

Артемьев С. Р.

# АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ТРАДИЦИОННЫХ МЕТОДАХ ВЫРАЩИВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ. ОСАЖДЕНИЕ ВЕЩЕСТВА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

*В материале статьи рассмотрены существующие представления об одном из традиционных методов выращивания металлических нитевидных кристаллов как их осаждение в газовой фазе. Исследованы механизмы роста нитевидных кристаллов во время их осаждения. Рассмотрен процесс получения данной группы кристаллов путем их кристаллизации из газовой фазы через жидкостную.*

**Ключевые слова:** нитевидные кристаллы, методы выращивания, металлические «вискеры», газовая фаза, жидкостная фаза.

## 1. Введение

Нитевидные кристаллы целесообразно рассматривать с позиции структуры волокон. Именно как волокна, их можно получать путем осаждения из газовой среды, применяя широкий спектр химических методов, где используется взаимодействие газовой фазы с кристаллом, проведение химической реакции и осаждение вещества как ее завершение.

В данной научной статье в рамках продолжения литературного обзора по проблеме исследования будут рассмотрены научные результаты по одному из традиционных методов получения нитевидных кристаллов как осаждение вещества из газовой фазы и получение нитевидных кристаллов методом кристаллизации из газовой фазы через жидкостную.

## 2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Существует достаточно много методов выращивания различных групп нитевидных кристаллов. В целом их можно разделить на 2 больших группы — традиционные и нетрадиционные.

В предыдущих статьях автора данной работы были исследованы нетрадиционные методы выращивания данной группы кристаллов. Они издавна привлекали ученых разных стран. И именно данной проблеме уделялось пристальное внимание ученых во второй половине прошлого столетия. Именно в это время был пик литературной информации по данной проблеме, хотя и, в большинстве своем, следует отметить, иностранной.

Так, например, в [1] советским ученым Е. Гиваргизовым рассматривались вопросы роста нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара, а в [2] Г. Бережкова анализировала вопросы получения нитевидных кристаллов из газовой фазы. Следует отметить, что

именно [2] и на сегодняшний день достаточно востребовано и популярно как научное издание.

Если вести речь о старте литературных результатов научных исследований по вопросам кристаллизации различных нитей и усов нитевидных кристаллов, то это — 1960 год, сборник — «Metallurgy of elemental and compound semiconductors». В дальнейшем данный процесс успешно развивался и десятью годами позже об этом написали А. Млавски и Г. Лабелль, работавшие с алюминием, а уже в 80-х годах и далее спектр соединений расширялся в геометрической прогрессии. Использование газовой фазы при проведении экспериментов с металлическими нитевидными кристаллами описано в [3], процессы проведения химических реакций, которые завершались осаждением, с образованием металлических пленок, отображены в источнике [4]. Выращивание нитевидных кристаллов также в газовой фазе, но с использованием микроскопов и фиксации результатов экспериментов имел место в [5], а в [6] описаны проблемные результаты, которые касались вопросов прочности данной группы кристаллов, которые были получены из различных расплавов.

Как упоминалось мною ранее, именно в прошлом столетии, во второй ее половине, проблематика методов выращивания нитевидных кристаллов, как традиционных, так и нетрадиционных, широко рассматривалась и обсуждалась на различных научных семинарах и конференциях, о чем указано, например, в [7, 8]. В [9] данные вопросы рассматривались уже с позиции учебного издания в процессе преподавания учебных дисциплин в университетах.

В XXI веке проблема роста и получения нитевидных кристаллов не потеряла свою актуальность. В литературных источниках продолжают рассматриваться современные подходы к исследованию различных свойств нитевидных кристаллов и методов их получения.

Конечно же, нельзя не упомянуть о вопросах перспективности развития данного направления, это было

бы не правильно. Данному аспекту исследований был посвящен источник [10]. Соответственно развитие указанного вопроса было продолжено в [11], где обсуждались новые технологии, которые касались процесса обработки нитевидных кристаллов, а также возможности их использования как наноматериала. На основании этого, немного позже, в 2009 году в [10], данная группа кристаллов уже рассматривалась с целью создания из них биосовместимых материалов и композитов.

В диссертационной работе [12] ученым М. Номери достаточно углубленно рассматривались физические свойства монокристаллов и особенное внимание было уделено оптическим свойствам. В изданиях материалов конференции [13] достаточно подробно обговаривались вопросы, связанные с особенностями оптических спектров некоторых нитевидных нанокристаллов, а в [14, 15] по схожим группам нитевидных кристаллов обсуждались вопросы, в том числе и результатов проведенных исследований нановолокон кристаллов  $\text{SnO}_2$ .

В материале данной статьи будет положено начало рассмотрению итогов научных исследований по вопросам традиционных методов выращивания и получения нитевидных кристаллов, в частности методом осаждения вещества из газовой фазы и методом их кристаллизации из газовой фазы через жидкостную.

### 3. Объект, цель и задачи исследования

Объектом исследования данной статьи являются нитевидные кристаллы.

Целью статьи есть продолжение литературного обзора по вопросам изучения методов выращивания нитевидных кристаллов. Однако особое внимание здесь уделено процессу осаждения кристаллов из газовой фазы, процессу их кристаллизации и химического взаимодействия в различных средах.

В результате планируется выполнение следующих задач исследования:

1. Проведение литературного обзора по проблеме исследования.
2. Анализ результатов получения нитевидных кристаллов методом их осаждения из газовой фазы.
3. Анализ результатов получения нитевидных кристаллов методом их кристаллизации из газовой фазы через жидкостную.

### 4. Результаты исследований по вопросам осаждения вещества из газовой фазы и получения нитевидных кристаллов методом кристаллизации из газовой фазы через жидкостную

Механизм осаждения вещества из газовой фазы основан на:

- возгонке или испарении исходного вещества;
- последующем массопереносе его через газовую фазу;
- конденсации вещества в зоне осаждения.

Что касается нитевидных кристаллов, то данный метод используется, в основном, для получения нитевидных кристаллов веществ, обладающих большой упругостью пара при температуре ниже температуры плавления ( $T_{пл}$ ).

Таковыми веществами являются  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiC}$ . Выращивают нитевидные кристаллы при этом методе, как правило, в градиентной печи (рис. 1).

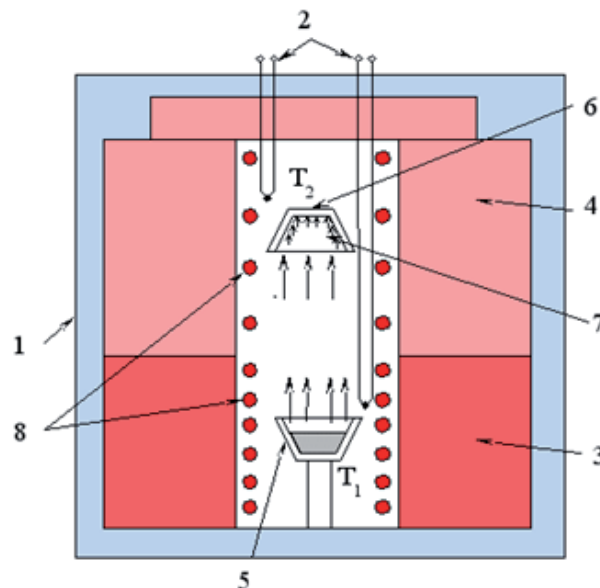


Рис. 1. Схематическое изображение процесса выращивания нитевидных кристаллов в градиентной печи: 1 — корпус печи; 2 — термопары; 3 — участок высокотемпературной зоны в печи; 4 — участок низкотемпературной зоны в печи; 5 — «лодочка» с испаряемым веществом; 6 — емкость-сборник нитевидных кристаллов; 7 — нитевидные кристаллы; 8 — нагреватели

В градиентной печи и воздух, и гелий, и аргон могут быть использованы как газовая среда. Это, в принципе, понятно. Самым главным условием является отсутствие взаимодействия его с веществом, которое будет испаряться. Именно поэтому вещество, которое находится в (5) в зоне высоких температур печи (3) будет при определенной температуре переходить в газовую фазу. В последующем оно, соответственно, будет попадать в зону более низких температур другой печи (4), где температура практически не изменяется. В последующем будет осуществляться процесс осаждения вещества на стенки и дно емкости (6).

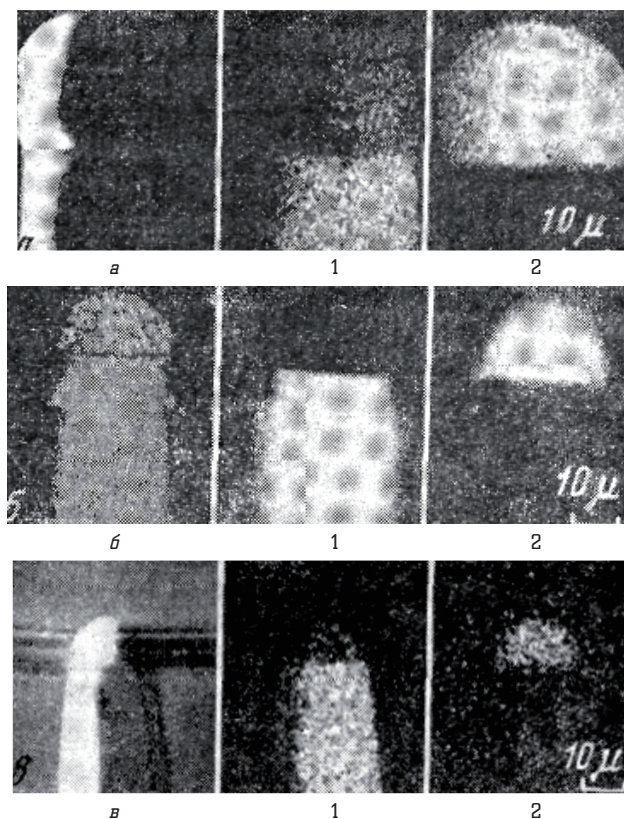
Получение нитевидных кристаллов методом кристаллизации из газовой фазы через жидкостную впервые был применен еще в 1964 г. учеными Вагнером и Эллисом [15] для получения нитевидных кристаллов  $\text{Si}$  и сразу стал широко использоваться для получения нитевидных кристаллов полупроводников. В конце 60-х годов прошлого столетия именно таким методом были получены кристаллы алмаза [16]. В то время это был грандиозным научным прорывом.

Особенность метода заключалась в том, что кристаллизация паров осуществлялась через промежуточный слой жидкости. На поверхность подложки наносился слой или капля растворителя, который должен был образовывать при температуре кристаллизации жидкий раствор (расплав) с кристаллизующимся веществом, при этом обладать низкой упругостью паров и соотношением натяжений межфазных границ, обеспечивающим нужное смачивание.

Кристаллизуемое вещество, как правило, поступает из газовой фазы либо путем восстановления галогенида, либо в результате транспортной реакции. Поверхность

жидкости является предпочтительным местом конденсации пара, постепенно жидкость оказывается пересыщенной веществом, поступающим из пара, и оно выделяется на границе «кристалл — жидкость». Перенос вещества внутри капли происходит путем диффузии, однако скорость роста кристалла определяется не скоростью диффузии, а скоростью кристаллизации вещества.

Нитевидные кристаллы растут, когда слой жидкости разбивается на мелкие капли. Толщина этих кристаллов определяется диаметром капли, которая во время кристаллизации находится на вершине растущей сверху игоночки в виде полусферической шапочки. Как показали результаты рентгеноспектрального микроанализа, эта шапочка состоит в основном из металла-растворителя (рис. 2). В значительных количествах примесь в виде включений [17] содержится в нитевидных кристаллах, особенно в образующихся на первых стадиях быстро растущих игоночек.



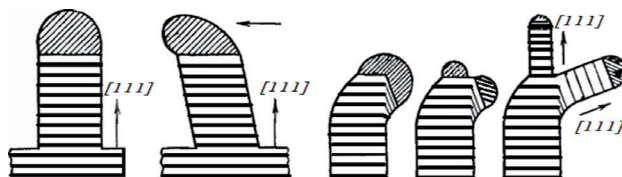
**Рис. 2.** Результаты рентгеноспектрального микроанализа нитевидных кристаллов Si, выращенных по методу VLS с тремя различными растворителями: 1 — изображение в отраженных электронах; 2 — рентгеновские изображения; а — Ni; б — Au; в — Pt (Вагнер, Эллис [16])

Таким способом были получены нитевидные кристаллы Si, Ge [18–21], GaAs, GaP [22–26]. В [27] растворителями служили металлы Au, Ag, Pt, Pd, Ni, Cu. При получении кристаллов соединения растворителем может быть один из его компонентов, например Ga — для GaAs, Si — для SiC.

Нитевидные кристаллы, получаемые методом VLS, растут сначала быстро с постоянным диаметром, а затем медленно утолщаются за счет нарастания слоев на боковой поверхности. Часто они имеют коническую

форму, связанную как с боковым утолщением, так и с изменением диаметра капли за счет испарения.

Морфологические особенности (изменение направленный роста, образование ответвлений и др.), возникающие в кристаллах, растущих по механизму VLS, Вагнер в своем труде [28] связывает с изменением контактного угла между каплей жидкого сплава и подложкой (рис. 3).



**Рис. 3.** Возникновение морфологических особенностей в нитевидных кристаллах, растущих по механизму VLS, при изменении контактного угла между каплей сплава и подложкой (Вагнер [28])

Нитевидные кристаллы, полученные методом VLS, обычно не имеют осевых дислокаций, что было показано электронно-микроскопическими исследованиями и травлением. Подтверждением того, что их рост происходит не на винтовой осевой дислокации, является также независимость скорости их роста от толщины. Этот метод удобен тем, что дает совершенные кристаллы при температурах, относительно низких по сравнению с температурой плавления, и при этом легко вводятся нужные примеси.

Кроме того, возможно проводить кристаллизацию на заранее выбранных участках подложки, нанося на них предварительно через маски капли растворителя.

Термодинамические условия, при которых кристаллизация по механизму VLS происходит в форме нитей, теоретически были рассмотрены авторами работы [29]. Рост нитевидных кристаллов (и не только нитевидных) по механизму VLS в современных условиях, возможно, имеет гораздо более широкое распространение, чем это было ранее.

Примеси, которые могут являться растворителями, часто присутствуют в реакционной зоне или поступают туда вместе с кристаллизующимся веществом. Нитевидные кристаллы часто растут с капелькой на вершине. Например, кристаллы  $Al_2O_3$  при выращивании низкотемпературным методом при температуре в 1400 °C имеют на вершине каплю Al и часто содержат включения Al вдоль оси роста, что описано в [30].

Аналогичное явление наблюдалось и в случае роста нитевидных кристаллов BeO, что указано в [31].

Ученым Иода в [32] описано как при получении кристаллов  $MoO_3$  методом сублимации порошка  $MoO_3$  было обращено внимание на присутствие на поверхности растущих кристаллов капелек диаметром 0,5–5 мк. При этом они перемещались вдоль ступеней роста в горизонтальной плоскости и вызывали ускорение роста поверхностных слоев в 1,5–10 раз по сравнению с обычной скоростью их образования.

## 5. Выводы

Таким образом, в материале данной статьи на основании анализа литературных источников были рассмотрены процессы осаждения нитевидных кристаллов вещества из газовой фазы и получение нитевидных кристаллов методом кристаллизации из газовой фазы через жидкостную.

В результате исследований:  
 — был проведен литературный обзор результатов по проблеме исследования;  
 — следует отметить, что процесс осаждения вещества из газовой фазы однозначно основан на возгонке и (или) испарении исходного вещества, последующем его массопереносом через газовую фазу и конденсацией в зоне осаждения;  
 — получение нитевидных кристаллов методом кристаллизации из газовой фазы через жидкостную широко используется для получения нитевидных кристаллов полупроводников. Особенность метода заключается в том, что кристаллизация паров осуществляется через промежуточный слой жидкости.

### Литература

1. Гиваргизов, Е. И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара [Текст] / Е. И. Гиваргизов. — М.: Наука, 1977. — 304 с.
2. Бережкова, Г. В. Нитевидные кристаллы [Текст] / Г. В. Бережкова. — М.: Госиздат, 1969. — 158 с.
3. Сыркин, В. Г. Карбонилы металлов [Текст] / В. Г. Сыркин. — М.: Химия, 1983. — 200 с.
4. Грибов, Б. Г. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений [Текст]: учеб. пособие / Б. Г. Грибов, Г. А. Домрачев, Б. В. Жук. — М.: Наука, 1981. — 322 с.
5. Габор, Б. Непосредственно наблюдаемый под микроскопом рост железных висзеров, химически выращиваемых из газовой фазы [Текст] / Б. Габор, В. Блочер // J. Appl. Phys. — 1969. — № 7. — P. 224–226.
6. Иванова, В. С. Новые пути повышения прочности металлов [Текст]: учеб. пособие / В. С. Иванова, Л. К. Горденко. — М.: Наука, 1964. — 118 с.
7. Нитевидные кристаллы и тонкие пленки [Текст]: материалы II Всесоюзной научной конференции «Нитевидные кристаллы». — Воронеж: ВПИ, 1975. — 466 с.
8. Нитевидные кристаллы для новой техники [Текст]: материалы III Всесоюзной научной конференции «Нитевидные кристаллы». — Воронеж: ВПИ, 1979. — 231 с.
9. Аммер, С. А. Нитевидные кристаллы [Текст]: учеб. / С. А. Аммер, В. С. Постников. — Воронеж: ВПИ, 1974. — 284 с.
10. Шишелова, Т. И. Нитевидные кристаллы [Текст] / Т. И. Шишелова, Н. Е. Степанова, Д. А. Плынская, М. А. Беляева // Успехи современного естествознания. — 2009. — № 8. — С. 12–13.
11. Померанцева, Е. А. Нитевидные кристаллы [Текст]: материалы Всероссийской конференции «Исследования и разработки по приоритетному направлению развития науки, технологий и техники «Индустрия наносистем и материалы», 18–19 января 2007 г., г. Москва / Е. А. Померанцева, М. Г. Козлова, Л. С. Леонова, Ю. А. Добровольский, Т. Л. Кулова, А. М. Скудин, Е. А. Гудилин, Ю. Д. Третьяков // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». — 2007. — № 1(45). — С. 126–127.
12. Хадия, Н. М. А. Получение и исследование оптических свойств полупроводниковых оксидов  $ZnO_2$  и  $Zn_2O_3$  [Текст]: дисс. ... канд. физ.-мат. наук / Н. М. А. Хадия. — Воронеж, 2011. — 128 с.
13. Рябцев, С. В. Особенности оптических спектров нитевидных нанокристаллов  $SnO_2$  [Текст]: материалы 7 Всероссийской конференции-школы «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)», 28 сентября — 2 октября 2009 г. / С. В. Рябцев, Н. М. А. Хадия, Ф. М. Чернышов, С. В. Рябцев, Э. П. Домашевская. — Воронеж, 2009. — С. 308–311.
14. Домашевская, Э. П. Морфологические, структурные и оптические исследования нановолокон  $SnO_2$ , синтезированных из порошка  $SnO$  [Текст]: материалы IV Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах»: «Фагран-2008», 6–9 октября 2008 г. / Э. П. Домашевская, Н. М. А. Хадия, П. В. Середин, С. В. Рябцев. — Воронеж, 2008. — С. 367–371.
15. Wagner, R. S. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth [Text] / R. S. Wagner, W. C. Ellis // Applied Physics Letters. — 1964. — Vol. 4, № 5. — P. 89. doi:10.1063/1.1753975
16. Дерягин, Б. В. УНФ ДАН СССР [Текст] / Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев, В. М. Лукьянович, Б. В. Синицин, В. А. Рябов, А. В. Лаврентьев. — М.: Госиздат, 1968. — № 5. — С. 1094.
17. McAleer, W. J. Vapor Phase Growth of Gallium Arsenide Crystals [Text] / W. J. McAleer, H. R. Barkemeyer, P. I. Pollak // Journal of The Electrochemical Society. — 1961. — Vol. 108, № 12. — P. 1168–1169. doi:10.1149/1.2427980
18. Wagner, R. S. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society [Text] / R. S. Wagner, C. I. Doherty, W. C. Ellis. — 1964. — Vol. 16. — 761 p.
19. James, D. W. F. Silicon whisker growth and epitaxy by the vapour-liquid-solid mechanism [Text] / D. W. F. James, C. Lewis // British Journal of Applied Physics. — 1965. — Vol. 16, № 8. — P. 1089–1094. doi:10.1088/0508-3443/16/8/305
20. Thornton, P. R. Silicon whisker growth by the vapour-liquid-solid process [Text] / P. R. Thornton, D. W. F. James, C. Lewis, A. Bradford // Philosophical Magazine. — 1966. — Vol. 14, № 127. — P. 165–177. doi:10.1080/14786436608218998
21. Kamadjeiev, P. R. C. r. Acad. Bulgarie sci. [Text] / P. R. Kamadjeiev, L. K. Mladjov, N. B. Velchev. — 1966. — № 19. — P. 779.
22. Barns, R. L. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society [Text] / R. L. Barns, W. C. Ellis. — 1964. — Vol. 16. — 761 p.
23. Barns, R. L. Whisker Crystals of Gallium Arsenide and Gallium Phosphide Grown by the Vapor-Liquid-Solid Mechanism [Text] / R. L. Barns, W. C. Ellis // Journal of Applied Physics. — 1965. — Vol. 36, № 7. — P. 2296. doi:10.1063/1.1714466
24. Лаверко, Е. Н. Кристаллография [Текст] / Е. Н. Лаверко, В. М. Марахонов, С. М. Поляков. — 1965. — № 10. — С. 132.
25. Holonyak, N. Vapor-Liquid-Solid Growth of Gallium Phosphide [Text] / N. Holonyak, C. M. Wolfe, J. S. Moore // Applied Physics Letters. — 1965. — Vol. 6, № 4. — P. 64. doi:10.1063/1.1754167
26. Iida, S. GaAs-Whisker Crystals Containing Germanium Core [Text] / S. Iida, Y. Sugita // Applied Physics Letters. — 1966. — Vol. 8, № 4. — P. 77. doi:10.1063/1.1754494
27. Sitarik, J. P. Preparation and Morphology of Boron Filamentary Crystals Grown by the Vapor-Liquid-Solid Mechanism [Text] / J. P. Sitarik // Journal of Applied Physics. — 1966. — Vol. 37, № 6. — P. 2399. doi:10.1063/1.1708826
28. Wagner, R. S. A solid-liquid-vapor etching process [Text] / R. S. Wagner // Journal of Crystal Growth. — 1968. — Vol. 3–4. — P. 159–161. doi:10.1016/0022-0248(68)90117-6
29. Mutaftschiev, B. Sur le mecanisme vls de croissance des whiskers [Text] / B. Mutaftschiev, R. Kern, C. Georges // Physics Letters. — 1965. — Vol. 16, № 1. — P. 32–33. doi:10.1016/0031-9163(65)90388-4
30. Barber, D. J. Electron microscopy and diffraction of aluminium oxide whiskers [Text] / D. J. Barber // Philosophical Magazine. — 1964. — Vol. 10, № 103. — P. 75–94. doi:10.1080/14786436408224209
31. Edwards, P. L. Beryllium Oxide Whiskers and Platelets [Text] / P. L. Edwards, R. J. Happel // Journal of Applied Physics. — 1962. — Vol. 33, № 3. — P. 943. doi:10.1063/1.1777195
32. Yoda, E. Anomalous Growth of  $MoO_3$  Crystals [Text] / E. Yoda // Journal of the Physical Society of Japan. — 1960. — Vol. 15, № 5. — P. 821–829. doi:10.1143/jpsj.15.821

### АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ УЯВЛЕНЬ ПРО ТРАДИЦІЙНІ МЕТОДИ ВИРОЩУВАННЯ МЕТАЛЕВИХ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ. ОСАДЖЕННЯ РЕЧОВИНИ З ГАЗОВОЇ ФАЗИ

В матеріалі статті розглянуто існуючі уявлення стосовно одного з традиційних методів вирощування металевих ниткоподібних кристалів як осадження даних кристалів з газОВОЇ фази. Досліджено механізми росту ниткоподібних кристалів під час їх осадження. Розглянуто процес отримання ниткоподібних кристалів шляхом кристалізації з газОВОЇ фази через рідинну.

**Ключові слова:** ниткоподібні кристали, методи вирощування, металеві «віскери», газова фаза, рідинна фаза.

*Артемьев Сергей Робленович, кандидат технических наук, доцент, кафедра охраны труда и техногенно-экологической безопасности, Национальный университет гражданской защиты Украины, Харьков, Украина, e-mail: sergey.artemev.1967@mail.ru.*

*Артем'єв Сергій Робленович, кандидат технічних наук, доцент, кафедра охорони праці та техногенно-екологічної безпеки, Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна.*

*Artemev Sergey, National University of Civil Defense of Ukraine, Kharkiv, Ukraine, e-mail: sergey.artemev.1967@mail.ru*