

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПРОЦЕССА РОСТА КРИСТАЛЛОВ (МОДЕЛЬ КОССЕЛЯ)

Артемьев С. Р.

1. Введение

Процессы роста и выращивания кристаллов до недавнего времени во многом зависели от технолога, насколько он был изобретателен и талантлив. В настоящее время наука шагнула вперед. Современные установки позволяют получать различные кристаллы широкого диапазона. Это стало возможным благодаря тому, что более глубоко и качественно начали изучаться процессы и явления, которые протекают в кристаллизационных аппаратах в процессе выращивания и роста кристаллов, а самое важное – на поверхности самого кристалла.

Наука о росте кристаллов развивается и на данном этапе продолжает открывать новые грани. Ведь, например, транзисторный эффект и лазерное излучение были сделаны именно на кристаллах – соответственно, германия и рубина. Число публикаций именно в этой области за последние 40 лет в среднем каждые 10 лет удваивается, что говорит об актуальности развития данного направления исследований. Это, с одной стороны, приводит к тому, что часть литературы устаревает и частично теряет актуальность. А с другой стороны – именно в последние годы имеют место критические серийные обзоры, охватывающие конкретные узкие направления кристаллизации, которые посвящены не только конкретным методам выращивания кристаллов, а и определенным классам материалов.

А это означает, что аспекты указанной проблемы исследования не выпадают из поля зрения ученых, актуальны и достойны дальнейшего подробного изучения.

2. Объект исследования и его технологический аудит

Объектом данного исследования являются процессы роста кристаллов.

Данные процессы рассматривались на примере модели Косселя.

В качестве модели был взят плоскогранный кристалл в форме кубиков. В работе рассмотрено два механизма роста кристаллов.

При первом механизме в процессе роста кристалла растущая поверхность движется за счет бокового перемещения ступеней (послойный механизм), при втором – происходит непрерывное перемещение вдоль нормали к поверхности (нормальный механизм).

Проблемным вопросом при выращивании кристаллов указанными механизмами из расплава является сохранение чистоты самого металла, особенно в том случае, если он находится в контейнере в расплавленном состоянии длительное время.

Выращенный таким образом кристалл нужно дополнительно подвергать механической обработке, в результате чего он деформируется и теряет свою

форму. Именно поэтому его нужно рекристаллизировать. Однако при этом самое понятие «рекристаллизация» достаточно сложно, если проводить данный процесс с нарушениями, то это приведет к изменению числа, формы, размеров, совершенства и ориентации самих кристаллов.

Ряд проблемных вопросов будут возникать и при несоблюдении тепловых условий проведения процесса, пересыщении или переохлаждении параметров процессов, нарушениях при подаче кислорода в камеру и др.

При применении «послойного» механизма роста кристаллов следует отметить, что проблемным моментом является процесс образования двумерных «зародышей». Данный процесс достаточно чувствителен к пересыщению, и вероятность проведения этого процесса при показателях ниже 45–50 % достаточно мала.

При использовании «нормального» механизма роста кристалла проблемным вопросом является то, что необходимо соблюдение условия того, что на поверхности должно быть достаточно много «энергетически выгодных» мест закрепления атомов, что не всегда выполнимо.

3. Цель и задачи исследования

Цель исследования – анализ процессов роста кристаллов на примере модели Косселя.

Для достижения поставленной цели необходимо решить такие задачи:

1. Исследовать послойный механизм роста кристалла на примере модели плоскогранного кристалла.
2. Исследовать нормальный механизм роста кристалла на примере модели, определить положительные и отрицательные стороны проведения процесса.

4. Исследование существующих решений проблемы

Вопросы роста кристаллов и методы их получения являются перспективным направлением исследования современной науки. Поэтому любой источник литературы достаточно интересен и привлекателен. Существует достаточно большое количество методов выращивания различных групп кристаллов, которые описаны в литературе.

В частности, в [1–4] были подробно рассмотрены, так называемые, контейнерные методы выращивания кристаллов, в [5–8] исследованы методы «вытягивания» кристаллов. В [9–11] подробно ведется речь об использовании электрического поля при росте кристаллов, причем здесь следует отметить как позитивные стороны оценки использования такого метода [12, 13], так и отрицательные [14].

Целые обзоры посвящены различным методам и группам выращивания кристаллов, что описано в [15–19], в том числе с применением химических реакций [20, 21].

Вопросы роста нитевидных кристаллов широко обсуждались во время проведения конференций, что указано в [22–25].

Методы получения кристаллов были обобщены в работах [26, 27], что было в целом описано и в [28, 29].

Свойства кристаллов и их исследование отражены в [30–34], в частности, и в работе [35].

Достаточно большое количество литературных источников охватывают вопросы проведения практических экспериментальных исследований. В частности, в [36–39] – это результаты исследований выращивания кристаллов из паровой фазы, а в [40–43] – с помощью зонной плавки с растворителем.

21-й век также ознаменовался новыми экспериментами в указанном направлении. В [44] были подробно описаны теоретические и экспериментальные исследования процессов формирования нитевидных кристаллов GaAs и AlGaAs методом молекулярно-пучковой эпитаксии. В данной работе для учета диффузионного вклада в рост нитевидных кристаллов была рассмотрена модель роста таких кристаллов вышеуказанным методом. При этом предложенная модель учитывала как рост нитевидных кристаллов по механизму «пар–жидкость–кристалл» за счет адсорбции атомов на поверхности капли, так и диффузионный рост за счет того, что атомы поступали в каплю с подложки через боковую поверхность кристалла, что подробно описано в [45, 46].

В [47] представлены результаты эксперимента на подложках GaAs (111) В, на которые заранее был нанесен слой Au в установке ВУП-5. Здесь был рассмотрен трехстадийный метод формирования вискеро́в и полностью расписана динамика проведения эксперимента.

Работа [48] описывает процессы выращивания нитевидных кристаллов на поверхностях, активированных каталитическим веществом. В [49] рассматриваются особенности структуры материалов на основе купратов и манганитов, а в [50] анализируются различия в морфологии кристаллитов аминокислот, растущих на кремниевых подложках с симметричным и ассиметричным рельефом поверхности. Показано, что только во втором случае образуется ростовая спираль.

Именно в начале 21-го века внимание ученых привлекли исследования нанотурбулярных структур на основе оксидов 3d-элементов, в частности на основе оксида ванадия, что указано в [51]. В работе [52] приведены данные просвечивающей электронной микроскопии (Бельгия), которые выявляли направление роста вискеро́в и данные оптической микроскопии (Япония) по тонким нитевидным кристаллам, извлеченным из хлоридного флюса.

В работе [53] представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов формирования нитевидных кристаллов при протекании твердофазных реакций в реакционных смесях тугоплавких титанатов щелочных и щелочноземельных металлов, а также оксидов. Установлено, что в основе процессов формирования вискеро́в лежат твердофазные превращения, инициируемые миграцией границ. В [54, 55] анализируются вопросы выращивания нитевидных кристаллов неорганических соединений из раствор-расплавов различных соединений.

Таким образом, приведенные данные подчеркивают тот факт, что проблема перспективна, интересна, вызывает глубокие дискуссии, споры. Ученые не стесняются выразить свое мнение и в ряде случаев разнополярные между собой, что подчеркивает еще раз тот факт, что данное направление науки стремительно развивается.

5. Методы исследований

В ходе исследований были использованы следующие методы:

- статистического анализа (для определения позитивных и негативных сторон использования механизмов роста кристаллов);
- анализа результатов исследований (для определения динамики использования того или иного механизма выращивания кристаллов);
- гипотетико-дедуктивный метод (при ознакомлении фактического материала исследований в области роста нитевидных кристаллов, которые дополнительно требуют углубленного анализа источников информации);
- метод обобщения результатов (для установления общих свойств и тенденций, характерных исследуемым механизмам роста кристаллов).

6. Результаты исследований

Если рассматривать в общем, типовой процесс роста кристалла, то он представляет собой не что иное, как химическую реакцию типа:

1. Твердая фаза – кристалл.
2. Жидкая фаза – кристалл.
3. Газ – кристалл.

Несомненно, наибольший интерес представляют собой процессы выращивания кристаллов из растворов или расплавов. Если рассматривать процессы выращивания кристаллов в растворах, то в процессе остывания такого раствора он однозначно перенасыщается и в результате лишнее вещество становится кристаллом. Если же испаряется сам растворитель, то раствор снова перенасыщается, и в растворенном веществе образуются кристаллы.

В процессе нагревания кристаллов до температуры плавления, они плавятся, и происходит разрушение кристаллической решетки, и кристаллы становятся аморфной жидкостью. В процессе же остывания при температуре ниже температуры плавления опять-таки в застывающем расплаве появляется большое количество кристаллов.

Рост таких кристаллов на первой стадии достаточно произволен, так как размеры кристаллов малы, и они имеют форму правильного многогранника. Если два растущих кристалла встречаются между собой, это означает прекращение их роста. После этого они уже имеют неправильную форму и образуют поликристалл со свободной ориентацией и большим количеством кристаллических зерен.

В работах [56, 57] рассмотрены два типа кристаллизации – поликомпонентный и однокомпонентный. Если это однокомпонентная кристаллизация, то имеем дело только с одним компонентом – кристаллизующим кристаллом. Если же кроме компонента, который непосредственно образует кристалл, есть другие компоненты, то такой тип называют поликомпонентный.

Если говорить о механизмах роста кристаллов, то и тут их в принципе есть тоже два. В первом случае в процессе роста кристалла растущая поверхность движется за счет бокового перемещения ступеней (послойный механизм), во втором – происходит непрерывное перемещение вдоль нормали к поверхности (нормальный механизм).

6.1. Послойный рост кристалла

В работе рассмотрены закономерности механизмов роста кристалла на примере модели Косселя.

В качестве модели взят плоскогранный кристалл в форме кубиков. Строение кристалла таково, что соседние кубики имеют между собой общие грани, а внутри решетки у каждого атома есть шесть соседей.

На рис. 1 представлена модель послойного роста кристалла.

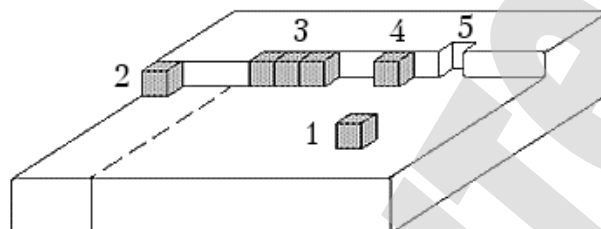


Рис. 1. Модель послойного роста кристалла

Одиночный атом (кубик) в данном случае к поверхности кристалла может присоединиться исключительно одной гранью (1). При этом он может оторваться и будет держаться не прочно. Росту слоя предшествует образование монослоя, и именно к его краям атом будет присоединяться двумя гранями (2). Однако процесс роста слоя начинается активно в случае образования трехгранного угла, к которому кубик уже присоединится тремя гранями (3). В дальнейшем механизм будет циклично повторяться, будет проходить построение слоев, образуя сам кристалл.

Данный механизм построения способствует построению правильной структуры кристаллов, полностью симметричной. Грань будет при этом перемещаться боковым распространением ступеней и поэтому такой механизм роста кристаллов называют послойным.

Рост кристаллов можно рассмотреть и на двумерной модели (рис. 2).

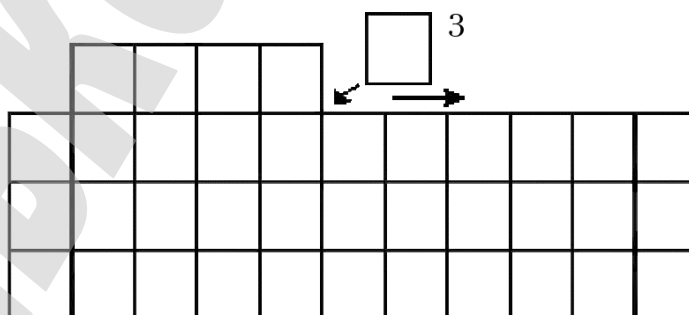


Рис. 2. Двумерная модель роста кристалла

На данной модели ступень исчезает и для того, чтобы кристалл рос, нужны источники ступеней, а новая ступень на грани может появиться при появлении двумерного зародыша.

На рис. 2 видно, что новый слой может появиться исключительно после того, как будет завершено формирование предыдущего. Если этого не будет происходить, то новый слой не появится.

Модель Косселя достаточно проста и показывает лишь моделирование процесса, реально же рост кристаллов намного сложнее. При этом нужно учитывать, как минимум, обратный процесс растворения, нарушение процессов пересыщения или переохлаждения растворов на растущей поверхности кристалла и многие другие факторы. Если это не учитывать, то будут нарушаться процессы нормального роста кристалла и его степень совершенства.

Исследования роста кристаллов по данному механизму показали, что энергия адсорбции собственных частиц на поверхности самого кристалла различна. В состоянии насыщения при определенной заданной температуре и концентрации вещества в среде количество ионов, присоединяющихся к поверхности кристалла за единицу времени и отрывающихся от нее практически одинаковы.

Однозначно, что вблизи особенно вершины кристалла и частично его ребер энергия адсорбции выше, чем на гладкой поверхности грани, поэтому именно здесь частицы будут находиться дольше, а их плотность в этих участках будет выше. Поэтому, сохраняя определенную заданную температуру, можно увеличивать необходимые показатели пересыщения. А это приведет к сохранению необходимой скорости десорбции.

В свою очередь, данные действия приведут к тому, что увеличение концентрации усилит поток частиц на грань, что непременно приведет к увеличению количества адсорбированных частиц. И как отмечалось в начале работы, для дальнейшего устойчивого увеличения размера островков (зародышей) необходимо, чтобы он (зародыш) достиг такого размера, которому отвечает нужная кривизна торца слоя. И само собой зарождение такого слоя будет происходить именно в местах наибольшего скопления частиц, т. е. вблизи вершины кристалла (его ребер).

Ну а в дальнейшем сформированный слой будет распространяться по грани, и на изломах его торца частицы будут адсорбироваться наиболее прочно и на значительный промежуток времени. В то время, когда слой перекроет полностью всю грань, ступень исчезнет и потребуются определенное время, пока сочетание, в первую очередь, тепловых, а в дальнейшем и концентрационных флуктуаций не начнет новый двумерный зародыш. Данный зародыш и обеспечит возможность перекрытия грани вновь сформированным слоем. Существование двумерных зародышей и рост грани слоями вещества было экспериментально доказано при изучении бездислокационных граней кристаллов серебра, что указано в [58].

Однако следует отметить тот факт, что если слой растет, то грань должна быть идеально гладкой, что соответствует данному механизму роста кристаллов. Однако реально на гранях кристалла нет гладкой поверхности, она может быть достаточно рельефной с четко выраженными бугорками роста. И скорости роста кристаллов на самом деле выше, чем скорость, которая рассматривается на примере модели.

На рис. 3 представлены различные кристаллы, которые были выращены

последовательным механизмом [58].



Рис. 3. Кристаллы, выращенные последовательным механизмом: *а* – кристалл малахита; *б* – кристалл халцедона; *в* – кристалл миллерита; *z* – кристалл пирита

Здесь показан дислокационный механизм роста кристаллов (спиральный вариант), который характерен и для природных, и для искусственных кристаллов.

6.2. Нормальный рост кристалла

Модель Косселя позволяет рассматривать процессы нормального роста кристаллов. Учитывая существование связей ближнего порядка (притяжение между кубиками, имеющими общие грани) следует признать, что атомы других граней, которые не имеют подобного притяжения, не смогут расти слоевым механизмом. Ведь однозначно присоединение атомов к такой грани происходит равномерно и тогда рост пойдет всей гранью одновременно по нормали к ее поверхности. Именно поэтому такой механизм и называют нормальным (рис. 4).



Рис. 4. Процесс нормального роста кристалла

Наиболее устойчивая форма кристаллов является равновесной. Процессами данного направления занимались ученые Кюри, Коссель, Вульф и другие. В результате проведения ими исследований было установлено, что у ионных кристаллов форма роста кристаллов аналогична равновесной. Вершины и ребра таких кристаллов не притупляются гранями.

На рис. 5 представлены примеры равновесной формы некоторых соединений кристаллов.

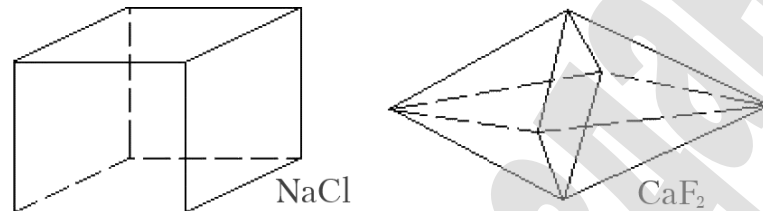


Рис. 5. Равновесная форма кристаллов некоторых соединений

Также проведенные исследования показали, что у неполярных кристаллов, например, с металлической связью, форма роста не является равновесной. В данном случае частицы, находящиеся в вершине связаны с самим кристаллом слабее и при росте кристалла отрываются от них, что приводит к возникновению новых граней.

На рис. 6 представлен пример равновесной формы неполярного кристалла.

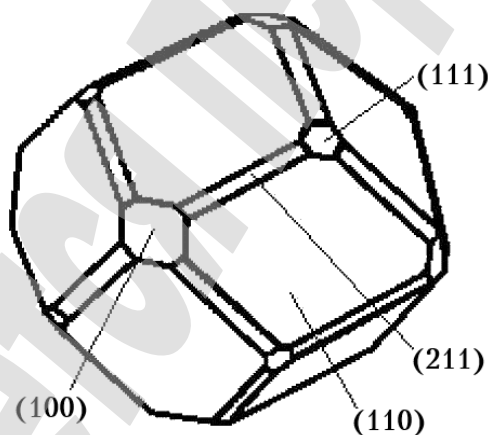


Рис. 6. Пример равновесной формы неполярного кристалла

Проведенные исследования показали, что совершенный кристалл, как впрочем, и равновесная форма, могут возникнуть исключительно при малых пересыщениях. И проблема сохранения однородности кристалла возрастает пропорционально росту самого кристалла и увеличению степени пересыщения.

В работе рассмотрен процесс выращивания кристалла при стационарном состоянии. Если постепенно увеличивать интенсивность потока кислорода, то слой материала, который кристаллизуется, будет плавиться. Полученный расплав будет стекать с головки кристалла к его краю, и на боковой поверхности будет образовываться валик.

Положение свободной поверхности жидкости на участке, прилегающем к краю кристалла, будет определяться углом, образованным нормалью к

поверхности жидкости и направлению роста кристалла. С увеличением такого угла будут возрастать потери энергии из-за излучения тепла валика, что приведет к кристаллизации части расплава. И данный процесс будет происходить, пока будет образовываться избыточное количество расплава под воздействием потока кислорода. При этом кристалл постоянно будет расти при увеличении поступления кислорода.

Таким образом, угол при вершине растущего кристалла будет определяться скоростью увеличения потока кислорода, что подтверждено в [59].

На рис. 7 представлены кристаллы льда, которые образуются как раз по нормальному механизму роста кристалла при ветреной погоде и большой скорости передвижения [58].

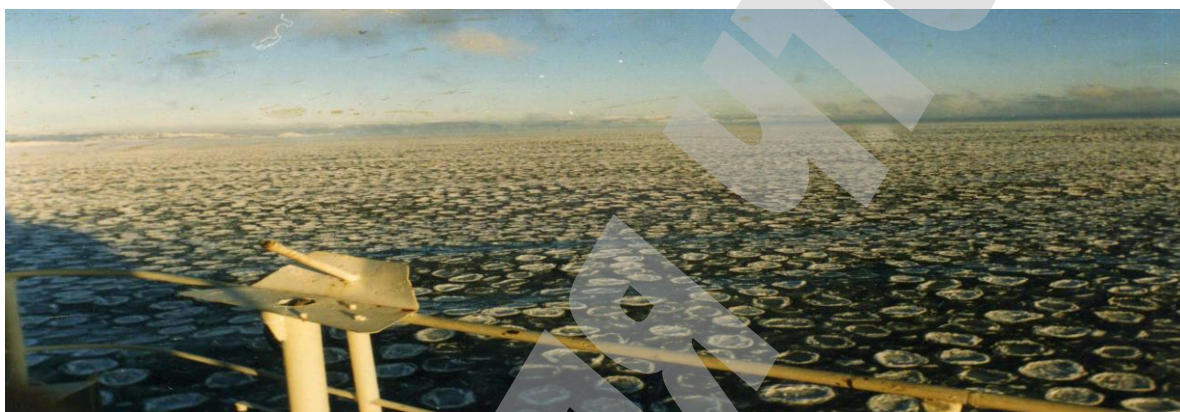


Рис. 7. Кристаллы льда, полученные при условиях, соответствующих нормальному механизму роста кристаллов

На рис. 8 представлены кристаллы, выращенные по нормальному механизму роста кристаллов [58].

Процесс выращивания кристалла, таким образом, существенно зависит от тепловых условий в окрестности валика. Данные условия должны обеспечивать стекание расплава, его накопление и непосредственно кристаллизацию материала. В свою очередь, кристаллизация невозможна без подобранного градиента температуры вдоль образующей самого кристалла.

Если рассматривать факторы, которые влияют на тепловые условия при росте кристаллов, то тут следует обратить внимание на форму пламени, тепловые характеристики самой кристаллизационной камеры, конструкцию горелки, а также материал и конструкцию самой камеры.

Проведенные исследования показали, что нарушение данных условий приведет к расплавлению кристалла именно в тех местах, где эти условия были нарушены.

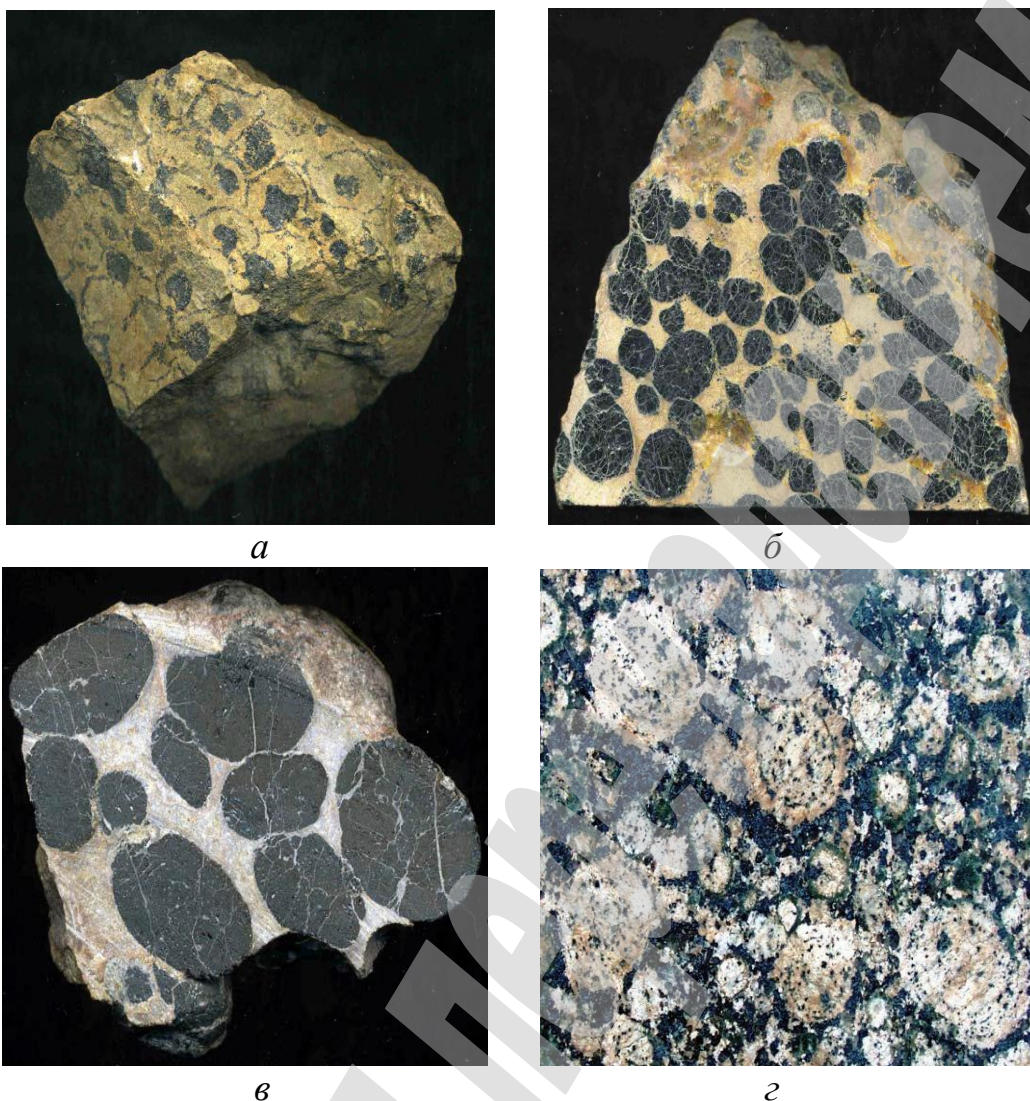


Рис. 8. Кристаллы, выращенные по нормальному механизму роста кристаллов:
a – оливин; *б, в* – хромшпинелиды; *г* – овоиды К-Na полевого шпата

Проведенный обзор и анализ результатов исследований показали, что нитевидные кристаллы имеют достаточно высокую температуру плавления и прочности, у них высокий модуль упругости. Многие нитевидные кристаллы инертны по отношению к различным материалам, в том числе – металлическим, полимерным и даже керамическим, причем до очень высоких температур. В отличие от поликристаллических волокон нитевидные кристаллы не подвержены процессам рекристаллизации. А именно такие процессы могут вызвать резкое падение прочности именно при высоких температурах.

Проведенный обзор показал, что нитевидные кристаллы обладают уникальными электрическими и оптическими характеристиками. Именно поэтому тонкие пленки таких кристаллов широко используются в прозрачных проводящих электродах и солнечных батареях, а процессы легирования позволяют получать материалы, которые обладают хорошими сенсорными характеристиками.

Проведенные эксперименты показали, что нитевидные кристаллы тугоплавких металлов и соединений получают, как правило, методом осаждения из газовой фазы в высокотемпературных печах различного

действия – от периодического до непрерывного. При этом проводимость кристалла может регистрироваться внешним прибором, так как к кристаллу присоединяются антитела, которые взаимодействуют с «вражеской» молекулой, а та, в свою очередь, имеет большие размеры и несет заряд. Таким образом, прикрепляясь к нанокристаллу через антитело, она вызывает изменение проводимости кристалла.

7. SWOT-анализ результатов исследований

Strengths. При применении послойного механизма роста кристаллов сильными сторонами процесса являются:

1. При использовании данного механизма роста кристалла получаются кристаллы правильной симметричной структуры.

2. Процесс роста кристалла достаточно последователен, новый слой может появиться исключительно после того, как будет завершено формирование предыдущего.

При нормальном механизме роста кристаллов сильными сторонами являются:

1. Поверхности любой ориентации кристалла, включая иррациональные, перемещается параллельно самой себе, в результате чего на выходе имеем округлые поверхности кристаллов, выросшие из расплава.

2. При росте кристаллов из расплава в условиях высоких градиентов температуры и при движении расплава нормальный рост кристалла обычен и достаточно не сложен.

3. Нормальный механизм роста кристаллов эффективно работает исключительно в подвижной среде. Кривизна поверхности кристалла в этом случае в целом отвечает кривизне изотермической поверхности.

4. Нормальный механизм роста кристаллов эффективен, когда существуют не сингулярные поверхности с большим количеством мест прикрепления частиц. Частицы при этом могут прикрепляться практически в любом месте, чем обусловлено параллельное перемещение поверхности растущего кристалла.

Weaknesses. К недостаткам проведения процессов выращивания кристаллов послойным механизмом относятся:

1. Данный механизм роста реализуется исключительно при наличии на поверхности подложки ступеней, источником которых является, в частности, естественная шероховатость граней с большими индексами Миллера.

2. При низкой температуре, близкой к $T=0$ К, фронт ступеней является атомно-гладким. При этом тепловые флуктуации, появляющиеся при конечных температурах, приводят к возникновению изломов в ступенях.

3. Процесс образования двумерных «зародышей» достаточно чувствителен к пересыщению, и вероятность его проведения при показателях ниже 45–50 % достаточно мала.

К недостаткам проведения процессов выращивания кристаллов нормальным механизмом относятся:

1. Механизм не эффективен при гладкой поверхности кристалла.

2. Необходимость учета ряда факторов, напрямую влияющих на процессы

роста кристалла и степень его совершенства (процессы растворения, пересыщения, охлаждения раствора и др.).

3. Необходимо соблюдение условия того, что на поверхности должно быть достаточно много «выгодных» мест для закрепления атомов, что не всегда выполнимо.

Opportunities. Проведенные исследования механизмов роста кристаллов показали, что они достаточно эффективны с точки зрения получения необходимой конфигурации и модификации самих кристаллов. При контролируемом и четком соблюдении параметров проводимых процессов можно сохранить нужные свойства и показатели получаемого кристалла.

Threats. Проблемным вопросом при выращивании кристаллов указанными механизмами из расплава является сохранение чистоты самого металла, особенно в том случае, если он находится в контейнере в расплавленном состоянии длительное время [60]. Выращенный таким образом кристалл нужно дополнительно подвергать механической обработке, в результате чего он деформируется и теряет свою форму. Именно поэтому его нужно рекристаллизовать. Однако при этом сам процесс рекристаллизации достаточно сложен, если его проводить с нарушениями, то это приведет к изменению числа, формы, размеров, совершенства и ориентации самих кристаллов [61].

8. Выводы

1. Проведено исследование послойного механизма роста кристаллов. Исследования показали, что при осуществлении роста кристаллов по этому механизму следует обращать самое серьезное внимание на процесс образования двумерных зародышей и показатели пересыщения растворов.

2. Проведенные исследования роста кристаллов по «нормальному» механизму показали, что при использовании такого механизма роста необходимо четкое соблюдение условия того, что:

- на поверхности должно быть достаточно много «энергетически выгодных» мест закрепления атомов;
- состояние поверхности здесь является решающим фактором проведения процесса.

Литература

1. Gow K. V., Chalmers B. The preparation of high melting point metal single crystals and bicrystals with pre-determined crystallographic orientation // British Journal of Applied Physics. 1951. Vol. 2, No. 10. P. 300–303. doi: <http://dx.doi.org/10.1088/0508-3443/2/10/305>
2. Hurler D. T. J. Temperature oscillations in molten metals and their relationship to growth striae in melt-grown crystals // Philosophical Magazine. 1966. Vol. 13, No. 122. P. 305–310. doi: <http://dx.doi.org/10.1080/14786436608212608>
3. Utech H. P., Flemings M. C. Elimination of Solute Banding in Indium Antimonide Crystals by Growth in a Magnetic Field // Journal of Applied Physics. 1966. Vol. 37, No. 5. P. 2021–2024. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1708664>
4. Nacken R., Neues J. B. Uber das Wachstum von Kristallpolyedern in ihrem Schmelzfluß // Mineralog. Geol. Palaontol. Ref. Teil. 1915. No. 2. P. 133–164.

5. Kyropoulos S. Ein Verfahren zur Herstellung großer Kristalle // Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie. 1926. Vol. 154, No. 1. P. 308–313. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19261540129>
6. Czochralski J. Ein neues Verfahren zur Messung des Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1918. No. 92. P. 219.
7. Sworn C. H., Brown T. E. The growth of dislocation-free copper crystals // Journal of Crystal Growth. 1972. Vol. 15, No. 3. P. 195–203. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(72\)90119-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(72)90119-4)
8. Howe S., Elbaum C. The occurrence of dislocations in crystals grown from themelt // Philosophical Magazine. 1961. Vol. 6, No. 70. P. 1227–1240. doi: <http://dx.doi.org/10.1080/14786436108243373>
9. Hukin D. A. Improvements in or relating to crucibles. Publ. 04 June 1972. URL: <https://patents.google.com/patent/GB1269762A/en?q=GB1269762A>
10. Carlson O. N., Schmidt F. A., Peterson D. T. Electrotransport of interstitial atoms in yttrium // Journal of the Less Common Metals. 1966. Vol. 10, No. 1. P. 1–11. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(66\)90038-5](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(66)90038-5)
11. Schmidt F. A., Warner J. C. Electrotransport of carbon, nitrogen and oxygen in vanadium // Journal of the Less Common Metals. 1967. Vol. 13, No. 5. P. 493–500. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(67\)90084-7](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(67)90084-7)
12. Peterson D. T., Schmidt F. A. Electrotransport of carbon, nitrogen and oxygen in lutetium // Journal of the Less Common Metals. 1969. Vol. 18, No. 2. P. 111–116. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(69\)90129-5](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(69)90129-5)
13. Peterson D. T., Schmidt F. A. Preparation of high purity thorium and thorium single crystals // Journal of the Less Common Metals. 1971. Vol. 24, No. 2. P. 223–228. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(71\)90099-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(71)90099-3)
14. Bradley A. J. CX. The allotropy of manganese // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 1925. Vol. 50, No. 299. P. 1018–1030. doi: <http://dx.doi.org/10.1080/14786442508628546>
15. Mills D., Craig G. Etching dislocations in zirconium // Journal of Electrochemical Technology. 1966. Vol. 4. P. 300.
16. Field W. G., Wagner R. W. Thermal imaging for single crystal growth and its application to ruby // Journal of Crystal Growth. 1968. Vol. 3–4. P. 799–803. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(68\)90270-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(68)90270-4)
17. Drabble J. R. The arc transfer process of crystal growth // Journal of Crystal Growth. 1968. Vol. 3–4. P. 804–807. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(68\)90271-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(68)90271-6)
18. Gasson D. B., Cockayne B. Oxide crystal growth using gas lasers // Journal of Materials Science. 1970. Vol. 5, No. 2. P. 100–104. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/bf00554627>
19. Precht W., Hollox G. E. A floating zone technique for the growth of carbide single crystals // Journal of Crystal Growth. 1968. Vol. 3–4. P. 818–823. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(68\)90274-1](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(68)90274-1)
20. Siegel R. W., Hahn H. Nanjphase materials // Current Trends in Physics of materials. Singapore: World Sci. Publ. Co, 1987. P. 403–420.
21. Siegel R. W. What do we really know about the atomic-scale structures of nanophase materials? // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1994. Vol. 55,

- No. 10. P. 1097–1106. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)90127-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(94)90127-9)
22. Nitevidnye kristally // Nitevidnye kristally i tonkie plenki: proceedings. Voronezh: VPI, 1975. 466 p.
23. Nitevidnye kristally dlya novoy tekhniki: proceedings. Voronezh: VPI, 1979. 231 p.
24. Part 1. Nitevidnye kristally // Nitevidnye kristally i neferromagnitnye plenki: proceedings. Voronezh: VPI, 1970. 287 p.
25. Part 2. Tonkie plenki // Nitevidnye kristally i neferromagnitnye plenki: proceedings. Voronezh: VPI, 1970. 300 p.
26. Artemev S. R. Present concepts of non-traditional methods of growing of metal whisker crystals. Pulling of whiskers from solution // Technology Audit and Production Reserves. 2015. Vol. 3, No. 4 (23). P. 8–12. doi: <http://dx.doi.org/10.15587/2312-8372.2015.42409>
27. Artemev S. R. Current concepts of non-traditional methods of cultivation metal whisker crystals. Pulling whisker pole from melt // Technology Audit and Production Reserves. 2015. Vol. 2, No. 4 (22). P. 16–19. doi: <http://dx.doi.org/10.15587/2312-8372.2015.40499>
28. Artemev S. R. Study of whiskers' mechanical properties. creep and internal friction // Technology Audit and Production Reserves. 2014. Vol. 5, No. 3 (19). P. 16–18. doi: <http://dx.doi.org/10.15587/2312-8372.2014.27909>
29. Artemev S. R. Analysis of existent concepts of traditional methods of metal whiskers growing. Deposition of substance from the gas phase // Technology Audit and Production Reserves. 2016. Vol. 3, No. 3 (29). P. 34–37. doi: <http://dx.doi.org/10.15587/2312-8372.2016.70512>
30. Artemev S. R. Properties of whiskers. mechanical strength test // Technology Audit and Production Reserves. 2013. Vol. 6, No. 1 (14). P. 4–7. doi: <http://dx.doi.org/10.15587/2312-8372.2013.19533>
31. Artemev S. R., Andronov V. A., Semkiv O. M. Mechanical properties of whiskers // Technology Audit and Production Reserves. 2013. Vol. 5, No. 1 (13). P. 42–44. doi: <http://dx.doi.org/10.15587/2312-8372.2013.18393>
32. Artemev S. R., Shaporev V. P., Tsymbal B. M. Investigation of methods of obtaining whiskers in composite material // Technology Audit and Production Reserves. 2018. Vol. 1, No. 3 (39). P. 8–14. doi: <http://dx.doi.org/10.15587/2312-8372.2018.124287>
33. Artemev S. R., Belan S. V. Properties and basic methods of receipt of threadlike crystals // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2013. Vol. 5, No. 1 (65). P. 22–26. URL: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/18160>
34. Existing notions of conventional breeding metal whiskers, their analysis / Artemev S. R. et al. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2015. Vol. 1, No. 1 (73). P. 17–23. doi: <http://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.36435>
35. Nomeri M. A. Kh. Poluchenie i issledovanie opticheskikh svoystv poluprovodnikovyykh oksidov ZnO₂ i Zn₂O₃: PhD thesis. Voronezh, 2011. 128 p.
36. Tamman G. Die Aggregatzustände. Leipzig, 1922. 294 p.
37. Turnbull D., Fisher J. C. Rate of Nucleation in Condensed Systems // The Journal of Chemical Physics. 1949. Vol. 17, No. 1. P. 71–73. doi: <http://doi.org/10.1063/1.1747055>
38. Honigmann B. Gleichgewichts and Wachstumsformen von Kristallen. Dresden, 1958. doi: <http://doi.org/10.1007/978-3-642-45791-3>
39. Reynolds D. S. The art and Science of Growing Crystals / ed. by Gillman J. J. New York: Wiley, 1963. 493 p.

40. Ewald A. W., Tufte O. N. Gray Tin Single Crystals // Journal of Applied Physics. 1958. Vol. 29, No. 7. P. 1007–1009. doi: <http://doi.org/10.1063/1.1723351>
41. Weinstein M., Mlavsky A. I. Growth of GaP Crystals and p-n Junctions by a Traveling Solvent Method // Journal of Applied Physics. 1964. Vol. 35, No. 6. P. 1892–1894. doi: <http://doi.org/10.1063/1.1713764>
42. Wolff G. A., LaBelle H. E., Das B. N. Solution growth of (Zn, Hg) Te and Ga (P, As) crystals // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1968. Vol. 242. P. 436–441.
43. Griffiths L. B., Mlavsky A. I. Growth of α -SiC Single Crystals from Chromium Solution // Journal of The Electrochemical Society. 1964. Vol. 111, No. 7. P. 805. doi: <http://doi.org/10.1149/1.2426257>
44. The diffusion mechanism in the formation of GaAs and AlGaAs nanowhiskers during the process of molecular-beam epitaxy / Cirlin G. E. et al. // Semiconductors. 2005. Vol. 39, No. 5. 557–564. doi: <https://doi.org/10.1134/1.1923565>
45. Dubrovskii V. G., Sibirev N. V., Cirlin G. E. Kinetic model of the growth of nanodimensional whiskers by the vapor-liquid-crystal mechanism // Technical Physics Letters. 2004. Vol. 30, No. 8. P. 682–686. doi: <https://doi.org/10.1134/1.1792313>
46. Dubrovskii V. G., Sibirev N. V. Growth rate of a crystal facet of arbitrary size and growth kinetics of vertical nanowires // Physical Review E. 2004. Vol. 70, No. 3. doi: <http://doi.org/10.1103/physreve.70.031604>
47. Properties of GaAs nanowhiskers grown on a GaAs(111)B surface using a combined technique / Tonkikh A. A. et al. // Semiconductors. 2004. Vol. 38, No. 10. P. 1217–1220. doi: <https://doi.org/10.1134/1.1808832>
48. Silicon nanowhiskers grown on $\langle 111 \rangle$ Si substrates by molecular-beam epitaxy / Schubert L. et al. // Applied Physics Letters. 2004. Vol. 84, No. 24. P. 4968–4970. doi: <http://doi.org/10.1063/1.1762701>
49. Structural and microstructural features of functional materials based on cuprates and manganites / Tretyakov Y. D. et al. // Russian Chemical Reviews. 2004. Vol. 73, No. 9. P. 881–898. doi: <https://doi.org/10.1070/rc2004v073n09abeh000920>
50. Crystallization of amino acids on substrates with superficial chiral reliefs / Grigorieva A. V. et al. // Mendeleev Communications. 2004. Vol. 14, No. 4. P. 150–152. doi: <http://doi.org/10.1070/mc2004v014n04abeh001961>
51. Vliyanie predystorii polucheniya na uporyadochenie strukturnykh elementov kserogeley pentoksida vanadiya / Peryshkov D. V. et al. // DAN Khimiya. 2006. Vol. 406, No. 2. P. 203–208.
52. A simple method of growth and lithiation of $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ whiskers / Goodilin E. A. et al. // Journal of Materials Chemistry. 2005. Vol. 15, No. 16. P. 1614. doi: <http://doi.org/10.1039/b416512h>
53. Shaporev V. P., Sebko V. V., Shestopalov A. V. Tekhnologicheskie zakonomernosti protsessov, kotorye lezhat v osnove massovogo proizvodstva viskerov neorganicheskikh tugoplavkikh soedineniy // Vestnik NTU «KhPI». Seriya: khimiya, khimicheskaya tekhnologiya i ekologiya. 2014. Vol. 27. P. 114–142.
54. Shaporev V. P., Pitak I. V., Shestopalov A. V. Tekhnologicheskie zakonomernosti protsessov obrazovaniya i rosta nitevidnykh kristallov neorganicheskikh

soedineniy iz rastvor-rasplavov // Vestnik Kremenchugskogo natsional'nogo universiteta imeni M. Ostrogradskogo. 2014. Vol. 3. P. 25–29.

55. Shaporev V. P., Pitak I. V., Shestopalov A. V. K voprosu ob organizatsii potochного proizvodstva nitevidnykh kristallov tugoplavkikh neorganicheskikh soedineniy metodom kristallizatsii iz rastvor-rasplavov na osnove galoidov shhelochnykh metallov // Zhurnal integrirovannykh tekhnologiy i energosberezheniya. 2015. No. 1. P. 47–60. URL: http://repository.kpi.kharkov.ua/bitstream/KhPI-Press/28545/1/ITE_2015_1_Shaporev_K_voprosu.pdf

56. Givargizov E. I. Rost nitevidnykh i plastinchatykh kristallov iz para. Moscow: Gosizdat, 1976. 192 p.

57. Givargizov E. I. Teoriya rosta i metody vyrashhivaniya kristallov. Moscow: Mir, 1981. 220 p.

58. Spiridonov E. M. Geneticheskaya mineralogiya. Ontogeniya. Rost kristallov. MGU im. M. Lomonosova. NII Mekhaniki, 1995. 166 p.

59. Falckenberg R. Growth of Mg-Al spinel crystals of large diameter using a modified flame fusion technique // Journal of Crystal Growth. 1975. Vol. 29, No. 2. P. 195–202. doi: [http://doi.org/10.1016/0022-0248\(75\)90224-9](http://doi.org/10.1016/0022-0248(75)90224-9)

60. Nigh H. E. A Method for Growing Rare-Earth Single Crystals // Journal of Applied Physics. 1963. Vol. 34, No. 11. P. 3323–3324. doi: <http://doi.org/10.1063/1.1729186>

61. Burgers W. C. The art and Sciens of Growing Crystals. New York, 1963. 416 p.