

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РОСТА НИТЕВИДНОГО КРИСТАЛЛА, ЛИМИТИРУЕМОГО ГЕТЕРОГЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ, ОТ СОСТАВА ЖИДКОЙ ФАЗЫ

© 2016 О. Д. Козенков

*Воронежский государственный технический университет,
Московский пр., 14, 394026 Воронеж, Россия
e-mail: kozenkov_w@mail.ru*

Поступила в редакцию 25.04.2016 г.

Аннотация. В модели роста нитевидного кристалла, лимитируемого гетерогенной химической реакцией, учтено влияние концентрации кристаллизующегося вещества в расплаве на скорость роста. Концентрация атомов кристаллизующегося вещества на поверхности расплава определяет вероятность протекания обратной гетерогенной химической реакции. Повышение концентрации кристаллизующегося вещества в расплаве приводит к росту скорости обратной реакции травления и уменьшению скорости роста кристалла. Получено удовлетворительное соответствие расчета, проведенного в рамках предложенной модели, с экспериментом для кинетического режима.

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

ВВЕДЕНИЕ

Нитевидные кристаллы (НК) обладают особенной геометрией и прочностью, близкой к теоретической. Они могут быть использованы и уже используются в качестве армирующих элементов композиционных материалов. Особый интерес в этом смысле представляют углеродные нанотрубки, которые так же растут по механизму пар—жидкость—кристалл и в настоящее время уже получены длиной порядка 0.5 м [1]. В работе [2] в рамках модели роста нитевидного кристалла, контролируемого гетерогенной химической реакцией, показана принципиальная возможность получения «бесконечно» длинных НК постоянного диаметра за счет установления баланса между потоком травления металла с поверхности жидкой фазы на вершине кристалла и потоком конденсации.

Интерес к наноразмерным НК возникает в связи с перспективами их применения в нанотехнологиях [3] для модифицирования поверхности [4], изготовления чувствительных элементов датчиков [5, 6].

НК так же представляют научный интерес как объекты для изучения физико-химических процессов роста и формообразования кристаллов [3, 7—9].

Известно, что скорость роста нитевидных кристаллов (НК) существенно зависит от природы

металла, образующего жидкую фазу на его вершине [10]. При этом прослеживается закономерность, состоящая в том, что по мере увеличения концентрации атомов кристаллизующегося вещества в расплаве скорость роста НК падает. В зависимости от металла, образующего расплав с кристаллизующимся веществом, скорость роста одинаковых НК, выращенных в одних и тех же условиях, может различаться на порядок. До настоящего времени нет адекватного объяснения наблюдаемым экспериментальным результатам.

В работах [10, 11] были обсуждены экспериментальные результаты по росту НК кремния с различными металлами. В качестве основного аргумента использован размерный эффект [11], зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности. Но, как известно, размерный эффект существенен начиная с радиусов кривизны менее 10 нм, а наблюдаемые экспериментально эффекты зависимости скорости роста НК от их радиуса проявляются при радиусах кривизны в 50 мкм и менее.

В работе [12] была предложена модель роста НК, лимитируемого гетерогенной химической реакцией. Эта модель позволила не только качественно объяснить известные экспериментальные

закономерности роста кристаллов, но и получить удовлетворительное количественное соответствие между расчетом и экспериментом [2, 13]. В рамках модели [12] имеет смысл рассмотреть влияние природы металла, образующего жидкую фазу на вершине НК, на скорость роста кристалла.

Целью данной работы является обсуждение влияния состава жидкой фазы в модели роста НК, лимитируемого гетерогенной химической реакцией, на скорость роста кристалла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [12] рассмотрена модель роста НК, скорость роста которого определяется гетерогенной химической реакцией на границе жидкость-газ. В модели предполагается, что в газовой фазе в пограничном слое можно выделить зону «питания» — область, в которой скоростью потока газа в реакторе можно пренебречь. Размер зоны питания значительно больше размера кристалла, поэтому модель имеет сферическую симметрию. В непосредственной близости от поверхности жидкости существует слой газа, с постоянной концентрацией реагентов. Скорость роста определяется концентрациями реагентов в этом слое, которые устанавливаются за счет баланса диффузионных и химических процессов.

Зависимость скорости роста НК от его радиуса, полученная в рамках модели роста, контролируемого гетерогенной химической реакцией, записывается в виде:

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

где $V_{(1,2)}$ — скорость роста НК, R — радиус нитевидного кристалла, Ω — объем атома кристаллизующегося вещества, ΔR — толщина слоя с постоянной концентрацией реагентов у поверхности жидкой фазы, соизмеримая с длиной свободного пробега молекул газа, $\alpha = 1 + \cos\theta_\kappa$, θ_κ — 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:



В работе [13] обсуждены причины выбора реакции (2) в качестве элементарной реакции выделения кремния.

Коэффициенты в выражении (1) имеют вид:

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

Выражение для скорости реакции выделения кремния (2) учитывает концентрацию компонентов $\text{SiCl}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_{2(\text{г})}$ в газовой фазе. Выражение для скорости обратной реакции травления кремния (2) учитывает концентрацию хлористого водорода в газовой фазе, при этом концентрация кремния, в соответствии с законом действующих масс, принимается постоянной. Однако вероятность протекания обратной реакции травления кремния из жидкости, очевидно, будет пропорциональна концентрации кремния на поверхности расплава. Для учета влияния природы жидкой фазы на вершине НК необходимо учитывать концентрацию кремния в расплаве в выражении для скорости роста НК.

При достаточно больших радиусах НК членами, содержащими R в квадратных скобках, можно пренебречь, и выражение (1) упростится:

$$V_{\text{НК}(1,2)} = \frac{2\Omega D_1}{aR\sqrt{2\alpha}} \left[d \pm \sqrt{d^2 - 4ac} \right]. \quad (4)$$

Однако в таком виде учет поверхностной концентрации атомов кремния в расплаве не очевиден. Для корректного учета концентрации атомов кремния в расплаве необходимо учитывать этот параметр в потоках, что не входит в задачу данной работы.

Рассмотрим другой предельный случай. Выражение для скорости роста НК в кинетическом режиме (когда диффузионными ограничениями можно пренебречь) при $R \rightarrow 0$, полученное в [12], записывается в виде:

$$V = \frac{2\Omega\Delta R}{\alpha} (k_1 C_{01} C_{02} - k_2 C_{03}^2). \quad (5)$$

Представим (5) в виде:

$$V = a - C_s b, \quad (6)$$

где C_s — относительная атомная концентрация кремния в расплаве на вершине НК, определенная по соответствующим равновесным двойным диаграммам состояния, a и b — константы, полученные при записи выражения (6) из выражения (5), которые имеют смысл скорости роста. Так a — скорость роста НК за счет прямой реакции (2), b — скорость травления НК за счет обратной реакции (2) для случая, когда концентрация кремния на поверхности расплава составляет 100 %.

Состав газовой фазы определяется мольным отношением исходных компонентов $n = M\text{SiCl}_4/M\text{H}_2$, где $M\text{SiCl}_4$ — число молей тетрахлорида кремния в единице объема, $M\text{H}_2$ — число молей водорода в единице объема. Для заданной температуры и состава газовой фазы ($n = \text{const}$) величины Ω , ΔR , k_1 , k_2 , C_{01} , C_{02} , C_{03} постоянны. Величина α определяется контактным углом θ_k на вершине НК — углом между касательной к поверхности расплава в тройной точке и торцом кристалла. Соответственно величина α характеризуется соотношениями поверхностных энергий границ раздела фаз. Это характеристика материала расплава на вершине НК,

которая для различных сплавов различна. Можно учесть α в выражении (6), однако не удалось найти корректных значений этой величины для конкретных условий проведения эксперимента. Будем считать, что изменение этой величины не велико.

Из выражения (2) запишем систему уравнений:

$$\begin{cases} V_1 = a - C_{1s}b \\ V_2 = a - C_{2s}b. \end{cases} \quad (7)$$

Воспользуемся (7) и определим константы a и b для пары расплавов на вершине НК, например, для пары Si-Au и Si-Cu. В этом случае $V_1 = V_{\text{Si-Au}}$, $V_2 = V_{\text{Si-Cu}}$, C_{1s} — атомная концентрация кремния в расплаве Si-Au, C_{2s} — атомная концентрация кремния в расплаве Si-Cu. Атомные концентрации кремния в расплаве определялись по соответствующим равновесным двойным диаграммам [14] при заданной температуре. Далее с помощью выражения (6), с учетом соответствующих концентраций кремния в расплаве, рассчитаем значения скоростей роста НК, выращенных с Ag, Ni и Pt. Исходные данные и результаты расчета приведены в табл.

Таблица. Результаты эксперимента, концентрации сплавов и результаты расчета скорости роста НК кремния с различными расплавами на вершинах

Расплав	Концентрация атомов Si в жидкой фазе C_s при различных температурах			Расчетная скорость роста НК V , мкм/с при различных температурах			Экспериментальная скорость роста НК V , мкм/с
	1298 К	1323 К	1373 К	1298 К	1323 К	1373 К	
Si-Ag	0.195	0.210	0.246	1.84	1.843	2.1	1.47
Si-Cu	0.438	0.453	0.523	1	1	1	1
Si-Au	0.574	0.587	0.640	0.535	0.535	0.535	0.535
Si-Ni	0.613	0.622	0.656	0.4	0.413	0.47	0.353
Si-Pt	0.685	0.690	0.710	0.152	0.178	0.257	0.176

В табл. приведены расчетные значения скоростей роста НК кремния при трех фиксированных температурах, так как в [11] не приведена конкретная температура роста НК кремния, а дан температурный интервал $T = 1300\text{—}1400$ К. Наилучшим образом экспериментальным результатам соответствуют данные, полученные при температуре $T = 1323$ К. Значения констант для $T = 1323$ К составили: $a = 2.572$ мкм/с, $b = 3.47$ мкм/с. Подставим значения констант a и b в выражение (6) и построим график зависимости скорости роста НК от по-

верхностной концентрации атомов кремния в расплаве (рис. 1). Точками показаны экспериментальные значения скорости роста НК кремния с различными примесями.

Как следует из рис. 1, при $C_s = 0$ обратная реакция травления кремния с поверхности расплава становится невозможной, и скорость роста НК определяется только скоростью прямой реакции. По мере роста концентрации кремния C_s на поверхности расплава скорость роста НК падает, стремясь к нулю в результате активизации обратной реакции

(2) травления кремния, и при некотором значении C_s скорость роста НК достигает нуля. Дальнейшее повышение поверхностной концентрации кремния на поверхности расплава приводит к переходу скорости роста НК в отрицательную область, то есть рост сменяется травлением.

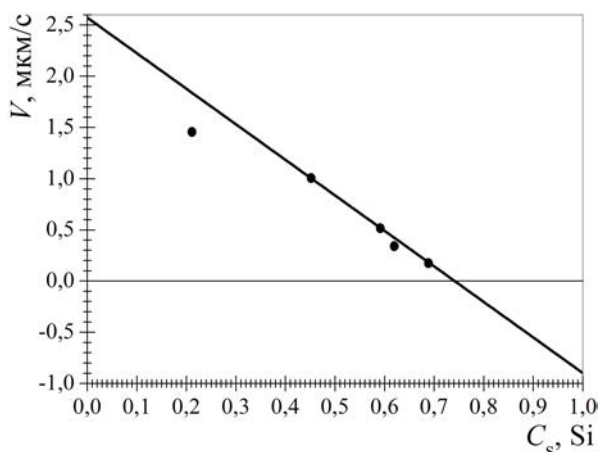


Рис. 1. Характер зависимости скорости роста НК при $R \rightarrow 0$ от поверхностной концентрации кремния в расплаве. Точки — экспериментальные значения скорости роста НК кремния с Ag, Cu, Au, Ni, Pt

На результат расчета, безусловно, оказывает влияние величина контактного угла жидкой фазы θ_k на вершине НК. Кроме того, зависимость скорости роста НК от его радиуса имеет вид, представленный на рис. 2 [15]. При достаточно больших радиусах $R > 20$ мкм зависимость скорости роста НК от R не существенна, а при $R = 0.5\text{—}3$ мкм скорость

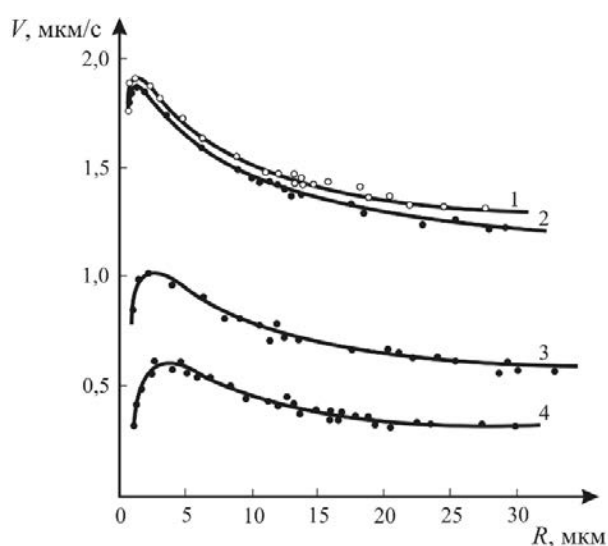


Рис. 2. Характерная зависимость скорости роста НК Si от его радиуса при $T = 1323$ К:
1 — $n = 0.0075$; 2 — $n = 0.01$; 3 — $n = 0.015$; 4 — $n = 0.005$

роста достигает максимума. Соотношение между минимальной и максимальной скоростью роста НК определяется составом газовой фазы [15] и температурой [16]. В зависимости от того, при каком радиусе НК определялась скорость роста, результаты могут быть существенно различными.

Тем не менее, учет концентрации атомов кремния в расплаве позволяет объяснить экспериментальные закономерности и подтверждает адекватность модели роста НК, скорость роста которого определяется гетерогенной химической реакцией на границе жидкость—газ.

Не трудно видеть (5), что константы a и b имеют вид:

$$a = \frac{2\Omega\Delta R}{\alpha} k_1 C_{01} C_{02} \quad (8)$$

$$b = \frac{2\Omega\Delta R}{\alpha} k_2 C_{03}^2.$$

Множитель $\frac{2\Omega\Delta R}{\alpha} = const$ для заданных усло-

вий роста НК с определенным металлом. Соответствующие концентрации в объеме газовой фазы могут быть определены через мольное отношение компонентов n [13]:

$$C_{01} = \frac{n}{2n+1} C$$

$$C_{02} = \frac{1-n}{2n+1} C \quad (9)$$

$$C_{03} = \frac{2n}{2n+1} C,$$

где C — концентрация молекул газовой смеси при заданном давлении P и температуре T , которая определяется в виде:

$$C = \frac{P}{k_B T}, \quad (10)$$

где k_B — постоянная Больцмана.

Учтем в выражении (8) для коэффициента a значения концентраций (9), считая n малой величиной:

$$a = \frac{2\Omega\Delta R}{\alpha} k_1 \frac{n(1-n)}{(2n+1)^2} C^2. \quad (11)$$

Разложим последнее в ряд Тейлора по степеням n в окрестности нуля и ограничимся первым членом разложения:

$$a = \frac{2\Omega\Delta R}{\alpha} k_1 C^2 n. \quad (12)$$

Аналогично учтем в выражении (8) для коэффициента b значения концентраций (9), считая n малой величиной:

$$b = \frac{2\Omega\Delta R}{\alpha} k_2 \frac{4n^2}{(2n+1)^2} C^2. \quad (13)$$

Разложим последнее в ряд Тейлора по степеням n в окрестности нуля и ограничимся первым членом разложения:

$$b = \frac{8\Omega\Delta R}{\alpha} k_2 C^2 n^2. \quad (14)$$

Коэффициент a (12) пропорционален n , а коэффициент b (13) пропорционален n^2 . Величины

$$\frac{2\Omega\Delta R}{\alpha} k_1 C^2 \quad (12) \quad \text{и} \quad \frac{8\Omega\Delta R}{\alpha} k_2 C^2 \quad (14)$$

постоянны для данного металла при фиксированной температуре и от мольного отношения n не зависят.

На рис. 3 показан характер зависимости скорости роста НК кремния (при трех значениях мольного отношения исходных реагентов n) от поверхностной концентрации атомов кремния в расплаве на вершине кристалла.

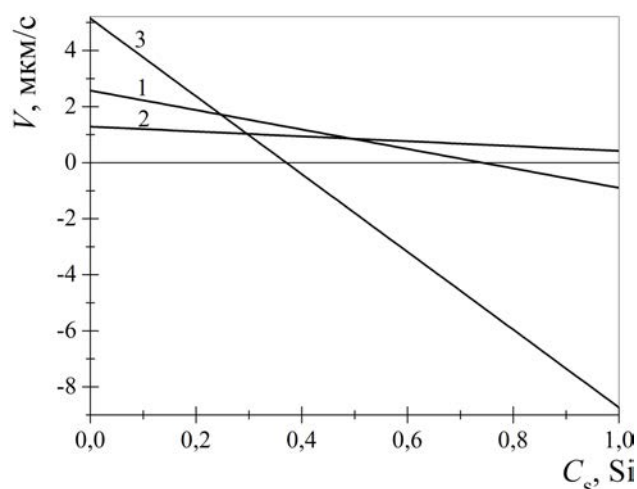


Рис. 3. Зависимость скорости роста НК кремния V от концентрации атомов кремния в расплаве C_s :
1 — мольное отношение n ; 2 — мольное отношение $n/2$; 3 — мольное отношение $2n$

Увеличение мольного отношения n при росте НК кремния приводит к увеличению скорости роста кристаллов с малой концентрацией кристаллизующегося вещества и к сужению области роста с расширением области травления по оси концентрации атомов кремния C_s в расплаве. Уменьшение мольного отношения n снижает скорость роста кристаллов, расширяя область роста и уменьшая

область травления по оси концентрации атомов кремния C_s в расплаве. Установленные закономерности зависимости скорости роста нитевидных кристаллов от состава газовой фазы однозначно коррелируют с кинетикой химической реакции выделения кремния (2).

Выражения (12) и (14) с учетом (10) позволяют предложить способ экспериментального определения констант скоростей прямой k_1 и обратной k_2 реакций (2):

$$k_1 = \frac{a\alpha k_b^2 T^2}{2\Omega\Delta R P^2} \frac{1}{n} \quad (15)$$

$$k_2 = \frac{b\alpha k_b^2 T^2}{8\Omega\Delta R P^2} \frac{1}{n^2}. \quad (16)$$

Постоянные, входящие в выражения (15), (16), известны, а коэффициенты a и b могут быть определены из экспериментальных данных.

Разделим (15) на (16):

$$\frac{k_1}{k_2} = 4 \frac{a}{b} n. \quad (17)$$

Выражение (17) устанавливает связь между константами скорости прямой и обратной реакций выделения кристаллизующегося вещества и постоянными a и b .

Если температура постоянна, то $\frac{k_1}{k_2} = const$

и выражение (17) запишем в виде:

$$\frac{b}{a} = \frac{n}{const}. \quad (18)$$

Последнее выражение устанавливает простую взаимосвязь между константами a и b .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках модели роста нитевидного кристалла, лимитируемого гетерогенной химической реакцией, на примере НК кремния рассмотрена зависимость скорости роста кристалла от природы жидкой фазы на его вершине. Для анализа выбран кинетический режим роста при $R \rightarrow 0$, когда скорость роста НК определяется обратимой гетерогенной химической реакцией, а стадией диффузионной доставки кристаллизующегося вещества можно пренебречь. Скорость роста НК в кинетическом режиме определяется разностью скоростей роста кристалла за счет прямой и обратной реакций. Скорость обратной реакции травления определяется вероятностью взаимодействия атомов

кристаллизующегося вещества с компонентами газовой фазы, то есть поверхностной концентрацией кристаллизующегося вещества в расплаве. Увеличение концентрации атомов кристаллизующегося вещества в ряду Ag, Cu, Au, Ni, Pt приводит к уменьшению скорости роста НК кремния. Учет концентрации атомов кристаллизующегося вещества в выражении для скорости роста НК в кинетическом режиме позволил объяснить экспериментальные закономерности и получить удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных результатов.

Удовлетворительное соответствие результатов расчета с экспериментом подтверждают адекватность модели роста нитевидного кристалла, лимитируемой гетерогенной химической реакцией, и необходимость учета в рамках этой модели концентрации атомов кристаллизующегося вещества в расплаве.

Установлено влияние состава исходной газовой смеси, подаваемой в реактор, на кинетические особенности роста нитевидных кристаллов. Увеличение концентрации SiCl_4 по отношению к водороду при росте нитевидных кристаллов кремния приводит к увеличению скорости роста кристаллов с малой концентрацией кристаллизующегося вещества и к сужению области роста с расширением области травления по оси концентрации кристаллизующегося вещества в расплаве. Уменьшение концентрации SiCl_4 по отношению к водороду снижает скорость роста кристаллов, расширяя область роста и уменьшая область травления по оси концентрации кристаллизующегося вещества в расплаве. Установленные закономерности зависимости скорости роста нитевидных кристаллов от состава газовой фазы однозначно коррелируют с кинетикой химической реакции выделения кремния и определяются ею. В рамках модели роста нитевидного кристалла, лимитируемого гетерогенной химической реакцией в кинетическом режиме,

предложен способ определения констант скоростей обратимой гетерогенной химической реакции выделения кристаллизующегося вещества на основе экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang R., Zhang Y., Zhang Q., Xie H., Qian W., Wei F. // *ACS Nano*, 2013, vol. 7, № 7, pp. 6156—6161.
2. Козенков О. Д. // *Неорганические материалы*, 2016, т. 52, № 3, с. 279—284.
3. Дубровский В. Г., Цырлин Г. Э., Устинов В. М. // *ФТП*, 2009, т. 43, № 12, с. 1585—1628.
4. Spinelli, P., Verschuuren M. A., Pullman A. // *Nature Communication*, 2012, vol. 3, № 692, pp. 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. Кэмпбелл У., Вагнер Р., Млавски А., др., *Монокристалльные волокна и армированные ими материалы*. Перевод с англ. Б. Г. Арабея / Под ред. А. Т. Туманова. М.: Мир, 1973, 464 с.
8. Гиваргизов Е. И. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара*. Москва, Наука, 1977, 304 с.
9. Небольсин В. А., Щетинин А. А. *Рост нитевидных кристаллов*. Воронеж, Воронежский государственный университет, 2003, 620 с.
10. Щетинин А. А., Бубнов Л. И., Козенков О. Д. // *Неорганические материалы*, 1987, т. 23, № 10, с. 1589—1592.
11. Небольсин В. А., Иевлева Е. В., Шмакова С. С. // *Вестник ВГТУ*, 2012, т. 8, № 7—2, с. 16—19.
12. Козенков О. Д. // *Неорганические материалы*, 2014, т. 50, № 11, с. 1238—1242.
13. Козенков О. Д., Косырева Л. Г. // *Неорганические материалы*, 2015, т. 51, № 11, с. 1255—1259.
14. Лякишев Н. П. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Москва, Машиностроение, 1997, т. 2, 1024 с.
15. Даринский Б. М., Козенков О. Д., Щетинин А. А. // *Известия вузов, Физика*, 1986, т. 32, № 12, с. 18—22.
16. Козенков О. Д. // *Твердотельная электроника и микроэлектроника: межвуз. сб. науч. тр.*, Воронеж: ГОУВПО ВГТУ, 2006, с. 74—80.

EFFECT OF LIQUID PHASE COMPOSITION ON THE WHISKER GROWTH RATE LIMITED BY A HETEROGENEOUS CHEMICAL REACTION

©2016 O. D. Kozenkov

Voronezh State Technical University, Moscow Av., 14, 394026 Voronezh, Russia
e-mail: kozenkov_w@mail.ru

Received 25.04.2016

Abstract. Whisker growth rate depends essentially on the nature of the substance forming the melt at its top. Since silicon whiskers grown in the same process with different impurities can vary in the growth rate on the order. The model whisker growth-limited heterogeneous chemical reaction, the dependence of the growth rate of the nature of the metal, forming a melt crystallizing substance on top of the crystal. What is taken into account the effect of the surface concentration of the crystallizing substance in the melt at the rate of whisker growth in the transport mode, when diffusion processes deliver the crystallizing substance to the surface of the melt can be neglected. This mode is quite full extent realized at small radii of the order of micrometers crystal units. The concentration of atoms of the crystallizing agent on the surface of the melt determines the probability of occurrence feedback heterogeneous chemical reactions with the melt surface etching. Increasing the concentration of the crystallizing agent in the melt leads to an increase in reverse etching reaction rate and decrease the crystal growth rate. A satisfactory agreement of calculation carried out in the framework of the proposed model, and experiment in kinetic mode. The influence of the composition of the feed gas mixture fed to the reactor, on the kinetics of the whisker growth. Increasing the concentration of SiCl_4 to hydrogen, increasing silicon whiskers, increases the rate of growth of crystals with a low concentration of the crystallizing substance and a narrowing region extension region of growth on the etching axis crystallizing substance concentration in the melt. Reducing the concentration of SiCl_4 to hydrogen reduces the speed of crystal growth, extending the growth area and reducing area for etching the crystallizing agent concentration in the melt-axis. The found dependence of the growth rate of whiskers on the composition of the gas phase is uniquely correlated with the kinetics of the chemical reaction of silicon isolation. The model whisker growth-limited chemical reaction in a heterogeneous mode kinetic method for determining the rate constants for the reversible heterogeneous chemical reaction, separation of the crystallizing substance.

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

REFERENCES

1. Zhang R., Zhang Y., Zhang Q., Xie H., Qian W., Wei F. *ACS Nano*, 2013, vol. 7, no. 7, pp. 6156—6161. *ACS Nano*, 2013, 7 (7), pp 6156—6161. DOI: 10.1021/nm401995z
2. Kozenkov O. D. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2016, vol. 52, no. 3, p. 239. DOI: 10.7868/S0002337X16030064
3. Dubrovskii V. G., Tsyrlin G. E., Ustinov V. M. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* [Semiconductors], 2009, vol. 43, no. 12, pp. 1585—1628.
4. Spinelli, P., Verschuuren M. A., Pullman A. *Nature Communication*, 2012, vol. 3, no. 692, pp. 1—5. doi:10.1038/ncomms16915.
5. Drozhzhin A. I. Voronezh: Politekhn. in-t, 1984, — Dep. v VINITI, 29.06.84, № 6606—84, 241 p.
6. Drozhzhin A. I. Voronezh: Politekhn. in-t, 1984, — Dep. v VINITI, 30.03.84, № 2932—84, 128 p.
7. Wagner R, Tumanova A. T. *Monokristal'nye volokna i armirovannye imi materialy*. Moscow, Mir Publ., 1973, 464 p.
8. Givargizov E. I. *Rost nitevidnykh i plastinchatykh kristallov iz para*. Moscow, Nauka Publ., 1977, 304 p.
9. Nebol'sin V. A., Shchetinin A. A. *Rost nitevidnykh kristallov*. Voronezh, Voronezhskii gosudarstvennyi universitet Publ., 2003, 620 p.
10. Shchetinin A. A., Bubnov L. I., Kozenkov O. D. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 1987, vol. 23, no. 10, pp. 1589—1592.
11. Nebol'sin V.A., Ievleva E. V., Shmakova S. S. *Vestnik VGTU*, 2012, vol. 8, no. 7—2, pp. 16—19.
12. Kozenkov O. D. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2014, vol. 50, no. 11, p. 1146. DOI: 10.1134/S0020168514110107
13. Kozenkov O. D. Kosyreva L. G. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2015, vol. 51, no. 11, c. 1163. DOI: 10.1134/S002016851510009X
14. Lyakishev N. P. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1997, vol. 2, 1024 p.
15. Darinskii B. M., Kozenkov O. D., Shchetinin A. A. *Izvestiya vuzov, Fizika*, 1986, vol. 32, no. 12, pp. 18—22.
16. Kozenkov O. D. *Tverdotel'naja jelektronika i mikrojelektronika: mezhvuz. sb. nauch. tr.*, Voronezh: GOUVPO VGTU, 2006, pp. 74—80.

Коженков Олег Дмитриевич — к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и физики металлов, Воронежский государственный технический университет; тел.: +7 (473) 2466647, e-mail: kozenkov_w@mail.ru

Kozenkov Oleg D. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of Materials Science and Physics of Metals Department, Voronezh State Technical University; ph.: +7 (473) 2466647, e-mail: kozenkov_w@mail.ru