)$$

где  $\omega_k$  – телесный угол части сферической поверхности, ограничивающей каплю расплава на вершине НК;  $R_{НК}$  – радиус нитевидного кристалла,  $\alpha = 1 + \cos\theta_k$ ;  $\theta_k$  – контактный угол капли расплава на вершине НК (угол между касательной к поверхности жидкой фазы, проведенной из тройной точки, и плоскостью фронта кристаллизации НК (см. рис. 2)).

Если  $\theta_k$  – контактный угол капли расплава на вершине НК, то  $\theta_k = \theta_c + \gamma$ , а  $\operatorname{tg} \gamma = dx/dR$  – конусность НК;  $\theta_c$  – угол смачивания или угол роста (см. рис. 2).

Учитывая соотношение между плоским и телесным углом у вершины кругового конуса  $\frac{\omega_k}{2} = \theta_k$ , запишем выражение (7) в виде

$$dV_k = \frac{\theta_k}{\left[1 + \cos(\theta_c + \gamma)\right]} R_{НК}^2 dR. \quad (8)$$

Найдем приращение объема капли сплава на вершине НК за счет потока  $J_{тр}$  (5):

$$\begin{aligned} dV_k = & \Omega_c \frac{\theta_k}{\left[1 + \cos(\theta_c + \gamma)\right]} R_{НК}^2 \frac{1}{(k_B T)^2} \times \\ & \times \left[ \Delta R P_{03C}^2 k_{02C} \exp\left(-\frac{E_{ac} + \Delta H}{k_B T}\right) + \right. \\ & + (k_B T)^{\frac{3}{2}} C_{sc} P_{0HC} \cdot 2\sqrt{\frac{2}{\pi m}} \cdot \exp\left(\frac{2\Omega_c \alpha_{жт}}{R_{жНК} k_B T}\right) - \\ & \left. - \Delta R P_{01C} P_{02C} k_{01C} \exp\left(-\frac{E_{ac}}{k_B T}\right) \right] dt. \quad (9) \end{aligned}$$

Учитывая равенство левых частей выражений (8) и (9), найдем приращение радиуса НК за время  $dt$ :

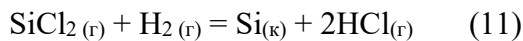
$$dR = \Omega_C \frac{1}{(k_B T)^2} \times$$

$$\times \left[ \Delta R P_{03C}^2 k_{02C} \exp\left(-\frac{E_{aC} + \Delta H}{k_B T}\right) + \right.$$

$$\left. + (k_B T)^{\frac{3}{2}} C_{sC} P_{0nC} \cdot 2\sqrt{\frac{2}{\pi m}} \cdot \exp\left(\frac{2\Omega_C \alpha_{жТ}}{R_{жНК} k_B T}\right) - \right.$$

$$\left. - \Delta R P_{01C} P_{02C} k_{01C} \exp\left(-\frac{E_{aC}}{k_B T}\right) \right] dt. \quad (10)$$

Будем считать, что в соответствии с результатами, приведенными в работе [7], выделение кремния на поверхности расплава кремний-медь происходит в результате протекания гетерогенной реакции



Как показано в работе [7], скорость роста НК в стационарном кинетическом режиме, когда скоростью диффузионных процессов можно пренебречь, с учетом размерного эффекта имеет вид

$$V_{\text{НК}} = \frac{dx}{dt} = \frac{2\Omega_S}{1 + \cos(\theta_C + \gamma)} R_{\text{НК}}^2 \frac{1}{(k_B T)^2} \times$$

$$\times \left[ \Delta R P_{03S}^2 k_{02S} \exp\left(-\frac{E_{aS} + \Delta H_S}{k_B T}\right) + \right.$$

$$\left. + (k_B T)^{\frac{3}{2}} C_{sS} P_{0nS} \cdot 2\sqrt{\frac{2}{\pi m}} \cdot \exp\left(\frac{2\Omega_S \alpha_{жТ}}{R_{жНК} k_B T}\right) - \right.$$

$$\left. - \Delta R P_{01S} P_{02S} k_{01C} \exp\left(-\frac{E_{aS}}{k_B T}\right) \right], \quad (12)$$

где  $\Omega_S$  – объем атома кремния;  $P_{01S}$ ,  $P_{02S}$ ,  $P_{03S}$  – парциальные давления компонентов газовой фазы  $\text{H}_2$ ,  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{HCl}$  соответственно;  $k_{01S}$  – предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса;  $E_{aS}$  – энергия активации химической реакции (11);  $\Delta H_S$  – энтальпия реакции выделения кремния (11);  $C_{sS}$  – мольная доля атомов кремния в капле расплава на вершине НК;  $P_{0nS}$  – давление насыщенного пара атомов кремния над плоской поверхностью расплава;  $m$  – масса атома кремния.

С учетом выражений (10) и (12) найдем тангенс угла наклона касательной к поверхности НК в тройной точке (см. рис. 2):

$$\frac{dx}{dR} = \frac{\Omega_{\text{Si}}}{\Omega_{\text{Cu}}} \frac{1}{1 + \cos(\theta_C + \gamma)} R_{\text{НК}}^2 \frac{j_{\text{Si}}}{j_{\text{Cu}}}, \quad (13)$$

где  $J_{\text{Si}}$  – плотность ростового потока кремния через межфазную границу газ – расплав на вершине НК (выражение (12) в квадратных скобках);  $J_{\text{Cu}}$  – плотность потока травления (конденсации) меди через межфазную границу газ – расплав на вершине НК (выражение (10) в квадратных скобках).

Считая, что НК растет на подложке объемом  $V_{\text{п}}$  с площадью поверхности  $S_{\text{п}}$ , найдем зависимость температуры кристалла от теплового потока, создаваемого в процессе роста, рассмотрев тепловой баланс в соответствии со схемой, представленной на рисунке 4. Из-за малости размеров НК и небольших размеров подложки допустим, что температура системы кристалл – подложка одинакова во всех точках системы.

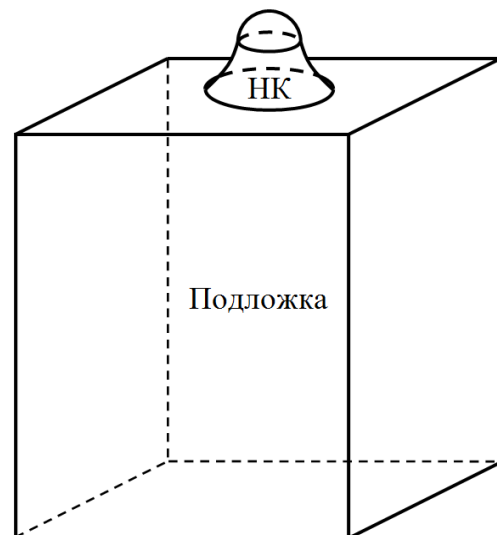


Рис. 4. Схема системы НК – подложка

Fig. 4. Diagram of the NK system – substrate

Объем НК  $dV_{\text{НК}} = \pi R_{\text{НК}}^2 dx$ , выросший за время  $dt$ , с учетом выражения (12) (считаем поперечное сечение кристалла круглым) запишем в виде

$$dV_{\text{НК}} = \pi R_{\text{НК}}^4 \frac{2\Omega_{\text{S}}}{1 + \cos(\theta_{\text{C}} + \gamma)} \frac{1}{(k_{\text{B}}T)^2} \times \\ \times \left[ \Delta R P_{03\text{S}}^2 k_{02\text{S}} \exp\left(-\frac{E_{\text{aS}} + \Delta H_{\text{S}}}{k_{\text{B}}T}\right) + \right. \\ \left. + (k_{\text{B}}T)^{\frac{3}{2}} C_{\text{SS}} P_{0\text{HS}} \cdot 2\sqrt{\frac{2}{\pi m}} \cdot \exp\left(\frac{2\Omega_{\text{S}}\alpha_{\text{жТ}}}{R_{\text{жНК}} k_{\text{B}}T}\right) - \right. \\ \left. - \Delta R P_{01\text{S}} P_{02\text{S}} k_{01\text{C}} \exp\left(-\frac{E_{\text{aS}}}{k_{\text{B}}T}\right) \right] dt. \quad (14)$$

Тепловой поток, выделяющийся в результате формирования объема НК  $dV_{\text{НК}}$  с массой  $dm = \rho dV_{\text{НК}}$  ( $\rho$  – плотность НК) и приходящий в объем системы кристалл – подложка  $V_{\text{п}}$ , имеет вид

$$\frac{dQ_{\text{BS}}}{dt} = J_{Q_{\text{BS}}} = \\ = \lambda_{\text{ЖКС}} \rho_{\text{S}} R_{\text{НК}}^4 \frac{2\Omega_{\text{S}}}{1 + \cos(\theta_{\text{C}} + \gamma)} \frac{1}{(k_{\text{B}}T)^2} \times \\ \times \left[ \Delta R P_{03\text{S}}^2 k_{02\text{S}} \exp\left(-\frac{E_{\text{aS}} + \Delta H_{\text{S}}}{k_{\text{B}}T}\right) + \right. \\ \left. + (k_{\text{B}}T)^{\frac{3}{2}} C_{\text{SS}} P_{0\text{HS}} \cdot 2\sqrt{\frac{2}{\pi m}} \cdot \exp\left(\frac{2\Omega_{\text{S}}\alpha_{\text{жТ}}}{R_{\text{жНК}} k_{\text{B}}T}\right) - \right. \\ \left. - \Delta R P_{01\text{S}} P_{02\text{S}} k_{01\text{C}} \exp\left(-\frac{E_{\text{aS}}}{k_{\text{B}}T}\right) \right], \quad (15)$$

где  $\lambda_{\text{ЖКС}}$  – удельная теплота плавления и испарения кремния;  $\rho_{\text{S}}$  – плотность кремния.

Тепловой поток, выделяющийся в результате изменения объема капли расплава на вершине НК (9) за счет потока меди в расплав  $J_{\text{тр}}$  (5), имеет вид

$$\frac{dQ_{\text{BC}}}{dt} = J_{Q_{\text{BC}}} = \\ = \lambda_{\text{ЖКС}} \rho_{\text{C}} \frac{\Omega_{\text{C}} \theta_{\text{K}} R_{\text{НК}}^2}{\left[1 + \cos(\theta_{\text{C}} + \gamma)\right]} \frac{1}{(k_{\text{B}}T)^2} \times \\ \times \left[ \Delta R P_{03\text{C}}^2 k_{02\text{C}} \exp\left(-\frac{E_{\text{aC}} + \Delta H}{k_{\text{B}}T}\right) + \right. \\ \left. + (k_{\text{B}}T)^{\frac{3}{2}} C_{\text{SC}} P_{0\text{HC}} \cdot 2\sqrt{\frac{2}{\pi m}} \cdot \exp\left(\frac{2\Omega_{\text{C}}\alpha_{\text{жТ}}}{R_{\text{жНК}} k_{\text{B}}T}\right) - \right. \\ \left. - \Delta R P_{01\text{C}} P_{02\text{C}} k_{01\text{C}} \exp\left(-\frac{E_{\text{aC}}}{k_{\text{B}}T}\right) \right], \quad (16)$$

где  $\lambda_{\text{ЖС}}$  – удельная теплота и испарение меди;  $\rho_{\text{C}}$  – плотность кремния.

Результирующее количество теплоты, приходящее в систему кристалл – подложка, запишем в виде

$$dQ_{\text{BS}} + dQ_{\text{BC}} = (J_{Q_{\text{BS}}} + J_{Q_{\text{BC}}}) dt. \quad (17)$$

Количество теплоты, уходящее с поверхности системы кристалл – подложка с площадью поверхности  $S$  в газовую фазу за время  $dt$ , имеет вид

$$dQ_{\text{y}} = S \alpha T dt, \quad (18)$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи;  $T$  – температура системы кристалл – подложка.

Количество теплоты, которое идет на нагрев системы кристалл – подложка, имеет вид

$$dQ_{\text{HK}} = c m dT, \quad (19)$$

где  $c$  – удельная теплоемкость кремния;  $m$  – масса системы кристалл – подложка. Уравнение стационарного теплового баланса запишем в виде

$$(J_{Q_{\text{BS}}} + J_{Q_{\text{BC}}}) dt - S \alpha T dt = c m dT. \quad (20)$$

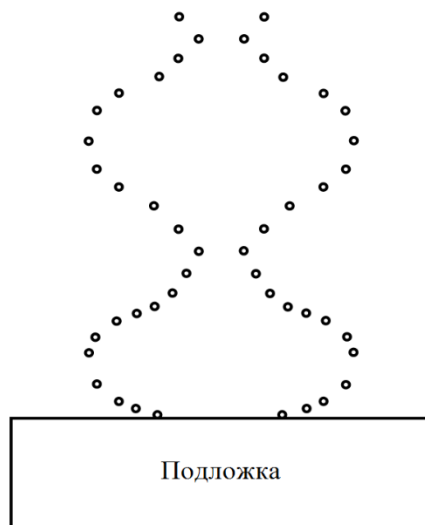
После преобразования уравнение (20) примет вид

$$\frac{dT}{dt} + \frac{\alpha S}{cm} T = \frac{J_{Q_{\text{BS}}} + J_{Q_{\text{BC}}}}{cm}. \quad (21)$$

Решение уравнения (21), с учетом того, что в момент времени  $t = 0$  температура системы кристалл – подложка  $T = T_0$ , имеет вид

$$T = \left( T_0 - \frac{J_{QBS} + J_{QBC}}{\alpha S} \right) \exp \left( -\frac{\alpha S}{cm} t \right) + \frac{J_{QBS} + J_{QBC}}{\alpha S}. \quad (22)$$

Уравнения (5), (13), (22) образуют систему, решение которой позволяет описать форму нитевидного кристалла. Численная оценка формы НК, представленная на рисунке 5, показала наличие периодического изменения его диаметра со временем в виде колебательного процесса.



**Рис. 5.** Численная оценка формы нитевидного кристалла (точки соответствуют расчетным значениям радиуса НК)

**Fig. 5.** Numerical evaluation of the shape of a filamentous crystal (the dots correspond to the calculated values of the NC radius)

Развитие радиальной периодической неустойчивости рассмотрено для одиночного кристалла находящегося на подложке небольшого размера (см. рис. 4). Для НК, растущих на большой подложке с достаточно высокой плотностью расположения на ней (см. рис. 1, а), проблема развития радиальной периодической неустойчивости становится более сложной, тем не менее и в этом случае, по-видимому, работает тот же механизм, что и для одиночных кристаллов, рассмотренный в данной статье.

## Выводы

Аналитическая запись потока травления (конденсации) атомов меди с поверхности межфазной границы газ – расплав

на вершине нитевидного кристалла при условии его равенства нулю и наличия компонента  $\text{CuCl}_2$  в газовой фазе с постоянной концентрацией позволила определить интервал температуры, в пределах которого нитевидный кристалл растет в виде нити постоянного диаметра. При сохранении постоянства технологических параметров процесса роста диаметр кристалла не меняется.

Поток травления (конденсации) атомов меди с межфазной границы газ – расплав на вершине нитевидного кристалла в зависимости от температуры для заданного радиуса кристалла при наличии компонента  $\text{CuCl}_2$  в газовой фазе с постоянной концентрацией становится отрицательным при определенной температуре,

при этом атомы меди приходят в расплав на вершине кристалла, увеличивая объем расплава и, соответственно, радиус НК. Если концентрация компонента  $\text{CuCl}_2$  в газовой фазе увеличивается, то температурная область потока конденсации атомов меди расширяется с соответствующим ростом его интенсивности.

Рассмотрен процесс разогрева системы кристалл – подложка при условии, что температура системы одинакова во всех ее точках из-за малости размеров НК и небольших размеров подложки.

Радиальная периодическая неустойчивость развивается на возрастающем участке кривой зависимости потока травления меди с поверхности расплава от температуры при смене потока конденсации атомов меди к потоку травления в результате роста температуры системы кристалл – подложка. На этом растущем участке в результате увеличения температуры системы кристалл – подложка, за счет теплоты фазовых переходов, сопровождающих кристаллизацию, происходит

уменьшение потока атомов меди и кремния, приходящих в расплав. При дальнейшем повышении температуры конденсация атомов меди сменяется травлением, что уменьшает объем капли расплава и, соответственно, радиуса кристалла. При повышении температуры уменьшается кристаллизационный поток атомов кремния, что приводит к уменьшению теплового потока в систему кристалл – подложка и снижению ее температуры с возвращением в исходное состояние. Процесс замыкается, что приводит к развитию колебаний. Необходимое условие развития колебательного процесса – наличие тепловой инерции системы кристалл – подложка.

Определена система уравнений, описывающих развитие радиальной периодической неустойчивости. Сделана численная оценка, которая подтвердила возможность развития радиальной периодической неустойчивости нитевидных кристаллов.

### Список литературы

1. Антипов С.А., Дрожжин А.И., Рощупкин А.М. Релаксационные явления в нитевидных кристаллах полупроводников. Воронеж: ВГУ, 1987. 192 с.
2. Дрожжин А.И. Преобразователи на нитевых кристаллах P-Si <111> / Воронеж. политехн. ин-т. Воронеж, 1984. Деп. в ВИНТИ. 29.06.1984. 241 с. № 6606-84.
3. Вагнер Р. Монокристалльные волокна и армированные ими материалы / под ред. А.Т. Туманова. М.: Мир, 1973. 464 с.
4. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 304 с.
5. Небольсин В.А., Щетинин А.А. Рост нитевидных кристаллов. Воронеж: ВГУ, 2003. 620 с.
6. Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М. Кинетика самопроизвольного формирования структуры ядро-оболочка в нитевидных нанокристаллах (In,Ga)As // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43, № 12. С. 1585–1628.
7. Козенков О.Д., Жукалин Д.А., Бакланов И.О. Модель роста нитевидных кристаллов, контролируемого гетерогенной химической реакцией, с учетом размерного эффекта // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. Т. 21, №4. С. 579-589.
8. Козенков О.Д., Сычев И.В., Журавлева Е.В. Модель роста нитевидного кристалла при физическом осаждении из пара // Вестник Воронежского института МВД России. 2019. № 2. С. 101-112.

9. Козенков О.Д., Сычев И.В., Журавлева Е.В. Экспериментальное подтверждение модели роста нитевидного кристалла, лимитируемого гетерогенной химической реакцией // Вестник Воронежского института ФСИН России. 2021. № 2. С. 44-51.
10. Козенков О.Д., Козьяков А.Б., Щетинин А.А. Зависимость скорости роста нитевидного кристалла, лимитируемого гетерогенной химической реакцией, от состава газовой фазы при больших концентрациях тетрахлорида кремния // Известия вузов. Физика. 1986. Т. 29, № 9. С. 115-117.
11. Даринский Б.М., Козенков О.Д., Щетинин А.А. О зависимости скорости роста нитевидных кристаллов от их диаметра // Известия вузов. Физика. 1986. Т. 32, № 12. С. 18-22.
12. Козенков О.Д., Щетинин А.А., Косырева Л.Г. Формирование фронта кристаллизации нитевидного кристалла // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2011. Т. 7, № 4. С. 31-35.
13. Козенков О.Д., Болдырева Я.А., Санников В.Г. Температурная зависимость скорости роста нитевидного кристалла кремния, контролируемого гетерогенной химической реакцией // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Физика. Математика. 2023. № 4. С. 30-42.
14. Козенков О.Д., Горбунов В.В., Косырева Л.Г. Оценка температуры на вершине конусного нитевидного кристалла в точке перехода к цилиндрическому росту // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2017. Т. 13, № 4. С. 125-130.
15. Козенков О.Д., Бакланов И.О., Сычев И.В. Модель теплового баланса нитевидного кристалла, растущего на толстой подложке // Вестник Воронежского института МВД России. 2021. № 4. С. 34-42.
16. Козенков О.Д., Болдырева Я.А., Санников В.Г. Модель роста, лимитируемого гетерогенной химической реакцией, наноразмерных нитевидных кристаллов кремния, при высокой плотности их расположения на подложке // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Физика. Математика. 2023. № 3. С. 5-17.
17. Козенков О.Д., Сычев И.В., Бакланов И.О. Модель роста, лимитируемого гетерогенной химической реакцией, нитевидных кристаллов кремния при высокой плотности их расположения на подложке // Вестник Воронежского института МВД России. 2024. № 1. С. 60-67.
18. Козенков О.Д. Конусность нитевидного кристалла, обусловленная гетерогенной химической реакцией // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 3. С. 279-284.
19. Глинка Н.Л. Общая химия. М.: КноРус, 2016. 746 с.
20. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1997. 527 с.
21. Некрасов В.Б. Основы общей химии. М.: Химия, 1993. 255 с.
22. Никольский Б.П. Справочник химика. Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1971. 600 с.
23. Козенков О.Д., Косырева Л.Г. Зависимость скорости роста нитевидного кристалла, лимитируемого гетерогенной химической реакцией, от состава газовой фазы // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 11. С. 1255–1259.

## References

1. Antipov S.A., Drozhzhin A.I., Roshhupkin A.M. Relaxation phenomena in filamentous semiconductor crystals. Voronezh: VGU; 1987. 192 p. (In Russ.)
2. Drozhzhin A.I. P-Si <111> filament crystal transducers. Voronezh: Voronezh. Politekhn. in-t; 1984. Dep. v VINITI 29.06.84. 241 p. No 6606-84. (In Russ.)
3. Vagner R. Single crystal fibers and materials reinforced with them. Moscow: Mir; 1973. 464 p. (In Russ.)

4. Givargizov E.I. Growth of filamentous and lamellar crystals from steam. Moscow: Nauka; 1977. 304 p. (In Russ.)
5. Nebol'sin V.A., Shchetinin A.A. Growth of filamentous crystals. Voronezh: VGU; 2003. 620 p. (In Russ.)
6. Dubrovskii V.G., Tsyrlin G.E., Ustinov V.M. Kinetics of spontaneous formation of the core-shell structure in filamentous nanocrystals (In,Ga)As. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Physics and technology of semiconductors*. 2009;43(12):1585-1628. (In Russ.)
7. Kozenkov O.D., Zhukalin D.A., Baklanov I.O. A model of the growth of filamentous crystals controlled by a heterogeneous chemical reaction, taking into account the dimensional effect. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy = Condensed media and interphase boundaries*. 2019;21(4):579-589. (In Russ.)
8. Kozenkov O.D., Sychev I.V., Zhuravleva E.V. A model of the growth of a filamentous crystal during physical vapor deposition. *Vestnik Voronezhskogo instituta MVD Rossii = Proceedigs of Voronezh Institute of the Ministry of Internal Affairs of Russia*. 2019;(2):101-112. (In Russ.)
9. Kozenkov O.D., Sychev I.V., Baklanov I.O. Experimental confirmation of the growth model of a filamentous crystal limited by a heterogeneous chemical reaction. *Vestnik Voronezhskogo instituta FSIN Rossii = Proceedings of Voronezh Institute of the Federal Penitentiary Service of Russia*. 2021;(2):44-51. (In Russ.)
10. Kozenkov O.D., Kozyakov A.B., Shchetinin A.A. Dependence of the growth rate of a filamentous crystal limited by a heterogeneous chemical reaction on the composition of the gas phase at high concentrations of silicon tetrachloride. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 1986;29(9):115-117. (In Russ.)
11. Darinskii B.M., Kozenkov O.D., Shchetinin A.A. On the dependence of the growth rate of filamentous crystals on their diameter. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 1986; 32(12):18-22. (In Russ.)
12. Kozenkov O.D., Shchetinin A.A., Kosyreva L.G. Formation of the crystallization front of a filamentous crystal. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Voronezh State Technical University*. 2011;7(4):31-35. (In Russ.)
13. Kozenkov O.D., Boldyreva Ya.A., Sannikov V.G. Temperature dependence of the growth rate of a filamentous silicon crystal controlled by a heterogeneous chemical reaction. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika. Matematika = Bulletin of the Voronezh State University. Series: Physics. Mathematics*. 2023;(4):30-42. (In Russ.)
14. Kozenkov O.D., Gorbunov V.V., Kosyreva L.G., Zhilyakov D.G. Estimation of the temperature at the tip of a conical filamentous crystal at the transition point to cylindrical growth. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta = Bulletin of the Voronezh State University*. 2017;13(4):125-130. (In Russ.)
15. Kozenkov O.D., Baklanov I.O., Sychev I.V. A model of the thermal balance of a filamentous crystal growing on a thick substrate. *Vestnik Voronezhskogo instituta MVD Rossii = Proceedigs of Voronezh Institute of the Ministry of Internal Affairs of Russia*. 2021;(4):34-42. (In Russ.)
16. Kozenkov O.D., Boldyreva Ya.A., Sannikov V.G. A model of growth limited by a heterogeneous chemical reaction of nanoscale filamentous silicon crystals at a high density of their location on a substrate. *Vestnik Voronezhskogo University. Seriya: Fizika. Matematika = Bulletin of the Voronezh State University. Series: Physics. Mathematics* 2023;(3):5-17. (In Russ.)
17. Kozenkov O.D., Baklanov I.O., Sychev I.V. A model of the growth, limited by a heterogeneous chemical reaction, of filamentous silicon crystals at a high density of their location on a substrate. *Vestnik Voronezhskogo instituta MVD Rossii = Proceedigs of Voronezh Institute of the Ministry of Internal Affairs of Russia*. 2024;(1):60-67. (In Russ.)

18. Kozenkov O.D. Taper of a filamentous crystal caused by a heterogeneous chemical reaction. *Neorganicheskie materialy = Inorganic materials*. 2016;52(3):279-284. (In Russ.)
19. Glinka N.L. General chemistry. Moscow: KnoRus; 2016. 746 p. (In Russ.)
20. Ugai Ya.A. General and inorganic chemistry. Moscow: Vysshaya skola; 1997. 527 p. (In Russ.)
21. Nekrasov V.B. Fundamentals of general chemistry. Moscow: Khimiya; 1993. 255 p. (In Russ.)
22. Nikolsky B.P. Chemist's Handbook. Leningrad: Chemistry, Leningr. otd-nie; 1971. 600 p. (In Russ.)
23. Kozenkov O.D., Kosyreva L.G. Dependence of the growth rate of a whisker crystal limited by a heterogeneous chemical reaction on the composition of the gas phase. *Neorganicheskie materialy = Inorganic materials*. 2015;51(11):1255-1259. (In Russ.)

---

### Информация об авторах / Information about the Authors

**Козенков Олег Дмитриевич**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики и химии, Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», г. Воронеж, Российская Федерация, e-mail: kozenkov\_w@mail.ru

**Oleg D. Kozenkov**, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Physics and Chemistry, Air Force Military Training and Science Center "Air Force Academy them. Professor N.E. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin", Voronezh, Russian Federation, e-mail: kozenkov\_w@mail.ru

**Игнатенко Николай Михайлович**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры нанотехнологий, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: inmkstu@bk.ru

**Nikolay M. Ignatenko**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: inmkstu@bk.ru

**Санников Владимир Геннадьевич**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж, Российская Федерация, e-mail: v\_sannikov@mail.ru

**Vladimir G. Sannikov**, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Physics, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: v\_sannikov@mail.ru

**Болдырева Яна Александровна**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики и химии, Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», г. Воронеж, Российская Федерация, e-mail: yana\_alex9@mail.ru

**Yana A. Boldyreva**, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Physics and Chemistry, Air Force Military Training and Science Center "Air Force Academy them. Professor N.E. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin", Voronezh, Russian Federation, e-mail: yana\_alex9@mail.ru

**Сычев Игорь Валерьевич**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики и радиоэлектроники, Воронежский институт Министерства внутренних дел Российской Федерации, г. Воронеж, Российская Федерация, e-mail: mail.r.1964@mail.ru

**Igor V. Sychev**, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Physics and Radio Electronics, Voronezh Institute of the Ministry of the Interior of the Russian Federation, Voronezh, Russian Federation, e-mail: mail.r.1964@mail.ru

**Лукин Анатолий Александрович**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры социально-гуманитарных, естественно-научных и общепрофессиональных дисциплин, филиал Ростовского государственного университета путей сообщения, г. Воронеж, Российская Федерация, e-mail: ollukin@mail.ru

**Anatoly A. Lukin**, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department Social and Humanitarian, Natural Science and General Professional Disciplines, Branch of Rostov State University of Railways, Voronezh, Russian Federation, e-mail: ollukin@mail.ru