

DOI: 10.17725/rensit.2022.14.381

## О стабильности капель катализатора на границе контакта пар-жидкость-кристалл в процессе роста нитевидных нанокристаллов

<sup>1</sup>Небольсин В.А., <sup>1</sup>Юрьев В.А., <sup>1</sup>Свайкат Н., <sup>1</sup>Корнеева В.В., <sup>2</sup>Васнин Е.Н.

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, <http://www.cchgeu.ru/>

Воронеж 394006, Российская Федерация

<sup>2</sup>Опытно-конструкторское бюро моторостроения, <http://www.okbm.ru/>

Воронеж 394055, Российская Федерация

E-mail: [vcmsao13@mail.ru](mailto:vcmsao13@mail.ru), [yuryeva@gmail.com](mailto:yuryeva@gmail.com), [nada.s84@mail.ru](mailto:nada.s84@mail.ru), [vkorneeva@vgasu.vrn.ru](mailto:vkorneeva@vgasu.vrn.ru), [vasnin11@gmail.com](mailto:vasnin11@gmail.com)

Поступила 22.09.2022, рецензирована 29.09.2022, принята 06.10.2022

Представлена действительным членом РАЕН С.П. Губиньм

**Аннотация:** Дано физическое обоснование условий смачиваемости кристаллической поверхности ограниченной площади каталитической жидкостью малого объёма на торце растущего нитевидного нанокристалла (ННК), характеризуемой углом контакта  $\beta$ . Показано, что в условиях стационарного роста ННК с поперечной сингулярной гранью существуют единственные значения углов  $\beta$  и  $\gamma$  (угол наклона боковой поверхности кристалла к этой грани), которые отвечают минимальному приращению свободной энергии трёхфазной системы  $\alpha_{LV} \cos \beta + \alpha_{SL} = \alpha_{SV} \cos \gamma$  и определяют устойчивость капли катализатора на вершине ННК. При росте цилиндрических ННК на периметре смачивания капли реализуются условия безразличного равновесия. Капля за счет растворения кристаллизующего вещества или его выделения из жидкого раствора может принимать равновесную форму с углом контакта  $\beta$ , который не удовлетворяет условию краевого угла  $\theta$  в уравнении Юнга. Концентрический излом (ребро) на вершине ННК должен повышать наблюдаемый угол смачивания  $\theta$  и приводить к гистерезису контактного угла. Определены ограничения, накладываемые на величину контактного угла устойчивой капли катализатора на вершине ННК. Капля катализатора будет принимать равновесную форму, если гистерезисный угол  $\beta$  находится в диапазоне  $\theta < \beta \leq \theta' + \gamma$  ( $\theta'$  – краевой угол смачивания боковых стенок ННК). Для роста ННК полупроводников в форме прямого цилиндра  $\gamma = 90^\circ$  и поэтому всегда  $\beta > 90^\circ$ . Показано, что направление смещения трёхфазной линии относительно поверхности капли определяется углом роста  $\varphi_0$ : для роста ННК с поперечной гранью  $\varphi_0 = \beta - \gamma$ ; для роста ННК с искривлённой вблизи трёхфазной линии торцевой поверхностью  $\varphi_0 = \arccos((\alpha_{SV}^2 + \alpha_{LV}^2 - \alpha_{SL}^2) / 2\alpha_{SV}\alpha_{LV})$ .

**Ключевые слова:** нитевидные нанокристаллы, рост, катализатор, капля, смачивание, краевой угол, полупроводник, трёхфазная линия

УДК 548.52:539.216

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00449, <https://rscf.ru/project/22-22-00449/>.

**Для цитирования:** Небольсин В.А., Юрьев В.А., Свайкат Н., Корнеева В.В., Васнин Е.Н. О стабильности капель катализатора на границе контакта пар-жидкость-кристалл в процессе роста нитевидных нанокристаллов. РЭНСИТ: Радиозлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2022, 14(4):381-392. DOI: 10.17725/rensit.2022.14.381.

## On the Stability of Catalyst Drops at the Vapor-Liquid-Solid Contact during the Nanowires Growth

Valery A. Nebol'sin, Vladimir A. Yuriev, Nada Swaikat, Valeria V. Korneeva

Voronezh State Technical University, <http://www.cchgeu.ru/>

Voronezh 394006, Russian Federation

E-mail: [vcmsao13@mail.ru](mailto:vcmsao13@mail.ru), [yuryeva@gmail.com](mailto:yuryeva@gmail.com), [nada.s84@mail.ru](mailto:nada.s84@mail.ru), [vkorneeva@vgsu.vrn.ru](mailto:vkorneeva@vgsu.vrn.ru)

## Evgeniy N. Vasnin

Experimental Design Bureau of Motor Engineering, <http://www.okbm.ru/>

Voronezh 394055, Russian Federation

E-mail: [vasnin11@gmail.com](mailto:vasnin11@gmail.com)

Received September 22, 2022, peer-reviewed September 29, 2022, accepted October 6, 2022.

**Abstract:** The paper provides a physical justification for the wettability conditions for a crystalline surface of a limited area by a small-volume catalytic liquid at the end of a growing nanowires (NW) characterized by a contact angle  $\beta$ , which contributes to a fundamental understanding of the nature of the contact angle of catalyst drops at the top of the NW. It is shown that under the conditions of stationary growth of NWs with a transverse singular face, there are only values of the angles  $\beta$  and  $\gamma$  (the angle of inclination of the side surface of the crystal to this face), which correspond to the minimum increment of the free energy of the three-phase system  $\alpha_{LV}\cos\beta + \alpha_{SL} = \alpha_{SV}\cos\gamma$  and determine the stability of the catalyst drop at the top of the NW. With the growth of cylindrical NWs, the conditions of indifferent equilibrium are realized at the drop wetting perimeter. A drop, due to the dissolution of a crystallizing substance or its separation from a liquid solution, can take an equilibrium shape with a contact angle  $\beta$  that does not satisfy the equilibrium contact angle condition  $\theta$  in the Young equation. A concentric break (rib) at the NW tip should increase the observed wetting angle  $\theta$  and lead to contact angle hysteresis. The restrictions imposed on the value of the contact angle of a stable catalyst drop at the top of the NW are determined. The catalyst drop will take an equilibrium shape if the hysteresis angle  $\beta$  is in the range  $\theta < \beta \leq \theta' + \gamma$  ( $\theta'$  is the wetting angle of the NW side walls). For the growth of semiconductor NWs in the form of a straight cylinder,  $\gamma = 90^\circ$  and therefore always  $\beta > 90^\circ$ . It is shown that the direction of displacement of the three-phase line relative to the droplet surface is determined by the growth angle  $\varphi_0$ : for the nonwetting growth mode of NWs (with a transverse face)  $\varphi_0 = \beta - \gamma$ ; for the wetting growth mode (with the end surface curved near the three-phase line)  $\varphi_0 = \arccos((\alpha_{SV}^2 + \alpha_{LV}^2 - \alpha_{SL}^2) / 2\alpha_{SV}\alpha_{LV})$ .

**Keywords:** whisker nanocrystals, growth, catalyst, droplet, wetting, contact angle, semiconductor, three-phase line

UDC 548.52:539.216

**Acknowledgments:** The study was supported by the Russian Science Foundation grant no. 22-22-00449, <https://rscf.ru/project/22-22-00449/>.

**For citation:** Valery A. Nebol'sin, Vladimir A. Yuriev, Nada Swaiat, Valeria V. Korneeva, Evgeniy N. Vasnin. On the Stability of Catalyst Drops at the Vapor-Liquid-Solid Contact during the Nanowires Growth. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information technologies*, 2022, 14(4):381-392e. DOI: 10.17725/rensit.2022.14.381.

## СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (382)
  2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ (384)
  3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ (384)
    - 3.1. СМАЧИВАНИЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА КАПЛЕЙ ЖИДКОСТИ (385)
    - 3.2. РАВНОВЕСИЕ КАПЛИ НА ВЕРШИНЕ ННК С СИНГУЛЯРНОЙ ПОПЕРЕЧНОЙ ГРАНЬЮ (386)
    - 3.3. РАВНОВЕСИЕ КАПЛИ НА ВЕРШИНЕ ННК С ИСКРИВЛЁННОЙ ТОРЦЕВОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ (390)
  4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (390)
- ЛИТЕРАТУРА (391)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы (ННК) таких материалов как Si, Ge, GaAs, InSb, GaP, InAs и др., являются перспективной кристалльной основой для создания элементной базы радиоэлектронных устройств нового поколения: широкополосных наноантенн оптического диапазона, высокочувствительных наносенсоров, эффективных термоэлектрических наногенераторов, микроминиатюрных смесителей частот и детекторов фаз,

работающих в диапазоне до 100 МГц при 300 К, и др. [1,2]. Наиболее распространённый метод выращивания ННК – пар-жидкость-кристалл (ПЖК), в котором жидкофазный металл малого объема в виде нанокapель используется как катализатор роста для эффективного сбора и разложения прекурсоров [3-5].

В процессе ПЖК-роста ННК боковая поверхность кристалла формируется без контакта со стенками тигля или контейнера, как во многих других методах кристаллизации, что позволяет обеспечивать высокое совершенство структуры выращиваемых кристаллов, исключать появление дислокаций и возникновение механических напряжений. При этом морфология и поперечные размеры ННК определяются формой и объемом капли катализатора на вершине растущего кристалла, а также условиями формирования искривлённой поверхности капли катализатора в окрестности тройной границы раздела фаз пар, жидкость, кристалл, и сильно зависят от параметров процесса выращивания. Наряду с поверхностной энергией ключевым параметром, характеризующим мениск жидкой фазы на вершине ННК, является контактный угол  $\beta$ , определяемый между касательной к поверхности жидкости в точке на линии сопряжения трёх фаз и торцевой гранью ННК. От величины контактного угла капли зависит тип формируемой кристаллической фазы (цинковой обманки (ZB) или вюртцита (WZ) для нанопроволок  $A^{III}B^V$ ), пространственное направление роста, кристаллографическая ориентация (обычно  $\langle 111 \rangle$  для ННК Si и Ge), полярность граней (111)A или  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ B ННК GaAs и др. [6-8].

Контактный угол является контролируемым технологическим параметром, управление которым дает возможность обеспечить стабильный, воспроизводимый рост кристаллов необходимой структуры и заданными электрофизическими характеристиками. Однако относительно угла контакта капли катализатора в литературе по росту ННК существует наибольшее непонимание и путаница [9-13]. Так, несмотря на то, что уравнение  $\alpha_{SL} = -\alpha_{LV}\cos\beta$ , где  $\alpha_{LV}$  и  $\alpha_{SL}$  – удельная свободная поверхностная энергия границ раздела фаз жидкость/пар ( $\alpha_{LV}$ ) и кристалл/жидкость ( $\alpha_{SL}$ ) [9], определяющее условие равновесия капли

на вершине цилиндрического ННК, широко применяется и используется, в последнее время появился ряд международных работ, в которых высказываются соображения относительно сомнений в справедливости как указанного выражения, так и оценки величины угла  $\beta$ , определяемого данным уравнением [10,11,13-15]. В большинстве указанных работ контактный угол капли на вершине ННК анализируется на основе уравнения Юнга для смачивания жидкостью протяжённой твердой поверхности [10-12]. Однако проблема заключается в том, что угол контакта капли катализатора на вершине цилиндрического ННК всегда больше  $90^\circ$  и не удовлетворяет условию краевого угла  $\theta$  в уравнении Юнга [16]. Были опубликованы важные работы относительно возможной роли ребер кристалла [11,12,14,15,17,18] и влияния объема капли на краевой угол [19,20]. В работах [11,12] утверждается, что для описания условия равновесного смачивания капель катализатора торцевой поверхности цилиндрического кристалла, ограниченной трёхфазной линией (ТЛ), уравнение Юнга не может быть выполнено, так как в него входит удельная свободная поверхностная энергия кристаллической фазы  $\alpha_{sv}$  характеризующая протяжённую поверхность твёрдого тела. Так, авторы [14] считают, что в отдельных случаях равновесный угол, предсказанный уравнением Юнга, может выполняться лишь в определённых точках на ТЛ. Однако, по мнению данных авторов, такие соображения не означают, что капля находится в равновесии. В результате поспешно заключается, что никакие выводы о величинах удельной свободной поверхностной энергии границ раздела фаз на основе контактного угла капли катализатора на вершине ННК не могут быть получены [11,15].

Учитывая фундаментальное значение угла контакта капли катализатора для управляемого роста и физических свойств ННК, целью настоящей работы является физическое обоснование условий смачиваемости кристаллической поверхности ограниченной площади жидкостью малого объема на вершине ННК и разрешение проблемы непонимания условий равновесия капли катализатора с углом контакта на торцевой грани кристалла.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

ННК Si и  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  выращивали в печи Termosconcept (GNA, США) методом кристаллизации из газовой фазы в хлоридно-водородном процессе с использованием в качестве катализаторов частиц Ni и Au размером от 200 нм. Температурный диапазон роста ННК составлял 1273-1373 К. Используемый для выращивания ННК  $\text{H}_2$  очищался современными методами и имел точку росы 215 К. Парогазовая смесь  $\text{H}_2$  и  $\text{SiCl}_4$  ( $\text{SiCl}_4 + \text{GeCl}_4$ ) готовилась в стандартных жидкостных источниках барботажного типа. Мольное отношение компонентов  $M_{\text{SiCl}_4}/M_{\text{H}_2}$  ( $M_{\text{SiCl}_4+\text{GeCl}_4}/M_{\text{H}_2}$ ) поддерживалось в интервале от 0.005 до 0.01. Ростовыми подложками служили полированные пластины монокристаллического кремния марки КЭФ-20(111).ЕТО.0.035.ТУ.400±20 мкм с ориентацией {111}. Скорость роста ННК определялась по методике "меток времени" [2]. Для получения воспроизводимых результатов и исключения влияния ННК друг на друга важно, чтобы кристаллы были изолированы, т.е. располагались на подложке на достаточном расстоянии (~1 мкм). Зависимость длины ННК Si и Ge от температуры процесса в интервале от 773 К до 1273 К исследовалась при выращивании кристаллов на установке ВАК-501 (Evates, Швейцария) методом молекулярно-пучковой (лучевой) эпитаксии (МПЭ). Выращенные ННК исследовались методами просвечивающей (ЭМВ 100-БР (Украина)) и растровой электронной микроскопии JSM-6380LV (JEOL, Япония), разрешающая способность которых составляет менее 1-2 нм, что достаточно для определения скорости роста ННК с необходимой точностью.

Сведения о параметрах роста ННК Si, Ge, GaAs и др. анализировались также по литературным источникам.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдения за ростом ННК Si, Ge и  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ , имеющих круглое поперечное сечение, показывают, что капли M-Si, M-Ge и  $\text{M-Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  не опускаются на боковую поверхность ННК, а смачивает вершинную плоскую грань {111}. Капля М (металла) – катализатора на вершине ННК представляет собой усечённый шаровой сегмент практически идеальной сферической формы (Рис. 1а,б).

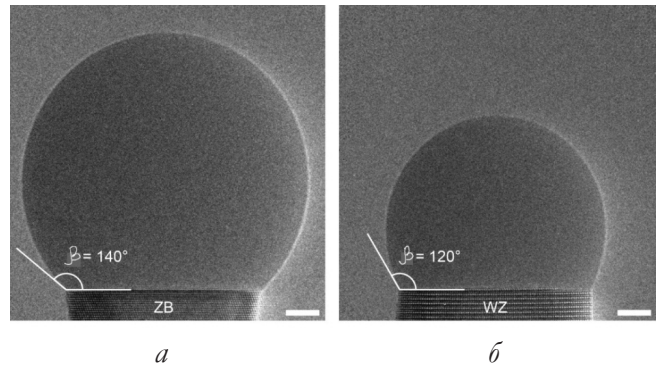


Рис. 1. ПЭМ-изображения вершин ННК GaAs со структурой ZB (а) и WZ (б) и сингулярной торцевой гранью [21]. Масштабные полосы 5 нм.

При этом величина контактного угла на грани {111} ННК Si, Ge и  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  всегда превышает 90°. Фронт кристаллизации ННК, как правило, представлен кристаллографической гранью семейства {111}.

При хорошей смачиваемости каплей катализатора поверхности кристалла (в системах AuAl-Si, AuGa-Si, Au-Ge, Au-Si и др.) фронт кристаллизации искривляется. На Рис. 2 показаны покадровые ПЭМ-изображения вершин ННК Si, полученные в работе [22].

В условиях стационарного роста ННК полупроводников устанавливается определенное соотношение площадей границ раздела фаз капли катализатора  $S_{\text{SL}}$  и  $S_{\text{LV}}$ , а, следовательно,

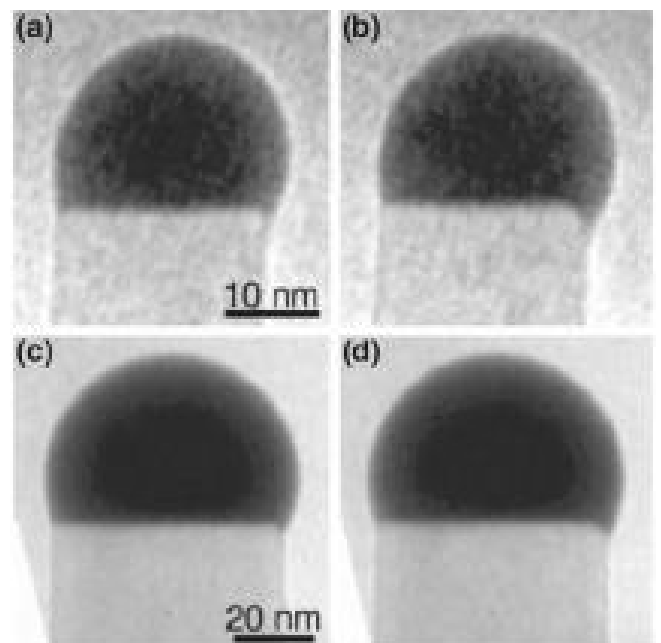


Рис. 2. ПЭМ-изображения вершин ННК Si с частицами AuAl-Si (а, б), AuGa-Si (с, д) и искривлённым вблизи ТЛ фронтом кристаллизации [22].



**Рис. 3.** Неуправляемый ПЖК-рост: (а) ННК  $Si_xGe_{1-x}$  с разрывом капли и ветвлением кристалла, (б) ННК  $Si$  с изгибами, (в) ННК  $InAs$  с миграцией капель на боковые стенки [11]. Масштабные полосы 100 нм.

и постоянное соотношение радиуса кристалла и радиуса капли  $r/R$  (Рис. 1а,б). Указанные соотношения, очевидно, связаны геометрически с контактным углом капли катализатора на вершине ННК  $\beta$ .

В реальной системе сложно исключить случайные вариации условий кристаллизации. Следовательно, нельзя исключить и случайные разрывы и фрагментации капель катализатора, приводящие к ветвлению ННК (Рис. 3а), изгибы кристаллов (Рис. 3б), миграцию капель катализатора на боковые стенки кристалла (Рис. 3в).

**3.1. СМАЧИВАНИЕ ТВЁРДОГО ТЕЛА КАПЛЕЙ ЖИДКОСТИ**

Известно [23], что при всех возможных вариациях формы капли катализатора в процессе роста ННК в условиях постоянства температуры, массы и объёма фаз свободная энергия системы жидкость-пар-твёрдое тело  $F$  должна оставаться постоянной величиной (минимальной для устойчивого равновесия), т.е.  $\delta F = 0$ . В гидростатическом приближении равновесная форма поверхности капли жидкости на вершине ННК описывается капиллярным уравнением Лапласа [24]

$$\alpha_L \left( \frac{1}{R_1(A)} + \frac{1}{R_2(A)} \right) + \rho g w = const, \tag{1}$$

где  $R_1(A)$  и  $R_2(A)$  – главные радиусы кривизны элемента поверхности раздела жидкость/пар  $ds$  в точке  $A$  на ней,  $\rho$  – плотность жидкой фазы,  $g$  – ускорение свободного падения,  $w$  – высота размещения элемента поверхности над выбранным уровнем. Радиусы  $R_1(A) > 0$  и  $R_2(A) > 0$ , если положительное направление нормали  $n$  к кривой на поверхности капли идет

внутрь жидкости, и  $R_1(A) < 0$  и  $R_2(A) < 0$ , если – из жидкости. Ось  $w$  направлена вертикально вверх. Величина  $const$  зависит от выбора начала отсчета координаты  $w$  и равна давлению, под которым находится капля катализатора в плоскости  $w = 0$ . Когда начало отсчета координаты  $w$  совпадает с плоской поверхностью жидкости на плоском фронте кристаллизации, то  $const = 0$ .

Растекание жидкости совершается по своеобразному механизму наползания ее на твёрдую поверхность. Имея это ввиду, легко понять, что, если капля находится на поверхности твёрдого тела, то полное изменение свободной энергии системы выразится как [25]

$$\delta F = \int_s \left[ \alpha_{LV} \left( \frac{1}{R_1(A)} + \frac{1}{R_2(A)} \right) + \rho g w \right] ds \cdot \delta n + \int_l \sum_I \alpha_{IJ} \delta t \cdot dl = 0, \tag{2}$$

где  $\delta n$  – нормальная составляющая перемещения элемента поверхности раздела жидкость/пар  $ds$ ,  $dl$  – элемент длины периметра смачивания,  $\delta t$  – сдвиг этого элемента вдоль поверхности твёрдого тела (по нормали к элементу периметра),  $\alpha_{IJ}$  – удельная свободная поверхностная энергия отдельных частей поверхности жидкости  $I$ , контактирующих с фазами  $J$  (кристалл/пар  $SV$ ), жидкость/пар  $LV$  и кристалл/жидкость  $SL$ ).

Применительно к капле катализатора на вершине ННК первое слагаемое в (2) отражает изменение свободной энергии трёхфазной системы при вариациях формы капли, а второе слагаемое представляет собой изменение свободной энергии системы при возможных перемещениях капли по протяжённой горизонтальной поверхности кристалла.

Учитывая независимость изменений  $ds$  и  $dl$ , для равенства нулю  $\delta F$  необходимо равенство нулю обоих подинтегральных выражений в (2)

$$\alpha_{LV} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \rho g w = 0, \quad (3)$$

$$\alpha_{SV} - \alpha_{SL} - \alpha_{LV} \cos \theta = 0. \quad (4)$$

Уравнение (3) описывает влияние кривизны поверхности и силы тяжести на равновесную форму жидкости. Здесь условие полного равновесия (2) не выполняется. Для наноразмерных жидкофазных капель  $M$ -катализатора влиянием силы тяжести можно пренебречь ( $\rho g w = 0$ ). Тогда (3) первым слагаемым будет отражать только влияние кривизны поверхности (дисперсности) жидкости малого объёма на внутреннее давление. Первое слагаемое в (3) должно быть справедливо, когда, например, равновесная капля катализатора находится на вершине цилиндрического или призматического ННК с вертикальными стенками. В отсутствие силы тяжести и при постоянном объёме капли жидкости ( $V = \text{const}$ ), уравнение (3) можно записать в виде  $\sum \alpha_{ij} S_{ij} = \min$  (принцип Гиббса-Кюри), где  $S_{ij}$  — площадь отдельных частей поверхности жидкости, находящихся в контакте с другими фазами, а суммирование проводится по всей поверхности капли.

Выражение (4) характеризует равновесие капли на периметре смачивания, описываемое уравнением Юнга. Это выражение справедливо при нахождении капли на протяжённой плоской поверхности твёрдого тела (подложке). Здесь условие полного равновесия (2) также не выполняется, так как  $ds$  зависит от  $\delta t$ , и,

следовательно, первое слагаемое зависит от удельной свободной поверхностной энергии границы кристалл/пар  $\alpha_{SV}$ , увеличивающей периметр смачивания. В этом случае свободная поверхностная энергия Гиббса  $\sum \alpha_{ij} S_{ij} \neq \min$ .

### 3.2. РАВНОВЕСИЕ КАПЛИ НА ВЕРШИНЕ ННК С СИНГУЛЯРНОЙ ПОПЕРЕЧНОЙ ГРАНЬЮ

Рассмотрим теперь точку  $A$  на линии раздела трёх фаз, примыкающей к поперечной сингулярной грани  $\{111\}$  фронта кристаллизации ННК (Рис. 4а,б). В этом случае капля катализатора не будет смачивать боковую поверхность кристалла. Кристаллизация на грани  $\{111\}$  происходит путем зарождения и разрастания в тангенциальном направлении ступеней моноатомной высоты  $h$ . Пусть ступени генерируются или поглощаются ТЛ таким образом, что формирующаяся боковая поверхность ННК в точке  $A$  наклонена к горизонтали, т.е. к сингулярной грани  $\{111\}$ , под углом  $\gamma$  (Рис. 4а).

Тогда при вариации капли на высоту монокристаллического слоя  $h$  кристалл удлиняется на  $l_s = \frac{h}{\sin \gamma}$ , грань  $\{111\}$  фронта кристаллизации укорачивается на  $l_{SL} = l_s \cos \gamma$ , а поверхность капли сокращается на  $l_L = l_s \cos(\beta - \gamma)$ . Изменение свободной энергии  $F_S$ , связанное с изменением площадей трёх смежных поверхностей при смещении ТЛ из точки  $A$  в точку  $B$ , составит [26]

$$F_S = 2\pi r (\alpha_S l_S - \alpha_{SL} l_{SL} - \alpha_L l_L), \quad (5)$$

или на единицу длины ТЛ

$$F_S = \frac{h}{\sin \gamma} [\alpha_S - \alpha_{SL} \cos \gamma - \alpha_L \cos(\beta - \gamma)]. \quad (6)$$

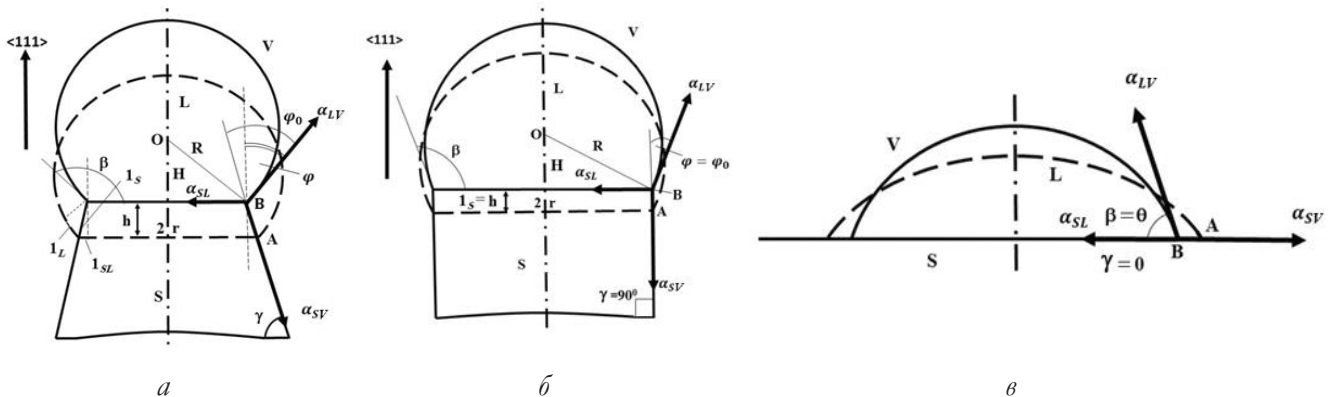


Рис. 4. Схема соприкосновения трёх фаз на вершине конусного ( $0 < \gamma < 90^\circ$ ) (а), цилиндрического ( $\gamma = 90^\circ$ ) (б) ННК и на подложке ( $\gamma = 0$ ) (в).

В выражении (5) через  $2\pi r_l$  ( $l$  с индексами  $S, L, SL$ ) обозначено приращение площадей границ раздела фаз кристалл/пар  $S$ , жидкость/пар  $L$  и кристалл/жидкость  $SL$ , соответственно. Знак "-" перед вторым и третьим слагаемыми в (6) означает, что при смещении ТЛ из точки  $A$  в точку  $B$  соответствующая поверхность уменьшается.

Далее для упрощения в выражении (6) обозначим  $\alpha = F_s/b$ . Тогда изменение удельной свободной поверхностной энергии  $\Delta\alpha$  трёхфазной системы при поглощении ступени (в расчете на единицу длины ТРЛ и на одну поглощенную ступень высотой  $b$ ) запишем как

$$\Delta\alpha = \alpha - \alpha_{SL}. \quad (7)$$

Оно складывается из члена  $-\alpha_{SL}$  (исчезновение ступени) и члена  $\alpha$ , связанного с изменением площадей всех трёх смежных поверхностей [26]. Если  $\Delta\alpha < 0$ , то монокристаллические ступени могут поглощаться (генерироваться) линией раздела трёх фаз, образуя боковую поверхность ННК под углом  $\gamma$ .

Это возможно, если  $\varphi_0 < \theta$ , где  $\varphi_0$  - угол наклона сегментной поверхности капли к направлению смещения линии раздела трёх фаз. Тогда капля будет смещаться под углом вверх, соскальзывая по ступени образующегося кристаллического слоя, уменьшая площадь его смачивания. Периметр смачивания капли будет уменьшаться. При таком смещении капли изменяется расположение всех трёх смежных поверхностей вблизи ТЛ, следствием чего является возрастание угла наклона сегментной поверхности капли катализатора в точке  $A$  на периметре смачивания к оси роста ННК  $\varphi$ , а, соответственно, и  $\varphi_0$  до равновесного значения  $\theta$ .

Для выполнения условия  $\Delta\alpha < 0$  угол сужения (расширения) ННК  $\gamma$  должен отвечать минимальной свободной энергии трёхфазной системы после поглощения монослоя высотой  $b$ , т.е. соответствовать минимальному значению  $\alpha$ . Минимальное значение  $\alpha = \alpha_{min}$  достигается, когда при всех возможных вариациях формы поверхности жидкости (при сохранении ее объёма) свободная энергия  $F_s$  остается постоянной величиной (минимальной для устойчивого равновесия), т.е. при  $dF_s/d\gamma = 0$ .

Дифференцируя (6) по углу  $\gamma$  и приравнивая нулю производную, получим условие, при котором достигается минимум  $F_s(\gamma)$

$$\alpha_{LV} \cos \beta + \alpha_{SL} = \alpha_{SV} \cos \gamma. \quad (8)$$

Выражение (8) представляет собой механическое равновесие сил, соответствующих свободным поверхностным энергиям трёх фаз в точке  $A$  на периметре смачивания. Уравнение (8) получено при допущении, что не учитывается анизотропия свободной поверхностной энергии боковых  $i$ -граней ННК  $\left( \sum_i \frac{\partial \alpha_s^i}{\partial \gamma} = 0 \right)$ , пренебрегается вклад линейного натяжения, и объём капли катализатора  $V_L$  в процессе роста ННК сохраняется постоянным ( $dV_L = 0$ ). Последнее означает, что должно выполняться требование абсолютной жёсткости твёрдого тела и нерастворимости его в жидкости. Условие постоянства объёма жидкой капли катализатора и нерастворимости в ней кристаллизующего материала можно допустить, если рассматривать стационарный процесс роста ННК при  $T = const$  в отсутствие химического уноса и физического испарения материала жидкой фазы, а также не учитывать потерю металла из-за растворения в твёрдом теле и поверхностной диффузии.

Из выражения (8) следует, что в каждый момент времени роста ННК с поперечной сингулярной гранью существуют единственные значения углов  $\gamma$  и  $\beta$ , т.е. фактически реализуется такой угол сужения (расширения) кристалла  $\gamma$  и такой контактный угол капли  $\beta$ , которые отвечают минимальному приращению свободной энергии трёхфазной системы после поглощения монослоя высотой  $b$

$$\gamma = \arccos \left( \frac{\alpha_{LV} \cos \beta + \alpha_{SL}}{\alpha_{SV}} \right). \quad (9)$$

Таким образом, для постоянных значений удельной свободной энергии границ раздела фаз  $\alpha_{SV}$ ,  $\alpha_{LV}$  и  $\alpha_{SL}$  и при выполнении вышеперечисленных требований угол контакта  $\gamma$  связан нелинейной зависимостью с углом  $\beta$  (Таблица 1). Направление смещения ТЛ

**Таблица 1**  
Расчётные значения угла  $\gamma$  в зависимости от угла  $\beta$  для системы Au-Si для  $\alpha_{SV} \{111\} = 1.23$  Дж/м<sup>2</sup> и  $\alpha_{LV} = 0.91$  Дж/м<sup>2</sup>

$\beta$ , degree	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180
$\theta$ , degree	-	-	0	32	45	54	61	66	68	69

относительно поверхности капли в точке  $A$  на линии раздела трёх фаз, примыкающей к поперечной сингулярной грани  $\{111\}$  фронта кристаллизации, будет определяться углом  $\varphi_0 = \beta - \gamma$ , который мы назовём углом роста (кристаллизации) ННК, какой, в свою очередь, можно найти из выражения

$$\varphi_0 = \beta - \arccos\left(\frac{\alpha_{LV} \cos \beta + \alpha_{SL}}{\alpha_{SV}}\right). \quad (10)$$

Необходимо сказать, что угол роста  $\varphi_0$  (10) не следует путать с углом смачивания  $\theta$ . Угол смачивания характеризует частное равновесие относительно движения жидкости по твёрдому телу и, в отличие от  $\varphi_0$ , непосредственно не связан с процессом роста кристалла.

С возрастанием величины угла  $\beta$  в интервале  $0 \leq \beta \leq 180^\circ$ , возрастает и угол  $\gamma$ . При  $\gamma = 0$  в соответствии с (8) и (9) получаем условие равновесия капли, лежащей на горизонтальной протяжённой поверхности (Рис. 4б)

$$\alpha_{LV} \cos \beta + \alpha_{SL} = \alpha_{SV}, \quad (11)$$

т.е. известное уравнение Юнга для механического равновесия капли на плоской поверхности (при  $\beta = \theta$ ). Смещение ТЛ из положения равновесия здесь может осуществляться только под углом  $\theta$  по горизонтали вдоль протяжённой твердой поверхности.

При  $\gamma = 90^\circ$  из (8) следует условие роста цилиндрических ННК постоянного диаметра (см. выражение (2) при  $g = 0$  и  $V_L = \text{const}$ ) [6]

$$\alpha_{SL} = -\alpha_{LV} \cos \beta = \alpha_{LV} \sin \varphi. \quad (12)$$

Выражение (12) отражает равновесную форму капли катализатора на вершине растущего ННК в состоянии безразличного равновесия на периметре смачивания. За счет растворения кристаллизуемого вещества или его выделения из жидкого раствора капли  $M$ -катализатора на вершине ННК периметр смачивания капли не фиксирован, и последняя может принимать равновесную форму.

Из (12) следует, что в условиях безразличного равновесия на периметре смачивания на округлом контуре в точке контакта с торцевой гранью ННК  $A$  капля должна образовывать фиксированный равновесный угол  $\beta = \text{const}$  (или  $\varphi = \text{const}$ ) с поверхностью кристалла. Следовательно, чем

больше радиус капли  $R$ , тем больше должен быть радиус  $r$  ННК:

$$\frac{r}{R} = \sqrt{1 - \left(\frac{\alpha_{SL}}{\alpha_L}\right)^2} = \sqrt{1 - \sin^2 \varphi} = \sqrt{1 - \cos^2 \beta}. \quad (13)$$

Таким образом, равновесная форма капли на вершине ННК является результатом стремления ее свободной поверхностной энергии к минимуму и непосредственно связана с ее жидкофазным агрегатным состоянием. Здесь форма капли достигает устойчивого равновесия, что обеспечивает самостабилизацию размеров и формы поперечного сечения ННК в процессе роста.

Согласно уравнению (13), условием минимума свободной поверхностной энергии равновесной капли на вершине ННК является пропорциональность удельной свободной поверхностной энергии участков границ раздела фаз жидкость/пар и жидкость/кристалл их расстояниям до центра капли. Чем больше свободная энергия участка межфазной границы, тем дальше он находится от центра капли и тем меньшую поверхность он имеет.

Если трёхфазная система из-за кинетических ограничений не может достигнуть или сохранить единственные значения равновесных углов  $\gamma$  и  $\beta$ , определяемых выражением (9), то для обеспечения безразличного равновесия капли на вершине ННК контактный угол  $\beta$  должен удовлетворять следующим условиям

$$\begin{cases} \alpha_{LV} \cos \beta \leq \alpha_{LV} \cos \theta \\ \alpha_{LV} \cos(\beta - \delta) \geq \alpha_{LV} \cos \theta' \end{cases}. \quad (14)$$

Переходя от косинусов, непосредственно, к углам, имеем

$$\theta \leq \beta \leq \theta' + \gamma \quad \text{при } \gamma > 0 \quad (15)$$

или

$$\theta - \gamma \leq \beta - \gamma \leq \theta' \quad \text{при } \gamma < 90^\circ. \quad (16)$$

Аналогично, при  $\gamma = 90^\circ$  и  $\beta - 90^\circ = \varphi$  имеем

$$\theta - 90^\circ \leq \varphi \leq \theta' \quad (17)$$

или

$$\theta \leq \varphi + 90^\circ. \quad (18)$$

Первое нестрогое неравенство в (14) определяет граничное условие, при котором капля не может скользить вдоль поперечной



сингулярной грани, увеличивая периметр смачивания и уменьшая угол контакта. Второе неравенство (14) задает условие, при котором капля не может опускаться на боковую поверхность ННК. Таким образом, для равновесного положения капли при  $\theta < 90^\circ$  и  $\gamma > 0$  угол контакта  $\beta$  должен находиться в интервале от  $\theta$  до  $\theta' + \gamma$ . Следовательно, на сингулярной протяжённой подложке, когда  $\gamma = 0$ , равновесный угол  $\beta$  фиксирован:  $\beta = \theta$  или  $\beta = \theta'$ , в зависимости от ориентации. В пределах указанного в неравенствах (14)-(18) диапазона изменения угла  $\beta$  капля может сохранять безразличное равновесие на периметре смачивания. Данная комбинация фаз на практике дает непрерывный диапазон значений краевого угла. Теоретически, в соответствии с гистерезисом краевого угла максимальный угол смачивания  $\beta = \beta_A$  ( $\beta_A = \theta' + \gamma$ ) называется углом натекания, а минимальный угол смачивания  $\beta = \beta_R$  – углом оттеkania. Например, для данных Таблицы 1  $\theta = 35^\circ$  и  $\beta_A = 125^\circ$ . Далее поясним возникновение гистерезиса смачивания капли на вершине ННК.

Пусть капля жидкого катализатора самопроизвольно растекается по кристаллической поверхности, представляющей собой вершинную грань ННК  $\{111\}$ , в направлении  $x$  (Рис. 5). Свободная

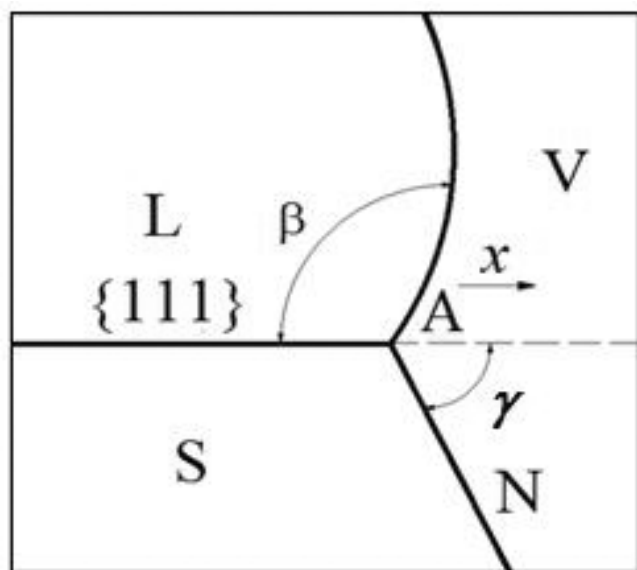


Рис. 5. Остановка контура растекающейся капли у концентрического излома AN (ребра) на торцевой грани  $\{111\}$  ННК.

поверхностная энергия трёхфазной системы  $F_s$  в этом процессе должна уменьшаться:  $dF_s/dx < 0$ . При этом непрерывно будет уменьшаться и контактный угол капли  $\beta = f(x)$  ( $d\beta/dx < 0$ ). Для гладкой грани  $\{111\}$  это условие выполняется на всем пути.

Пусть теперь на поверхности гладкой грани имеется концентрический излом (ребро) в виде окружности. Угол наклона внешней грани излома к горизонту может быть произвольный, но в случае роста ННК постоянного диаметра он составляет  $90^\circ$ . При наличии излома на периферии торцевой грани  $\{111\}$  для растекания капли ситуация осложняется, так как при затекании жидкости за излом площадь её поверхности увеличивается сильнее, чем при перемещении ТЛ по гладкой поверхности вдоль направления  $x$  (пунктирная линия на Рис. 5). Сила поверхностного натяжения действует по отношению к новому направлению растекания AN под углом  $(\beta - \gamma)$ . Сопротивление излома может быть преодолено каплей лишь при условии, что угол, образованный поверхностью жидкости и внешней поверхностью излома (боковой поверхностью ННК)  $(\beta - \gamma)$ , больше краевого угла  $\theta$  между поверхностью капли жидкости и гладкой твёрдой поверхностью. Используя уравнение (12), можно найти условие перетекания:  $\beta > (\theta' + \gamma)$ . При  $\beta < (\theta' + \gamma)$  излом на вершине ННК представляет непреодолимый барьер, перейти который ТЛ может только при внешних воздействиях (например, при вибрациях) или при достаточно сильных флуктуациях энергии вблизи ТЛ. Отсюда краевой угол натекания на боковую поверхность ННК:  $\beta_A = \theta' + \gamma$ .

В условиях, когда  $\beta > (\theta' + \gamma)$ , капля опускается на боковые стенки ННК. Опустившийся при этом периметр смачивания обеспечивает возможность роста расширяющегося к вершине кристалла. В результате роста расширяющегося кристалла угол смачивания боковой поверхности уменьшится и, в пределе, достигнет угла оттеkania на боковой грани  $\beta_R = \theta - \gamma$ . Вследствие этого ТЛ неизбежно должна подняться на ребро (излом) кристалла. При  $\gamma = 90^\circ$  это ребро представляет собой

линию пересечения поперечной сингулярной грани ННК с совокупностью граней кристаллографического пояса, имеющих оси, параллельные оси ННК.

Однако, если краевой угол  $\theta'$  капли катализатора, насыщенного кристаллизующим веществом, превышает  $90^\circ$ , то при  $\gamma = 90^\circ$  капля не имеет возможности опуститься на боковую поверхность ННК, поскольку в этом случае  $\beta = \beta_A > 180^\circ$ . Это означает отсутствие контакта капли катализатора с кристаллом.

Таким образом, концентрический излом на вершине ННК должен повышать наблюдаемый угол смачивания (при натекании), что и отмечается в опыте. Налицо на вершине ННК проявляется гистерезис краевого угла или гистерезис смачиваемости.

Необходимо сказать, что возникновение в процессе роста ННК значительных температурных градиентов, существенных колебаний потоков кристаллизующих веществ, концентрационных возмущений может вывести каплю на вершине ННК из состояния безразличного равновесия (14) и привести к необратимым последствиям (фрагментации капли и ветвлению ННК, сползанию капли по боковой поверхности кристалла, изгибам и изменению пространственного направления роста, резким скачкам диаметра и др. (Рис. 3)).

### 3.3. РАВНОВЕСИЕ КАПЛИ НА ВЕРШИНЕ ННК С ИСКРИВЛЁННОЙ ТОРЦЕВОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Равновесие на периметре смачивания капли катализатора можно получить при выращивании ННК с искривлённой вблизи ТЛ торцевой поверхностью (Рис. 2). Если для ННК с искривлённой торцевой поверхностью записать составляющие проекций векторов сил, соответствующих свободной поверхностной энергии границ раздела фаз  $\alpha_{SV}$ ,  $\alpha_{LV}$  и  $\alpha_{SL}$  в точке А на ТЛ на направление продолжения существующей боковой поверхности ННК, а также на перпендикулярное ему направление, в виде системы уравнений и выразить угол  $\varphi_0$  в явном виде, то получим выражение

$$\varphi_0 = \arccos \left( \frac{\alpha_{SV}^2 + \alpha_{LV}^2 - \alpha_{SL}^2}{2\alpha_{SV}\alpha_{LV}} \right). \quad (19)$$

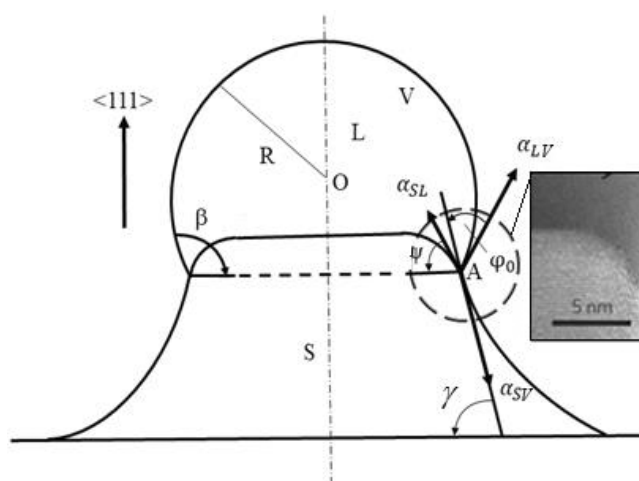


Рис. 6. Схема роста ННК с искривлённой торцевой поверхностью. На врезке ПЭМ-изображение искривлённого вблизи ТЛ участка ННК Si.

Выражение (15) характеризует угол роста (кристаллизации) ННК  $\varphi_0$  в условиях полного равновесия сил на периметре смачивания (Рис. 6). Данное состояние устойчивого равновесия можно реализовать лишь при хорошей смачиваемости кристаллической поверхности каплей катализатора ( $\theta < 90^\circ$ ).

Для значений системы Au-Si  $\alpha_{SV}\{110\} = 1.50 \text{ Дж/м}^2$ ,  $\alpha_{LV} = 0.91 \text{ Дж/м}^2$  и  $\alpha_{SL} = 0.75 \text{ Дж/м}^2$  [4, 9] из выражения (15) получаем значение угла роста (кристаллизации) ННК  $\varphi_0 = 23.5^\circ$ .

### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дано физическое обоснование условий смачиваемости кристаллической поверхности ограниченной площади каталитической жидкостью малого объема на торце растущего нитевидного нанокристалла, характеризуемой углом контакта  $\beta$ , что способствует фундаментальному пониманию природы краевого угла капель катализатора на вершине ННК.

Показано, что в условиях стационарного роста ННК с поперечной сингулярной гранью существуют единственные значения углов  $\beta$  и  $\gamma$ , которые отвечают минимальному приращению свободной энергии трёхфазной системы  $\alpha_{LV}\cos\beta + \alpha_{SL} = \alpha_{SV}\cos\gamma$  и определяют устойчивость капли катализатора на вершине ННК.

Показано, что за счет растворения кристаллизующего вещества или его выделения из жидкого раствора капля катализатора может принимать равновесную форму на вершине

ННК с углом  $\beta$ , который не удовлетворяет условию краевого угла  $\theta$  в уравнении Юнга.

Определены ограничения, накладываемые на величину угла  $\beta$  устойчивой капли катализатора при росте ННК. Показано, что концентрический излом (ребро) на вершине ННК должен повышать наблюдаемый угол смачивания  $\theta$ . Поэтому в условиях безразличного равновесия на периметре смачивания капля катализатора будет принимать равновесную форму на вершине ННК, если гистерезисный угол  $\beta$  находится в диапазоне  $\theta < \beta \leq \theta' + \gamma$  или  $\theta - \gamma < \beta \leq \theta'$  при  $\gamma > 0$ . За пределами этого диапазона равновесие нарушается, и капля смещается по торцевой грани или боковой поверхности кристалла до положения, где справедливо уравнение Юнга. Для роста ННК полупроводников в форме прямого цилиндра  $\gamma = 90^\circ$  и поэтому всегда  $\beta > 90^\circ$  и  $\varphi > 0^\circ$ .

Показано, что полное термодинамическое равновесие на периметре смачивания капли катализатора может достигаться при выращивании ННК с искривлённой вблизи ТЛ торцевой поверхностью. Направление смещения трёхфазной линии относительно поверхности капли определяется углом роста  $\varphi_0$ : для роста ННК с поперечной гранью  $\varphi_0 = \beta - \gamma$ ; для роста ННК с искривлённой вблизи трёхфазной линии торцевой поверхностью  $\varphi_0 = \arccos((\alpha_{SV}^2 + \alpha_{LV}^2 - \alpha_{SL}^2) / 2\alpha_{SV}\alpha_{LV})$ .

Полученные результаты способствует фундаментальному пониманию природы краевого угла капель катализатора на вершине ННК и расширяют наши представления о смачивании твердых тел жидкостью. Они могут быть использованы как для процессов синтеза ННК, открывая пути управления устойчивым равновесием капли катализатора, так и для широкого класса других физических явлений, в которых осуществляется контакт жидкого металла или сплава с поверхностью более тугоплавкого материала: сварка и пайка контактных выводов микросхем, процессы спекания в порошковой металлургии, пропитка пористого каркаса жидкой металлической связкой при создании керамических материалов, выращивание кристаллов методами Вернейля и зонной перекристаллизацией и других.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Pissard S, Weperen I, Car D, Verheijen M, Immink G, Kammlhuber J, Cornelissen LJ, Szombati DB, Geresdi A, Frolov SM, Kouwenhoven LP, Bakkers E. Formation and electronic properties of InSb nanocrosses. *Nat. Nanotechnology*, 2013, 8(11):859-864.
2. Kammlhuber J, Cassidy MC, Pei F, Nowak MP, Vuik A, Gül Ö, Car D, Plissard SR, Bakkers EP, Wimmer M, Kouwenhove LP. Conductance trough a helical state in an Indium antimonide nanowire. *Nat. Nanotechnology*, 2017, 8(1):478-484.
3. Wagner RS, Ellis WC. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.*, 1964, 4(5):89-95.
4. Givargizov EI. Fundamental aspects of VLS growth. *J. Cryst. Growth*, 1975, 31:20-30.
5. Güniat L, Caroff P, Fontcuberta i Morral A. Vapor Phase Growth of Semiconductor Nanowires: Key Developments and Open Questions. *Chem. Rev.*, 2019, 119(15):8958-8971.
6. Yuan X, Caroff P, Wong-Leung J, Fu L, Tan H H, Jagadish C. Tunable Polarity in a III-V Nanowire by Droplet Wetting and Surface Energy Engineering. *Adv. Mater.*, 2015, 27(40):6096–6199.
7. Tornberg M, Dick KA, Lehmann S. Thermodynamic Stability of Gold Assisted InAs Nanowire growth. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121:21678-21684.
8. Jacobsson D, Panciera F, Tersoff J, Reuter MC, Lehmann S, Hofmann S, Dick KA, Ross FM. Interface dynamics and crystal phase switching in GaAs nanowires. *Nature*, 2016, 531: 317-339.
9. Nebol'sin VA, Shchetinin AA. Role of Surface Energy in the Vapor–Liquid–Solid Growth of Silicon. *Inorg. Mater.*, 2003, 39(9):1050–1055.
10. Dubrovskii VG. Development of Growth Theory for VLS NWs: Contact Angle, Facets, Crystal Phase. *Cryst. Growth Des.*, 2017, 17(5):2544-2548.
11. Ghisalberti L, Potts H, Friedl M, Zamani M, Güniat L, Tütüncüoğlu G, Carter WC, Fontcuberta i Morral A. Questioning liquid droplet stability on nanowire tips: from theory to experiment. *Nanotechnology*, 2019, 30:285604-285613.

12. Nebol'sin V, Levchenko EV, Swaikat N, Yuryev V. About a fundamental uncertainty of the contact angle of the catalyst drop on the top of the nanowire. *J. Appl. Phys.*, 2021, 129:164302-164314.
13. McIntyre PC., Fontcuberta i Morral A. Semiconductor nanowires: to grow or not to grow? *Mater. Today Nano*, 2020, 9:100058-100065.
14. Krogstrup P, Curiotto S, Johnson E, Aagesen M, Nygård J, Chatain D. Impact of the Liquid Phase Shape on the Structure of III-V Nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 106:125505.
15. Fang G, Amirfazli A. Understanding the Edge Effect in Wetting: A Thermodynamic Approach. *Langmuir*, 2012, 28:9421-9430.
16. Young T. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, 1805, 95:65-87.
17. O'Dowd BJ, O'Dowd BJ, Wojtowicz T, Rouvimov S, Liu X, Pimpinella R, Kolkovsky V, Wojciechowski T, Zgirski M, Dobrowolska M, Shvets IV, Furdyna J. Effect of catalyst diameter on vapour-liquid-solid growth of GaAs nanowires. *J. Appl. Phys.*, 2014, 116:063509.
18. Schmidt V, Wittemann JV, Senz S, Gösele U. Silicon Nanowires: A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties. *Adv. Mater.*, 2009, 21(25-26):2681-2702.
19. Jacobsson D, Panciera F, Tersoff J, Reuter MC, Lehmann S, Hofmann S, Dick KA, Ross FM. Interface dynamics and crystal phase switching in GaAs nanowires. *Nature*, 2016, 531:317-339.
20. Kolíbal M, Vystavěl T, Varga P, Šikola T. Real-Time Observation of Collector Droplet Oscillations during Growth of Straight Nanowires. *Nano Lett.*, 2014, 14:1756.
21. Panciera F, Baraissov Z, Patriarche G, Dubrovskii VG, Glas F, Travers L, Mirsaidov U, Harmand J-C. Phase selection in self-catalysed GaAs nanowires. *Nano Lett*, 2020, 20(3):1669-1675.
22. Wen C-Y, Tersoff J, Hillerich K, Reuter MC, Park JH. Periodically Changing Morphology of the Growth Interface in Si, Ge, and GaP Nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107:025503-025507.
23. Nebol'sin VA, Suyatin DB, Dunaev AI, Shmakova SS, Zavalishin MA, Ivannikova EV. Contribution of the Free Energy of the Three Phase Line of Contact to the Thermodynamic Equilibrium Conditions of a Metal Solvent Droplet in Si and Ge Whisker Growth. *Inorg. Mater.*, 2015, 51(3):191-196.
24. Ландау АД, Лифшиц ЕМ. *Механика сплошных сред*. М., Гостехтеориздат, 1953, 737 с.
25. Гиббс Д.В. *Термодинамические работы*. М.-Л., ГИТЛ, 1950, 492 с.
26. Nebol'sin VA, Dunaev AI, Tatarenkov AF, Shmakova SS. Scenarios of Stable VLS Nanowire Growth. *J. Cryst. Growth*, 2016, 450:207-214.

**Небольсин Валерий Александрович**

*д.т.н., доцент*

Воронежский государственный технический университет

84, ул. 20-летия Октября, Воронеж 394006, Россия  
vcsmao13@mail.ru

**Юрьев Владимир Александрович**

*к.ф.-м.н., доцент*

Воронежский государственный технический университет

84, ул. 20-летия Октября, Воронеж 394006, Россия  
yuryevva@gmail.com

**Свайкат Нада**

*инженер*

Воронежский государственный технический университет

84, ул. 20-летия Октября, Воронеж 394006, Россия  
nada.s84@mail.ru

**Корнеева Валерия Владислаавовна**

*к.ф.-м.н., доцент*

Воронежский государственный технический университет

84, ул. 20-летия Октября, Воронеж 394006, Россия  
vkorneeva@vgasu.vrn.ru

**Васнин Евгений Николаевич**

*инженер*

Опытно-конструкторское бюро моторостроения  
22, ул. Ворошилова, Воронеж 394055, Россия  
vasnin11@gmail.com.