

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РОСТА НИТЕВИДНОГО КРИСТАЛЛА КРЕМНИЯ, КОНТРОЛИРУЕМОГО ГЕТЕРОГЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ

О. Д. Козенков¹, Я. А. Болдырева¹, В. Г. Санников¹,
И. О. Бакланов¹, И. В. Сычев², В. М. Павлов¹

¹ – Военный учебно-научный центр ВВС “Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина”;

² – Воронежский институт министерства внутренних дел Российской Федерации

Поступила в редакцию 01.02.2023 г.

Аннотация. Нитевидные кристаллы (НК) выращивались в проточной системе при атмосферном давлении путем восстановления тетрахлорида кремния водородом на ориентирующих подложках кремния 111. В качестве металлов, инициирующих рост НК, использовались медь и золото.

Скорость роста НК кремния зависит от температуры. На зависимости скорости роста НК кремния от температуры имеется максимум. В полулогарифмических координатах зависимость скорости роста НК кремния от температуры имеет вид двух линейных участков с разным углом наклона, причем для НК выращенных с медью и золотом соответствующие участки кривых параллельны. Параллельность кривых указывает на то, что процесс, определяющий скорость роста не зависит от природы металла, образующего расплав на вершине кристалла. Это указывает на то, что скорость роста НК кремния лимитируется гетерогенной химической реакцией выделения кристаллизующегося вещества на границе жидкость-газ.

В рамках модели роста нитевидного кристалла, лимитируемого гетерогенной химической реакцией, рассмотрена зависимость скорости роста кристалла от температуры. Для анализа температурной зависимости скорости роста НК выбран кинетический режим при радиусе НК $R \rightarrow 0$, что упрощает анализ, но, по сути, не меняет результата. Результат, полученный для кинетического режима, справедлив для НК произвольного радиуса. С учетом зависимости исходной концентрации компонентов газовой фазы от температуры, концентрации кремния в расплаве от температуры, уравнения Аррениуса для констант скоростей прямой и обратной реакции выделения кремния, получено аналитическое выражение, описывающее зависимость скорости роста НК от температуры. Проведено сравнение полученного аналитического выражения с экспериментом, которое показало удовлетворительное соответствие.

Ключевые слова: нитевидный кристалл, гетерогенная химическая реакция, скорость роста, температура, расплав, концентрация.

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE GROWTH RATE OF A SILICON WHISKER CONTROLLED BY A HETEROGENEOUS CHEMICAL REACTION

O. D. Kozenkov, Ya. A. Boldyreva, V. G. Sannikov,
I. O. Baklanov, I. V. Sychev, V. M. Pavlov

Abstract. Whiskers were grown in a running system with atmospheric pressure by restoring silicon tetrachloride with hydrogen on the orienting substrates of silicon 111. As metals initiating the growth of whisker, copper and gold were used.

The growth rate of the silicon whiskers depends on the temperature. There is a maximum on the dependence of the growth rate of the silicon whiskers on temperature. In semi-logarithmic coordinates, the dependence of the growth rate of the silicon whiskers on the temperature has the form of two linear areas with different angles of inclination, and for the whiskers grown areas grown with copper and gold are parallel. The parallelity of the curves indicates that the process that determines the growth rate does not depend on the nature of the metal that forms the melt at the top of the crystal. This indicates that the growth rate of silicon whisker is limited by a heterogeneous chemical reaction of the release of a crystallizing substance at the border of the gaz.

As part of the growth model of a whisker crystal, limited by a heterogeneous chemical reaction, the dependence of the growth rate of the crystal on temperature is considered. To analyze the temperature dependence of the growth rate of the whisker, a kinetic regime was selected for the radius of the whisker $R \rightarrow 0$, which simplifies the analysis, but, in fact, does not change the result. The result obtained for the kinetic regime is fair for the whisker of an arbitrary radius. Given the dependence of the initial concentration of the components of the gas phase on temperature, the concentration of silicon in the melt from the temperature, the arrenius equation for the constant of the speed of the straight and reverse reaction of silicon isolated, the analytical expression was obtained that describes the rate of growth whisker on temperature. A comparison of the resulting analytical expression with the experiment, which showed a satisfactory compliance, was carried out.

The study of the temperature dependence of the growth rate of the silicon whisker confirms the adequacy of the growth model of the whisker, limited by the heterogeneous chemical reaction of the release of crystallizing substance.

Keywords: whisker, heterogeneous chemical reaction, growth rate, temperature, melt, concentration.

ВВЕДЕНИЕ

Нитевидные кристаллы (НК) имеют специфическую неравновесную геометрию, исключительное кристаллическое совершенство и теоретическую прочность [1-5]. Нитевидная геометрия и уникальная прочность НК позволяют использовать их в качестве упрочняющих элементов при изготовлении композиционных материалов. Для создания армированных композиционных материалов важно получать достаточно длинные НК. Особый интерес в этой связи представляют углеродные нанотрубки, сочетающие малую плотность и теоретическую прочность, которые на сегодняшний день получены длиной порядка 0,5 м [1]. В работе [2] рассмотрена конусность НК и обсуждена возможность выращивания длинных НК. Показано, что существует принципиальная возможность получения НК в виде нитей “неограниченной” длины.

Интерес к наноразмерным полупроводниковым НК связан с перспективами их применения в нанотехнологиях [3, 4] и изготовления чувствительных элементов датчиков [5, 6] физических величин. Особенно перспективны в этом отношении датчики, использующие геометрию НК и их прочностные свойства.

Нитевидные кристаллы различных материалов, наряду с практической значимостью, интересны как модельные объекты для изучения их свойств, кинетики процесса роста и формообразования [3, 7–12].

На сегодняшний день нет единого подхода, удовлетворительно описывающего рост НК [3,7-12]. Наиболее адекватной, как нам представляется, является диффузионная модель Диттмара-Ноймана [8], однако она не учитывает химические процессы, которые часто сопровождают процесс роста НК. Отсутствие единой модели роста НК сдерживает возможность их промышленного производства и практического применения. В настоящее время во многом возможность получения НК определяется искусством экспериментатора.

В работе [13] предложена модель роста НК кремния, лимитируемого гетерогенной химической реакцией выделения кристаллизующегося вещества на границе жидкость-газ. Модель основана на балансе диффузионных потоков из объема газовой фазы к поверхности расплава на вершине НК и потоков гетерогенной химической реакции, протекающей в тонком слое у поверхности расплава. В работах [14, 15] модель [13] дополнена учетом размерного эффекта и распространена на рост НК кремния при физическом осаждении. В рамках модели [13] рассмотрена зависимость скорости роста НК от состава газовой фазы [16], формообразование и конусность [17, 18], зависимость скорости роста НК от состава жидкой фазы [19] и прочих ростовых параметров [20]. Результаты, полученные в работах [13–20] достаточно хорошо согласуются с известными экспериментальными данными по кинетике роста НК кремния в открытой проточной системе Si-H-Cl.

Так как химическая реакция — термоактивируемый процесс, то и выход гетерогенной химической реакции выделения кристаллизующегося вещества, зависит от температуры и в общем случае имеет максимум. Скорость роста НК, сопровождающегося гетерогенной химической реакцией выделения кристаллизующегося вещества, также зависит от температуры и имеет максимум. Так в работе [21] исследована зависимость скорости роста НК сапфира, полученных в процессе сопровождающемся химической реакцией, в зависимости от температуры. Произведение скорости роста НК V на его радиус R — величина постоянная для кристаллов с достаточно большим радиусом [11], поэтому кривая на рис. 1 построена в координатах VR от температуры T .

В работах [22–24] показано, что в процессе роста НК температура расплава на его вершине может существенно превышать температуру в реакторе. Температура вершины НК определяется его геометрией (увеличением или уменьшением радиуса кристалла), плотностью расположения кристаллов на подложке и ее геометрией и тепловой связью с подложкой.

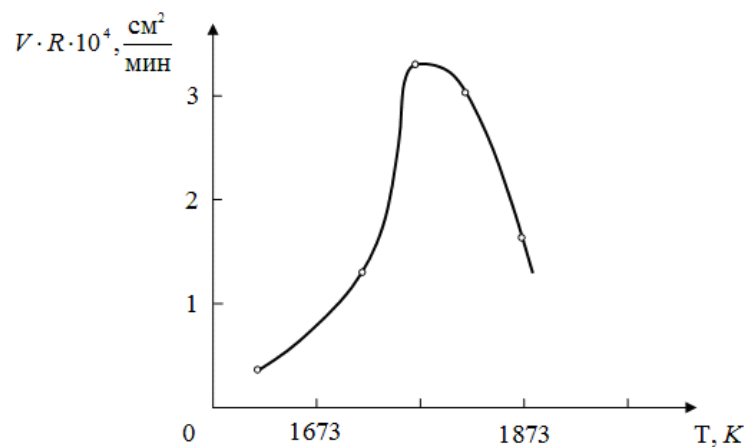


Рис. 1. Зависимость произведения скорости роста V НК сапфира на его радиус R от температуры.

Целью данной работы является обсуждение влияния температуры жидкой фазы на вершине НК в модели роста, лимитируемого гетерогенной химической реакцией, на скорость роста кристалла с учетом температурной зависимости концентрации кристаллизующегося вещества в расплаве и концентрации компонентов в газовой фазе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты по росту НК кремния проводились в проточной системе при атмосферном давлении путем восстановления тетрахлорида кремния водородом при температурах $T = 1260-1420$ К. Процесс роста НК кремния проводился в горизонтальной печи радиационного нагрева “Изоприн”, в которую помещался кварцевый реактор. В реакторе на кварцевой подложке располагались ориентирующие монокристаллические пластины кремния {111} с частицами металла, инициирующего рост по механизму пар-жидкость-кристалл. Печь позволяла осуществлять нагрев до температуры $T = 1500$ К. Система очистки водорода обеспечивала точку росы не хуже -70 °С. Система разводки газов позволяла регулировать и измерять потоки чистого водорода и водорода проходящего через барбатер с тетрахлоридом кремния. Барбатер с тетрахлоридом кремния термостатировался.

НК кремния, выращенные на кремниевых пластинах {111}, исследовались в оптическом и сканирующем электронном микроскопе и с помощью оптического интерферометра. Для определения средней скорости роста кристаллов использовалась методика “меток времени” [8].

Известно, что скорость роста НК зависит от их радиуса [11]. Для НК с достаточно большими радиусами $R > 20$ мкм зависимость скорости роста кристалла от радиуса не существенна, поэтому установление температурной зависимости скорости роста проводилось путем измерения скорости роста для НК кремния с радиусами, удовлетворяющими данному условию.

Температура процесса роста НК кремния измерялась компенсационным методом с помощью платина-платинародиевой термопары ПР 30/6 в заданной точке реакционной зоны в реакторе.

Результаты исследования зависимости скорости роста НК кремния от температуры приведены на рисунке 2, где представлена зависимость натурального логарифма скорости роста кристалла от обратной температуры. Экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямые, причем прямые на кривой 1, в случае использования меди в качестве инициирующей рост примеси, и на кривой 2, при использовании золота, практически параллельны друг другу. Параллельность кривых 1 и 2 на рис. 2 свидетельствует о том, что в обоих случаях скорость роста НК определяется одними и теми же термоактивируемыми процессами.

Как следует из рисунка 2, скорость роста НК кремния с повышением температуры растет, достигает максимума, после чего падает. Наличие максимума на кривой зависимости скорости роста НК от температуры указывает на то, что процесс роста кристалла контролируется гетерогенной химической реакцией выделения кристаллизующегося вещества на поверхности расплава кремний-металл на его вершине. Энергия активации E_a , определенная из экспериментальных данных (рис. 2), составила:

— на линейном участке в полулогарифмических координатах в области низких температур $E_a - \Delta H = 390$ кДж/моль;

— на линейном участке в полулогарифмических координатах в области высоких температур $E_a = 130$ кДж/моль.

В работах [13, 14, 15] предложена модель роста нитевидного кристалла кремния в случае физического и химического осаждения с учетом размерного эффекта. В модели предполагается, что скорость роста, НК лимитируется гетерогенной химической реакцией выделения кремния в тонком слое в газовой фазе у границы раздела жидкость-газ.

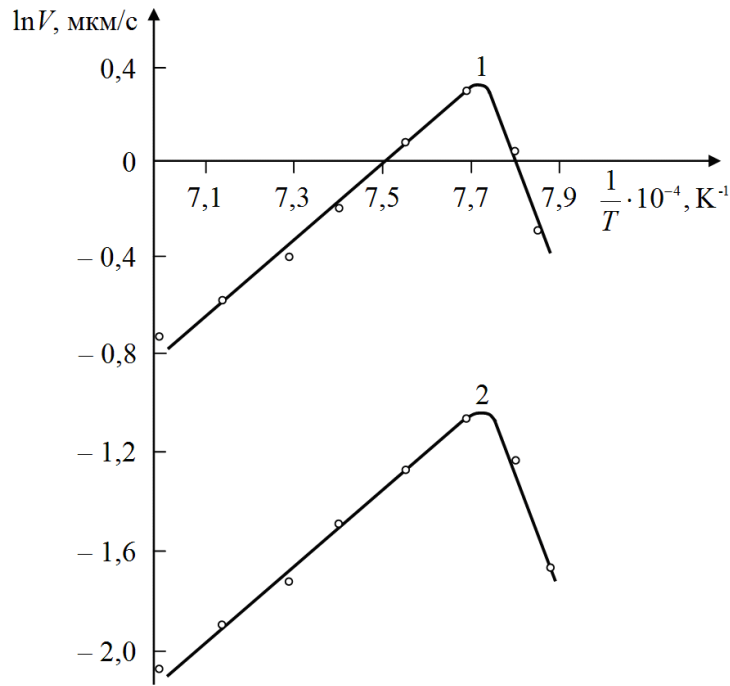
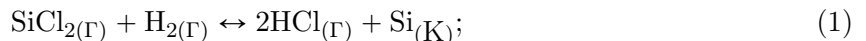


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости роста НК кремния от обратной температуры. Кривая 1 – НК кремния, выращенные с медью; кривая 2 – НК кремния, выращенные с золотом.

Модель роста НК [13, 14] построена на следующих утверждениях:

- в газовой фазе в пределах пограничного слоя существует зона “питания” — область, в которой скоростью потока газа в реакторе можно пренебречь. Размер такой зоны “питания” значительно превышает диаметр НК;
- у поверхности расплава на вершине НК существует тонкий слой газа (толщина слоя сравнима с длиной свободного пробега молекул) с постоянной концентрацией реагентов;
- скорость роста определяется концентрациями реагентов в этом слое, которые устанавливаются за счет баланса диффузионных и химических процессов;
- результаты термодинамического анализа системы $H_2 + SiCl_4$, показали что основным кремнийсодержащим компонентом в этой системе при температуре $T = 1260-1420$ К, является $SiCl_2$;
- выделение кремния на поверхности расплава идет в соответствии с результирующей реакцией



- поток испарения атомов кремния с учетом размерного эффекта с поверхности расплава на вершине кристалла приводит к стехиометрическому росту концентрации $SiCl_2$ и падению концентрации HCl .

Зависимость скорости роста НК от его радиуса и технологических параметров процесса, полученная в рамках модели [13,14], имеет вид:

$$V_{НК(1,2)} = \frac{2\Omega D_1}{aR_{НК}\sqrt{2\alpha}} \left[\left(\frac{\sqrt{2\alpha}D_1}{R_{НК}\Delta R} + d \right) \pm \sqrt{\left(\frac{\sqrt{2\alpha}D_1}{R_{НК}\Delta R} + d \right)^2 - 4ac} \right], \quad (2)$$

где $V_{(1,2)}$ — скорость роста НК, R — радиус нитевидного кристалла, Ω — объем атома кристаллизующегося вещества, ΔR — толщина слоя газовой фазы с постоянной концентрацией

реагентов у поверхности расплава на вершине НК, $\alpha = 1 + \text{Cos}\theta_k$, θ_k – контактный угол жидкой фазы на торце НК, D_1, D_2, D_3 – коэффициенты диффузии в газовой фазе компонентов $\text{SiCl}_2, \text{H}_2, \text{HCl}$ соответственно, C_{01}, C_{02}, C_{03} – концентрации $\text{SiCl}_2, \text{H}_2, \text{HCl}$ в объеме газовой фазы соответственно, k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной гетерогенной реакции.

Коэффициенты a, d, c в выражении (2) имеют вид:

$$\begin{aligned} &= \left(k_1 \frac{D_1}{D_2} - 4k_2 \frac{D_2^2}{D_3^2} \right) \\ d &= 4k_2 C_{03} \frac{D_1}{D_3} + k_1 \left(C_{01} \frac{D_1}{D_2} + C_{02} \right) \cdot \\ c &= k_1 C_{01} C_{02} - k_2 C_{03}^2. \end{aligned} \quad (3)$$

Процесс роста НК при стремлении радиуса кристалла к нулю $R \rightarrow 0$ переходит в кинетический режим, а выражение для скорости роста кристалла (2) имеет предел

$$V = \frac{2\Omega\Delta R}{\alpha} (k_1 C_{01} C_{02} - C_S k_2 C_{03}^2), \quad (4)$$

где C_S – относительная атомная концентрация кремния в расплаве кремний-металл на вершине НК.

Для анализа температурной зависимости скорости роста НК воспользуемся выражением (4), которое справедливо для кристаллов достаточно малого радиуса и соответствует максимуму на зависимости скорости роста от диаметра НК [11].

Считая, что при температуре роста НК исходный компонент газовой фазы SiCl_4 полностью преобразуется SiCl_2 определим Концентрации реагентов в объеме газовой фазы в соответствии с выражениями, полученными в работе [16]:

$$\begin{aligned} C_{01} &= \frac{n}{2n+1} C \\ C_{02} &= \frac{1-n}{2n+1} C \\ C_{03} &= \frac{2n}{2n+1} C, \end{aligned} \quad (5)$$

где C_{01}, C_{02}, C_{03} – концентрации компонентов $\text{SiCl}_2, \text{H}_2$, и HCl в объеме газовой фазы соответственно, n – мольное отношение исходных реагентов в газовой фазе (отношение числа молей SiCl_4 к числу молей H_2 , подаваемых в реактор), $C = C_{01} + C_{02} + C_{03}$ – общая концентрация газовой смеси.

Общую концентрацию C – общее число частиц компонентов исходной газовой смеси в единице объема при заданном внешнем давлении P определим из уравнения состояния, считая газ идеальным

$$C = \frac{P}{k_B T}, \quad (6)$$

где T – абсолютная температура, k_B – постоянная Больцмана.

Для анализа зависимости скорости роста НК кремния от температуры учтем, что при проведении эксперимента мольное отношение исходных компонентов газовой смеси n поддерживалось постоянным, а давление в реакторе соответствовало атмосферному. Тогда выражение для концентраций компонентов в реакционной зоне в объеме газовой фазы (5) с учетом (6) и обозначений

$$M = \left(\frac{n}{2n+1} \right) \frac{P}{k_B}; \quad L = \left(\frac{1-n}{2n+1} \right) \frac{P}{k_B}; \quad N = \left(\frac{2n}{2n+1} \right) \frac{P}{k_B} \quad (7)$$

примет вид

$$C_{01} = \frac{M}{T}; \quad C_{02} = \frac{L}{T}; \quad C_{03} = \frac{N}{T}. \quad (8)$$

Величины M , L , N постоянны, так как мольное отношение $n = \text{const}$.

Относительная атомная концентрация кремния в расплаве C_S зависит от температуры в соответствии с диаграммой состояния кремний-металл. Для небольшого температурного интервала $\Delta T \approx 150$ К будем считать зависимость C_S от температуры линейной

$$C_S = C_{S0} + \gamma(T - T_0), \quad (9)$$

где C_{S0} — поверхностная концентрация кристаллизующегося вещества в расплаве на вершине НК при температуре T_0 , $\gamma = \frac{dC_S}{dT} = \text{const}$ — тангенс угла наклона линии ликвидуса на соответствующей двойной диаграмме кремний-металл, T — абсолютная температура.

В соответствии с уравнением Аррениуса для результирующей экзотермической реакции выделения кремния (1) температурные зависимости констант скоростей прямой k_1 и обратной k_2 реакций имеют вид:

$$k_1 = k_{01} e^{-\frac{E_a - \Delta H}{k_B T}}; \quad k_2 = k_{02} e^{-\frac{E_a}{k_B T}}, \quad (10)$$

где k_{01} , k_{02} — предэкспоненциальные множители соответствующие прямой и обратной химической реакции (1), E_a — энергия активации гетерогенной реакции выделения кремния, ΔH — энтальпия гетерогенной реакции выделения кремния.

Введем обозначение

$$K = \frac{2\Omega\Delta R}{\alpha}. \quad (11)$$

Учтем (8), (9) и (11) в выражении для скорости роста НК (4)

$$V = \frac{K}{T^2} \left(MLk_{01} e^{-\frac{E_a - \Delta H}{k_B T}} - (C_{S0} + \gamma(T - T_0)) N^2 k_{02} e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \right). \quad (12)$$

Выражение (12) описывает зависимость скорости роста НК кремния от температуры в случае, когда процесс контролируется гетерогенной химической реакцией выделения кристаллизующегося вещества на границе жидкость-газ на вершине НК. В температурном интервале роста НК кремния $\Delta T \approx 150$ К отклонение от экспоненциальной зависимости (12) возникает за счет падения концентрации газа с ростом температуры при постоянном давлении и повышении концентрации кремния в расплаве с ростом температуры. Оба фактора действуют однонаправлено, уменьшая скорость роста НК с повышением температуры. Суммарное действие этих факторов, в зависимости от температурного интервала не превышает 20%.

На рис. 3 показано соответствие эксперимента (точки) и расчета (сплошная линия) зависимости скорости роста НК кремния, выращенных с медью (кривая 1) и золотом (кривая 2), от температуры в соответствии с выражением (12). Как видно из рисунка 3 расчетные кривые удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами, что подтверждает адекватность модели роста НК, контролируемого гетерогенной химической реакцией выделения кристаллизующегося вещества на границе жидкость-газ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована зависимость скорости роста НК кремния, выращенных в проточной системе Si-H-Cl при атмосферном давлении, от температуры.

Кривая зависимости скорости роста НК кремния от температуры имеет максимум. В полулугарифмических координатах зависимость скорости роста НК кремния от температуры имеет вид двух линейных участков с разным углом наклона, причем для НК выращенных с медью и золотом соответствующие участки кривых в высокой степени параллельны. Параллельность кривых указывает на то, что процесс, определяющий скорость роста НК кремния не зависит от природы металла, образующего расплав на вершине кристалла. Наличие

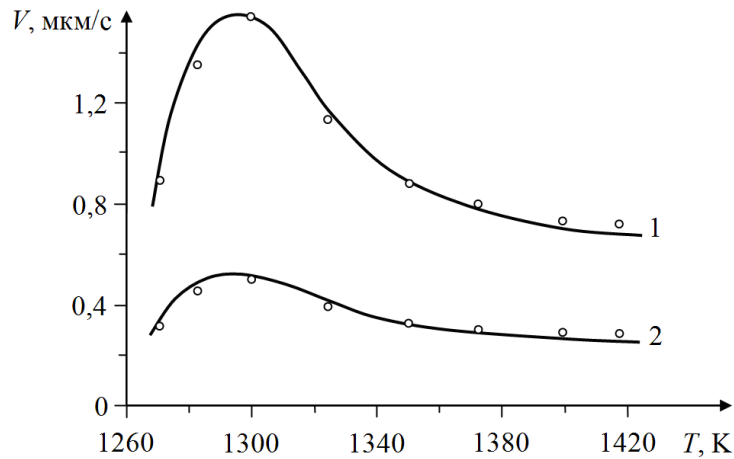


Рис. 3. Зависимость скорости роста НК кремния от температуры. Точки — экспериментальные результаты, линии — результаты расчета. Кривая 1 — НК кремния, выращенные с медью; кривая 2 — НК кремния, выращенные с золотом.

максимума на кривых зависимости скорости роста НК кремния от температуры и их параллельность указывает на то, что скорость роста НК кремния лимитируется гетерогенной химической реакцией выделения кристаллизующегося вещества на границе жидкость-газ.

Определена энергия активации E_a , прямой и обратной гетерогенной химической реакции выделения кремния (1) которая составила:

— на линейном участке в полулогарифмических координатах в области высоких температур $E_a - \Delta H = 130$ кДж/моль.

— на линейном участке в полулогарифмических координатах в области низких температур $E_a = 390$ кДж/моль;

В рамках модели роста НК кремния, лимитируемого гетерогенной химической реакцией выделения кристаллизующегося вещества, рассмотрена зависимость скорости роста кристалла от температуры. Для анализа выбран кинетический режим роста при радиусе НК $R \rightarrow 0$, что упрощает анализ, но, по сути, не меняет его принципиального результата для кристалла произвольного радиуса. С учетом уравнения Аррениуса для констант скоростей прямой и обратной реакции выделения кремния, зависимости концентрации компонентов в объеме газовой фазы от температуры, концентрации кремния в расплаве от температуры, получено аналитическое выражение описывающее зависимость скорости роста НК от температуры, которое дает удовлетворительное соответствие эксперименту.

Исследование температурной зависимости скорости роста НК кремния позволило установить лимитирующую стадию процесса роста кристалла и подтвердить модель роста НК, лимитируемого гетерогенной химической реакцией выделения кристаллизующегося вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Growth of Half-Meter Long Carbon Nanotubes Based on Schulz-Flory Distribution / R. Zhang et al. // ACS Nano. — 2013. — V. 7, № 7. — p. 6156–6161.
2. Козенков, О. Д. Конусность нитевидного кристалла, обусловленная гетерогенной химической реакцией / О. Д. Козенков // Неорганические материалы. — 2016. — Т. 52, № 3. — С. 279–284.
3. Дубровский, В. Г. Кинетика самопроизвольного формирования структуры ядро-оболочка в нитевидных нанокристаллах (In,Ga)As / В. Г. Дубровский, Г. Э. Цырлин, В. М. Устинов // Физика и техника полупроводников. — 2009. — Т. 43, № 12. — С. 1585–

1628.

4. Spinelli, P. Broadband omnidirectional antireflection coating based on subwavelength surface Mie resonators / P. Spinelli, M. A. Verschuuren, A. Pullman // Nature Communication. — 2012. — Р. 1–5.

5. Дрожжин, А. И. Воронеж: Политехн. ин-т, 1984. — Деп. в ВИНТИ, 29.06.84, № 6606–84, 241 с.

6. Дрожжин, А. И. Воронеж: Политехн. ин-т, 1984. — Деп. в ВИНТИ, 30.03.84, № 2932–84, 128 с.

7. Вагнер, Р. Монокристалльные волокна и армированные ими материалы / под ред. А. Т. Туманова. — М. : Мир, 1973. — 464 с.

8. Гиваргизов, Е. И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара / Е. И. Гиваргизов. — М. : Наука, 1977. — 304 с.

9. Небольсин, В. А. Рост нитевидных кристаллов / В. А. Небольсин, А. А. Щетинин. — Воронеж : ВГУ, 2003. — 620 с.

10. Щетинин, А. А. Влияние природы примеси на скорость аксиального роста нитевидных кристаллов кремния в открытой системе Si-H-Cl / А. А. Щетинин, Л. И. Бубнов, О. Д. Козенков // Неорганические материалы. — 1987. — Т. 23, № 10. — С. 1589–1592.

11. Даринский, Б. М. О зависимости скорости роста нитевидных кристаллов от их диаметра / Б. М. Даринский, О. Д. Козенков, А. А. Щетинин // Известия вузов. Физика. — 1986. — Т. 32, № 12. — С. 18–22.

12. Косырева, Л. Г. Результаты моделирования процесса роста нитевидных кристаллов / Л. Г. Косырева, А. Д. Чернышов, О. Д. Козенков // Вестник ВГТУ. — 2012. — Т. 8, № 11. — С. 97–101.

13. Козенков, О. Д. Модель роста нитевидного кристалла, лимитируемого гетерогенной химической реакцией / О. Д. Козенков // Неорганические материалы. — 2014. — Т. 50, № 11. — С. 1238–1242.

14. Козенков, О. Д. Модель роста нитевидных кристаллов, контролируемого гетерогенной химической реакцией, с учетом размерного эффекта / О. Д. Козенков, Д. А. Жукалин, И. О. Бакланов // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2019. — Т. 21, № 4. — С. 579–589.

15. Козенков, О. Д. Модель роста нитевидного кристалла при физическом осаждении из пара / О. Д. Козенков, И. В. Сычев, Е. В. Журавлева // Вестник Воронежского института МВД России. — 2019. — № 2. — С. 101–112.

16. Козенков, О. Д. Зависимость скорости роста нитевидного кристалла, лимитируемого гетерогенной химической реакцией, от состава газовой фазы / О. Д. Козенков, Л. Г. Косырева // Неорганические материалы. — 2015. — Т. 51, № 11. — С. 1255–1259.

17. Козенков, О. Д. Формирование фронта кристаллизации нитевидного кристалла / О. Д. Козенков, А. А. Щетинин, Л. Г. Косырева // Вестник ВГТУ. — 2011. — Т. 7, № 4. — С. 31–35.

18. Козенков, О. Д. Модель роста нитевидного кристалла, лимитируемого гетерогенной химической реакцией / О. Д. Козенков // Неорганические материалы. — 2014. — Т. 50, № 11. — С. 1238–1242.

19. Козенков, О. Д. Зависимость скорости роста нитевидного кристалла, лимитируемого гетерогенной химической реакцией, от состава жидкой фазы / О. Д. Козенков // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2016. — Т. 18, № 3. — С. 338–344.

20. Козенков, О. Д. Экспериментальное подтверждение модели роста нитевидного кристалла, лимитируемого гетерогенной химической реакцией / О. Д. Козенков, И. В. Сычев, И. О. Бакланов // Вестник Воронежского института ФСИН России. — 2021. — № 2. — С. 44–51.

21. Бокштейн, С. З. Кинетика роста нитевидных кристаллов сапфира / С. З. Бокштейн, Л. К. Калашников, С. Т. Кишкин // ФТТ. — 1969. — Т. 11, № 6. — С. 1627–1632.
22. Козенков, О. Д. Модель теплового баланса бесконечно длинного нитевидного кристалла / О. Д. Козенков, В. В. Горбунов // Неорганические материалы. — 2015. — Т. 51, № 5. — С. 576–580.
23. Козенков, О. Д. Оценка температуры на вершине конусного нитевидного кристалла в точке перехода к цилиндрическому росту / О. Д. Козенков, В. В. Горбунов, Л. Г. Косырева // Вестник ВГТУ. — 2016. — Т. 13, № 4. — С. 125–130.
24. Козенков, О. Д. Модель теплового баланса нитевидного кристалла, растущего на толстой подложке / О. Д. Козенков, И. О. Бакланов, И. В. Сычев // Вестник Воронежского института МВД России. — 2021. — № 4. — С. 34–42.

REFERENCES

1. Zhang R., Zhang Y, Zhang Q et al. Growth of Half-Meter Long Carbon Nanotubes Based on Schulz-Flory Distribution. *ACS Nano*, 2013, vol. 7, no. 7, pp. 6156–6161.
2. Kozenkov O.D. Taper of a filamentous crystal caused by a heterogeneous chemical reaction. [Kozenkov O.D. Konusnost' nitevidnogo kristalla, obuslovlennaya geterogennoj himicheskoj reakciej]. *Neorganicheskie materialy — Inorganic materials*, 2016, vol. 52, no. 3, pp. 279–284.
3. Dubrovskii V.G., Tsyrlin G.E., Ustinov V.M. Kinetics of spontaneous formation of the core-shell structure in filamentous nanocrystals (In,Ga)As. [Dubrovskii V.G., Tsyrlin G.E., Ustinov V.M. Kinetika samoproizvol'nogo formirovaniya struktury yadro-obolochka v nitevidnyh nanokristallah (In,Ga)As]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov — Physics and technology of semiconductors*, 2009, vol. 43, no. 12, pp. 1585–1628.
4. Spinelli, P., Verschuuren M.A., Pullman A. Broadband omnidirectional antireflection coating based on subwavelength surface Mie resonators. *Nature Communication*, 2012, pp. 1–5.
5. Drozhzhin A.I. Voronezh: Politekh. in-t, 1984, Dep. v VINITI, 29.06.84, № 6606–84, 241 p.
6. Drozhzhin A.I. Voronezh: Politekh. in-t, 1984, Dep. v VINITI, 30.03.84, № 2932–84, 128 p.
7. Vagner R. Single crystal fibers and materials reinforced with them. Ed. by A.T. Tumanova. [Vagner R. Monokristal'nye volokna i armirovannye imi materialy. Pod red. A.T. Tumanova]. Moscow: Mir Publ., 1973, 464 p.
8. Givargizov E.I. Growth of filamentous and lamellar crystals from steam. [Givargizov E.I. Rost nitevidnykh i plastinchatykh kristallov iz para]. Moskva: Nauka, 1977, 304 p.
9. Nebol'sin V.A., Shchetinin A.A. Growth of filamentous crystals. [Nebol'sin V.A., Shchetinin A.A. Rost nitevidnykh kristallov]. Voronezh: VGU, 2003, 620 p.
10. Shchetinin A.A., Bubnov L.I., Kozenkov O.D. Influence of the impurity nature on the axial growth rate of filamentous silicon crystals in the open Si-H-Cl system. [Shchetinin A.A., Bubnov L.I., Kozenkov O.D. Vliyanie prirody primesi na skorost' aksial'nogo rosta nitevidnykh kristallov kremniya v otkrytoj sisteme Si-H-Cl]. *Neorganicheskie materialy — Inorganic materials*, 1987, vol. 23, no. 10, pp. 1589–1592.
11. Darinskii B.M., Kozenkov O.D., Shchetinin A.A. On the dependence of the growth rate of filamentous crystals on their diameter. [Darinskii B.M., Kozenkov O.D., Shchetinin A.A. O zavisimosti skorosti rosta nitevidnykh kristallov ot ih diametra]. *Izvestiya vuzov. Fizika — News of universities. Physics*, 1986, vol. 32, no. 12, pp. 18–22.
12. Kosyreva L.G., Chernyshov A.D., Kozenkov O.D. Results of modeling the process of growth of filamentous crystals. [Kosyreva L.G., Chernyshov A.D., Kozenkov O.D. Rezul'taty modelirovaniya processa rosta nitevidnykh kristallov]. *Vestnik VGTU — Vestnik VGTU*, 2012, vol. 8, no. 11, pp. 97–101.
13. Kozenkov O.D. A model of the growth of a filamentous crystal limited by a heterogeneous chemical reaction. [Kozenkov O.D. Model' rosta nitevidnogo kristalla, limitiruemogo geterogennoj

himicheskoy reakciej]. *Neorganicheskie materialy — Inorganic materials*, 2014, vol. 50, no. 11, pp. 1238–1242.

14. 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. [Kozenkov O.D., Zhukalin D.A., Baklanov I.O. Model' rosta nitevidnyh kristallov, kontroliruemogo geterogennoj himicheskoy reakciej, s uchedom razmernogo effekta]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy — Condensed media and interphase boundaries*, 2019, vol. 21, no. 4, pp. 579–589.

15. Kozenkov O.D., Sychev I.V., Zhuravleva E.V. A model of the growth of a filamentous crystal during physical vapor deposition. [Kozenkov O.D., Sychev I.V., Zhuravleva E.V. Model' rosta nitevidnogo kristalla pri fizicheskom osazhdenii iz para]. *Vestnik Voronezhskogo instituta MVD Rossii — Proceedings of Voronezh Institute of the Ministry of Internal Affairs of Russia*, 2019, no. 2, pp. 101–112.

16. Kozenkov O.D., Kosyreva L.G. Dependence of the growth rate of a filamentous crystal limited by a heterogeneous chemical reaction on the composition of the gas phase. [Kozenkov O.D., Kosyreva L.G. Zavisimost' skorosti rosta nitevidnogo kristalla, limitiruemogo geterogennoj himicheskoy reakciej, ot sostava gazovoy fazy]. *Neorganicheskie materialy — Inorganic materials*, 2015, vol. 51, no. 11, pp. 1255–1259.

17. Kozenkov O.D., Shchetinin A.A., Kosyreva L.G. Formation of the crystallization front of a filamentous crystal. [Kozenkov O.D., Shchetinin A.A., Kosyreva L.G. Formirovanie fronta kristallizacii nitevidnogo kristalla]. *Vestnik VGTU — Vestnik VGTU*, 2011, vol. 7, no. 4, pp. 31–35.

18. Kozenkov O.D. A model of the growth of a filamentous crystal limited by a heterogeneous chemical reaction. [Kozenkov O.D. Model' rosta nitevidnogo kristalla, limitiruemogo geterogennoj himicheskoy reakciej]. *Neorganicheskie materialy — Inorganic materials*, 2014, vol. 50, no. 11, pp. 1238–1242.

19. Kozenkov O.D. Dependence of the growth rate of a filamentous crystal limited by a heterogeneous chemical reaction on the composition of the liquid phase. [Kozenkov O.D. Zavisimost' skorosti rosta nitevidnogo kristalla, limitiruemogo geterogennoj himicheskoy reakciej, ot sostava zhidkoy fazy]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy — Condensed media and interphase boundaries*, 2016, vol. 18, no. 3, pp. 338–344.

20. 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. [Kozenkov O.D., Sychev I.V., Baklanov I.O. Eksperimental'noe podtverzhdenie modeli rosta nitevidnogo kristalla, limitiruemogo geterogennoj himicheskoy reakciej]. *Vestnik Voronezhskogo instituta FSIN Rossii — Proceedings of Voronezh Institute of the Federal Penitentiary Service of Russia*, 2021, no. 2, pp. 44–51.

21. Bokshtejn S.Z., Kalashnikov L.K., Kishkin S.T. Kinetics of the growth of filamentous sapphire crystals. [Bokshtejn S.Z., Kalashnikov L.K., Kishkin S.T. Kinetika rosta nitevidnyh kristallov sapfira]. *Fizika tverdogo tela — Physics of the Solid State*, 1969, vol. 11, no. 6, pp. 1627–1632.

22. Kozenkov O.D., Gorbunov V.V. A model of the thermal balance of an infinitely long filamentous crystal. [Kozenkov O.D., Gorbunov V.V. Model' teplovogo balansa beskonechno dlinnogo nitevidnogo kristalla]. *Neorganicheskie materialy — Inorganic materials*, 2014, vol. 51, no. 5, pp. 576–580.

23. Kozenkov O.D., Gorbunov V.V., Kosyreva L.G. Estimation of the temperature at the tip of a conical filamentous crystal at the transition point to cylindrical growth. [Kozenkov O.D., Gorbunov V.V., Kosyreva L.G. Ocenka temperatury na vershine konusnogo nitevidnogo kristalla v tochke perekhoda k cilindricheskomu rostu]. *Vestnik VGTU — Vestnik VGTU*, 2016, vol. 13, no. 4, pp. 125–130.

24. Kozenkov O.D., Baklanov I.O., Sychev I.V. A model of the thermal balance of a filamentous crystal growing on a thick substrate. [Kozenkov O.D., Baklanov I.O., Sychev I.V. Модель теплового баланса нитевидного кристалла, растущего на толстой подложке]. *Vestnik Voronezhskogo instituta MVD Rossii – Proceedigs of Voronezh Institute of the Ministry of Internal Affairs of Russia*, 2021, no. 4, pp. 34–42.

Козенков Олег Дмитриевич, к.ф.-м.н., доцент кафедры физики и химии Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», Воронеж, Россия
E-mail: kozenkov_w@mail.ru

Kozenkov Oleg D., Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Department of Physics and Chemistry Military Education and Science Center of the Air Force «Air Force Academy named after Professor N. E. Zhukovsky and Yu. A. Gagarin», Voronezh, Russia
E-mail: kozenkov_w@mail.ru

Болдырева Яна Александровна, к.ф.-м.н., доцент кафедры физики и химии Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», Воронеж, Россия
E-mail: yana_alex9@mail.ru

Boldyreva Yana A., Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Department of Physics and Chemistry Military Education and Science Center of the Air Force «Air Force Academy named after Professor N. E. Zhukovsky and Yu. A. Gagarin», Voronezh, Russia
E-mail: yana_alex9@mail.ru

Санников Владимир Геннадьевич, к.ф.-м.н., доцент кафедры физики и химии Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», Воронеж, Россия
E-mail: v_sannikov@mail.ru

Sannikov Vladimir G., Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Department of Physics and Chemistry Military Education and Science Center of the Air Force «Air Force Academy named after Professor N. E. Zhukovsky and Yu. A. Gagarin», Voronezh, Russia
E-mail: v_sannikov@mail.ru

Бакланов Игорь Олегович, д.п.н., начальник кафедры физики и химии Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», Воронеж, Россия
E-mail: iobaklanov@yandex.ru

Baklanov Igor O., Doctor of Pedagogical Sciences, Head of the department of Physics and Chemistry Military Education and Science Center of the Air Force «Air Force Academy named after Professor N. E. Zhukovsky and Yu. A. Gagarin», Voronezh, Russia
E-mail: iobaklanov@yandex.ru

Сычев Игорь Валерьевич, к.ф.-м.н., доцент кафедры физики и радиоэлектроники Воронежский институт министерства внутренних дел Российской Федерации, Воронеж, Россия
E-mail: mail.r.1964@mail.ru

Sychev Igor V., Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Department of Physics and Radio Electronics Voronezh Institute of the Ministry of the Interior of the Russian Federation, Voronezh, Russia
E-mail: mail.r.1964@mail.ru

*Павлов Вадим Михайлович, курсант
Военного учебно-научного центра ВВС
«Военно-воздушная академия им. профес-
сора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина»,
Воронеж, Россия*

*Pavlov Vadim M., cadet of the military
educational and scientific center of the
Military Education and Science Center
of the Air Force «Air Force Academy
named after Professor N. E. Zhukovsky and
Yu. A. Gagarin», Voronezh, Russia*