

УДК 539.22:548.5

КИНЕТИКА РОСТА КРИСТАЛЛОВ И ТЕРМОДИНАМИКА НАНОЧАСТИЦ: МЕЖДУ ФИЗИКОЙ И ХИМИЕЙ

© 2006 г.

В.М. Кошкин^{*}, А.Я. Дульфан^{*}, В.Л. Чергинец^{**}

^{*}Национальный Технический Университет «Харьковский
Политехнический Институт», 21 Фрунзе ул., 61002 Харьков, Украина

^{**}Институт Монокристаллов Национальной Академии Наук Украины, 60
Ленина пр., 61001 Харьков, Украина

Моделирование кинетики роста и растворения кристаллов показало, что если неоднородности рельефа поверхности меньше десятка параметров решетки, то при кристаллизации укладка атомов на холмах плотная, а во впадинах возникают микрокаверны. Интерпретирован ряд физических и химических явлений на поверхности. Сопоставлены кинетические и термодинамические оценки критических размеров частиц.

1. Введение: наночастицы и поверхность кристаллов

Наночастицы становятся важным объектом не только в электронике, но и в технике лазерных материалов [1,2]. Малые размеры частиц определяют особые энергетические спектры квазичастиц: размерное квантование, отсутствие классических фононов. Как физика, так и технологии все ближе подходят к тому рубежу, когда размеры макроскопических частиц становятся настолько малыми, что поверхностная энергия оказывается соизмеримой с

объемной. Это коренным образом меняет термодинамические соотношения, например, приводит к гигантскому увеличению равновесной растворимости примесей в наночастицах по сравнению с растворимостью в массивных кристаллах [3]. Такие же проблемы возникают и в задачах, связанных с ростом кристаллов при массовой кристаллизации и при разрастании монокристаллов на затравках. Действительно, спонтанный рост кристаллов из растворов (в том числе, из растворов в расплавах) определяется мерой неравновесности поверхности конденсированной фазы в той или иной среде и зависит от локальных соотношений размеров неоднородностей с критическими радиусами зародышей, способных к дальнейшему разрастанию. Знак и величина разности химических потенциалов жидкой (или газообразной) и твердой фазы, определяет и сам факт образования, и скорость роста кристалла из жидкой или паровой фазы. Уравнения Лапласа–Томсона–Оствальда (ЛТО) показывают, что вблизи уединенной частицы жидкой или твердой фазы давление пара или концентрация растворенного вещества выше, чем над плоской поверхностью (см., например, [4]), что связывают с кривизной поверхности конденсированной фазы. Как показано в [4,5], совсем не макроскопическая кривизна определяет эффекты ЛТО. Например, концентрация частиц над поверхностью маленького кубика в растворе (с точностью до численного коэффициента) совпадает с таковой над поверхностью сферы с таким же характерным размером. Именно характерные размеры частиц, а не их форма, определяют эволюцию ансамблей частиц разных размеров в газовой и жидкой среде в теории Лифшица-Слезова

(ЛС) [6]. Эффекты ЛТО определяются не формой поверхности, а соотношением объемной и поверхностной энергий. Термодинамика и кинетика роста кристаллов имеют одни и те же проблемы описания и прогнозирования.

Число атомов (или молекул, или ионов) в нанообразованиях оказывается пограничным и в отношении применимости феноменологической термодинамики, поскольку величины флуктуаций становятся соизмеримыми с величинами термодинамических потенциалов.

Задача данной работы состоит в том, чтобы исследовать кинетику процесса роста кристаллов на реальной поверхности, имеющей шероховатую (рифленую) структуру. Мы также сопоставим критические размеры конденсированных частиц в жидкой или газовой среде с точки зрения термодинамики и с точки зрения кинетики роста кристаллов.

2. Быстрая кристаллизация: фрактальный рост

Мы применили компьютерное моделирование, позволяющее изучить процессы роста на микроскопическом уровне, исследуя присоединение к поверхности растущего кристалла атомов, случайно блуждающих в жидкости. Мы исследовали плотность заполнения растущих структур и их фрактальную размерность в зависимости от амплитуды «шероховатости» исходной поверхности кристалла при быстрой кристаллизации, когда поступление новых частиц к поверхности предопределяет нормальный по отношению к поверхности тип роста кристалла. Это осуществляется в быстрых процессах

конденсации, когда миграция присоединившихся атомов вдоль поверхности характеризуется намного большим временем, чем время поступления новых частиц к поверхности из окружающей среды.

Компьютерный эксперимент состоял в следующем: система с твердой и жидкой фазами, которые представлены как двумерные решеточные полупространства с топологической размерностью $D = 2$. Оба полупространства заданы на целочисленном множестве x, y . Постоянная решетки a полагалась равной единице (одному пикселю). В кристаллической фазе это соответствует реальной постоянной решетки. Для атомов, находящихся в жидкости, «постоянная решетки» соответствует длине скачка атома в его хаотическом блуждании. Это воспроизводит алгоритмы работы [7], в которой исследована кристаллизация на плоской подложке. В данной работе, состоящей в изучении кристаллизации на неплоской поверхности, исходную границу между фазами задавали аналитически как синусоиду

$$y = A \sin(2\pi x/B) \quad (1),$$

где B - период "рифления", A – его амплитуда в единицах постоянной решетки a . Для плоской исходной поверхности $A = 0$.

Реализовалось появление атомов кристаллизующегося вещества в полупространстве жидкости. «Атом» далее обозначает элементарный «кирпичик» кристаллизующегося вещества, это могут быть и атомы, и молекулы, и ионы. В первом варианте атомы поступают из протяженного источника с бесконечной емкостью, находящегося на некоем расстоянии от

поверхности кристаллизации. Это описывает ситуацию, когда имеется градиент концентрации, например, за счет различия температур источника и стока атомов. Во втором варианте поддерживалась постоянная концентрация атомов в растворе над поверхностью, что соответствует перемешиванию пересыщенного раствора или расплава над растущим кристаллом. В этом варианте в случайных точках однородно по объему полупространства жидкости возникает атом, который далее совершает случайные блуждания до тех пор, пока не «приклеится» к разрешенной точке выросшей структуры. Появление и перемещения атомов в жидкости реализовались с помощью генератора псевдослучайных чисел. После прилипания атома к поверхности в тот же момент стартует новая частица, так что в пространстве жидкой фазы в каждый данный момент присутствует только один атом кристаллизующегося вещества, взаимодействие атомов в жидкости отсутствует, отсутствует и «зона обеднения» вблизи поверхности растущего кристалла. В жидкой фазе разрешены только перемещения атомов между соседними ячейками и только такие, в которых отсутствует компонента вектора «вниз», чтобы описать преобладание миграции атомов в направлении градиента химического потенциала. Атомы присоединяются к свободным граням уже имеющегося на поверхности атома. Это соответствует образованию связей только как результат близкодействующих сил. Миграция атомов по поверхности исключена, что соответствует условию нормального роста. Кристаллическая фаза приклеивает

атомы, поступившие из жидкой фазы навсегда: приклеившийся к поверхности атом уже не может быть удален.

В компьютерном эксперименте определялась величина $r(r)$ - плотность заполнения пространства атомами на заданном расстоянии r от исходной границы. Выясняется, что эта величина описывается с помощью рангового распределения

$$r(r) = Cr^{D-d} \quad (2),$$

Это свидетельствует о том, что образующиеся структуры являются фрактальными. В выражении (2) C - константа, D - топологическая размерность пространства, d - фрактальная размерность. Определения проведены с помощью т.н. «клеточного метода» [8].

Количество событий присоединения атомов к поверхности в наших экспериментах определялось тем, когда фрактальная размерность d образующихся структур переставала изменяться, т.е., становилась стационарной. Это обычно составляло величину порядка 10^4 событий в каждом эксперименте.

3. Фрактальные фигуры роста, захват матричного раствора и катализ

При кристаллизации на плоской поверхности заполнение зарастающего атомами пространства не является плотным. Это связано с тем, что уже выросшие фрактальные «деревца» встречают поступающие из объема атомы раньше, чем последние достигают более глубоких слоев растущего агрегата.

Фрактальная размерность такого образования практически постоянна во времени и составляет $d = 1,5$, что соответствует половинному заполнению плоского пространства (рис.1). Структура оказывается рыхлой, в отличие от послойного роста, когда образуются равновесные структуры с плотной упаковкой атомов ($d = 2$). Напомним, что такие рыхлые структуры образуются при больших пересыщениях раствора, больших скоростях наращивания кристаллов или при быстром напылении на низкотемпературные подложки.

На рисунке 2 представлена структура роста, возникающая на атомно-гладкой, но рифленой поверхности. На обоих рисунках приведены результаты, относящиеся к экспериментам с $9 \cdot 10^3$ событий. Стволы растущих «деревцев», как и в случае роста на плоской подложке (рис.1), перпендикулярны к поверхности в каждой точке. Как видно из рисунка при присоединении новых частиц в выпуклой части рифленой поверхности (с положительной кривизной) прирастающая кристаллическая масса постепенно уплотняется, что иллюстрирует также график рис.3.

Это связано с тем, что растущие деревца на выпуклой поверхности радиально расходятся, оставляя возможность для проникновения новых атомов вглубь образующейся структуры. Фрактальная размерность такой структуры изменяется в процессе роста от 1.5 до 2, что соответствует увеличению дифференциальной плотности растущего кристалла от заполнения наполовину – до единицы, т. е., до плотной упаковки атомов, такой же, как при медленном

(послойном) росте. Во впадине (с отрицательной макроскопической кривизной поверхности) рост также происходит по нормали к ее поверхности. Но на вогнутой поверхности фрактальные деревца, которые растут сначала от краев оврага (поскольку набегающие из жидкости атомы встречают, прежде всего, те части поверхности, которые находятся ближе к источнику) перекрывают доступ в глубину оврага атомам извне. Поэтому в глубине оврага остаются каверны, так что усредненная плотность оказывается намного меньше, чем при росте как на выпуклой, так и на плоской поверхности. Фрактальная размерность изменяется от 1,5 до 1. Это соответствует изменению плотности заполнения пространства от половинной (как при росте на плоской поверхности) до нулевой (в глубине оврага). Моделировали также рост на рифленной поверхности и для случая, когда поступление атомов определяется их спонтанным возникновением в объеме жидкости, что соответствует перемешиванию маточного раствора. Кинетика разрастания кристалла на холмах остается прежней.

Этот результат проясняет, как нам представляется, причины захвата маточного раствора и образования микро-каверн при достаточно быстром выращивании кристаллов. Явление определяется наличием неплоских участков границы кристалла-затравки. Рис.3 показывает, что с увеличением глубины «рифления» исходной поверхности (амплитуда рифления A), как и следовало ожидать, плотность вещества в "оврагах" на границе затравки уменьшается. Чтобы устранить возникновение каверн и захваты маточного раствора при

скоростном выращивании монокристаллов из раствора на затравках, желательно использовать в качестве таковых ювенильные сколы монокристаллов. Важно подчеркнуть, что вывод о влиянии амплитуды рифлености на процессы кристаллизации относится только к очень острым выступам – впадинам. Пологие холмы и овраги на поверхности кристалла не влияют на кинетику процесса роста и на морфологию нарастающих кристаллитов. Поэтому рекомендацию об исключении захвата матричного раствора при быстрой кристаллизации нужно уточнить: амплитуда шероховатости должна удовлетворять неравенству $a < A < B$. Вот еще одна "практическая" рекомендация. У химиков есть незыблемое эмпирическое правило: твердотельный катализатор, приготовленный "быстро" и использованный тотчас, является наиболее эффективным. Со временем он, к сожалению, "стареет", становясь все менее привлекательным для прямого использования [9].

В чем физический смысл этого алхимического правила? Эффективность кристаллического катализатора в газовых и жидких реакционных средах определяется, при прочих равных условиях, мерой развитости их поверхности, доступной для взаимодействия с компонентами реакции. При синтезе катализатора, его удельная поверхность тем больше, чем больше скорость кристаллизации, поскольку при этом осуществляется не послойный, а именно нормальный рост с образованием рыхлых структур. Развитость поверхности в быстро выросших кристаллических катализаторах велика и соответствует, как мы видели выше, заполнению пространства вблизи поверхности наполовину, в

отличие от плоской поверхности монокристалла. В процессе реакции вещество катализатора принимает участие в промежуточных стадиях: атомы катализатора на короткое время создают соединения с компонентами реакции [9], а когда освобождаются и присоединяются вновь к кристаллу, то, вероятно, находят позицию, наиболее близкую из возможных к равновесной. Поэтому представляется вероятным, что в результате акта катализа рыхлая поверхностная структура будет уплотняться, стремясь к плотной упаковке с фрактальной размерностью $d = 2$. Следует полагать, что в процессе работы "свежего" катализатора происходит его отжиг, приближение к равновесной, плотной структуре поверхностного слоя, что и приводит к уменьшению эффективности катализатора. Как реанимировать катализатор? Совсем немного понимая в тонкостях искусства катализа, рискнем порекомендовать нашим коллегам-химикам поместить постаревший катализатор в насыщенный раствор этого вещества в любом растворителе в надежде на образование рыхлых структур роста с фрактальной размерностью $d < 2$. В следующем разделе мы предложим еще одну возможность вдохнуть жизнь в стареющий катализатор.

4. Кинетика растворения кристалла и фрактальность поверхности

В описанной выше компьютерной технике мы исследовали как дорастивание кристалла, так и обратную задачу – кинетику растворения.

Элементарный акт растворения (переход атома из кристалла в раствор) связан с разрывом химической связи атома с кристаллом и образованием некой

новой связи с атомами (или молекулами) растворителя. Это акт совсем не обязательно приводит к понижению внутренней энергии системы, и энергия новой связи может быть меньшей, чем энергия разорванной: равновесная растворимость определяется не выигрышем внутренней энергии, а минимизацией свободной энергии системы в целом, включающей и вклад энтропии. Но акт перехода атома в раствор определяется энергией активации в локальной конфигурации, соответствующей наименьшей затрате энергии. В этой связи уместно предположить, что переход атома из кристалла в жидкость определяется тем, что вблизи него появляется некая конфигурация атомов жидкости, которая способствует понижению энергии активации акта перехода атома в жидкую фазу. Представляется вероятным, что акт перехода атома из кристалла в жидкость определяется появлением вблизи поверхности «вакансий» - мест, где в жидкости присутствуют разорванные связи. В нашей модели "прилипание" вакансии к кристаллу соответствует удалению атома с поверхности. При перемешивании жидкой фазы "вакансии" распределены равномерно по объему жидкости.

Вероятность приближения вакансий к выступу на поверхности кристалла пропорциональна объему всего расплава. Вероятность же подхода к дну оврага пропорциональна объему оврага. Поэтому острие (выпуклый участок) растворяется быстрее, чем поверхность внутри оврага. Как известно и плавление и травление начинаются с острия. Именно такой результат мы и получили в нашей модели. Похоже, что модель адекватна реальности.

Обратим внимание на динамику изменения фрактальной размерности плоской поверхности при растворении (или травлении) кристалла. Как в реальности, так и в компьютерном исполнении, растворение представляет собою процесс, "зеркальный" по отношению к наращиванию кристалла: просто в случае растворения к поверхности (вместо атомов при росте) подходят "вакансии", забирая атомы в раствор. Поэтому в глубину кристалла "прорастают" деревца пустот. Фрактальная размерность равна 1,5. Это значение, соответствующее заполнению пространства наполовину, сохраняется на протяжении всего процесса.

В связи с этим укажем еще на один возможный способ регенерации эффективности катализаторов, прежде всего, катализаторов – металлов. Для восстановления активности их следует подвергнуть травлению, что восстановит развитую поверхность, а кроме того, уберет химические яды, если таковые скопились на поверхности в процессе эксплуатации катализатора.

5. Нерегулярные дендриты

При затвердевании сплавов и массовой кристаллизации растворов возникают дендриты, морфология которых далека от равновесных фигур Вульфа. Чернов [10] показал, что дендриты представляют собою неравновесные диссипативные образования, рост которых определяется локальной температурой, создаваемой тепловыми эффектами кристаллизации, которые влияют, в свою очередь, на скорости диффузионных процессов вблизи поверхности кристаллизации. Нелинейная игра этих факторов предопределяет

образование периодических диссипативных структур, и фронт роста каждого дендритного отростка острый, а не плоский и не округлый. Теория [10] описывает образование дендритов с регулярным макропериодическим строением, когда скорости роста заметно выше, чем скорости локальной релаксации системы, в частности, усреднения локальной температуры при выделении энергии в процессе кристаллизации. Но существуют и дендриты с нерегулярной морфологией. Каково их происхождение?

Рассмотрим кристаллизующийся сплав или раствор, в котором уже присутствуют кристаллические частицы разного размера. Вследствие разности химических потенциалов вблизи частиц разного размера имеет место градиент концентраций, и осуществляется перенос массы от частиц меньшего размера к более крупным – в соответствии с соотношениями ЛТО и теорией ЛС [6]. Частицы, перенесенные от малых частиц, конденсируясь на более крупных, попадают на тот участок более крупного агрегата, который находится ближе всего к растворяющейся мелкой. Потоки, генерируемые малой частицей и захватываемые крупной, оказываются наибольшими на том участке поверхности крупного агрегата, который является ближайшим к малой частице. Поэтому более крупные частицы подрастают неравномерно с разных сторон. Это и приводит к появлению характерных морфологических образований – дендритов с нерегулярной структурой. Подобные явления происходят и при рекристаллизации с участием паровой фазы [11].

На рисунке 4 приведен результат компьютерного моделирования процесса образования такого дендрита. Вблизи исходного агрегата, представленного в виде сферы, располагались локальные источники разной мощности. Мощность источника атомов, конденсирующихся затем на крупном агрегате, качественно отражает как размер малой частицы, так и ее расстояние от агрегата. Вместе они определяют величину градиента концентрации в пространстве между взаимодействующими объектами.

Таково, на наш взгляд, происхождение нерегулярных дендритов при массовой кристаллизации и рекристаллизации. Это результат обмена атомами между частицами разного размера и статистики распределения расстояний между частицами.

6. О "континуальном приближении" в изучении наночастиц

В этом разделе мы попробуем сделать критический анализ данной работы и результатов термодинамического изучения частиц малого размера, в том числе и некоторых прежних результатов одного из авторов этой статьи.

Мы упомянули в начале статьи, что равновесные давления и концентрации над уединенными частицами в соотношениях ЛТО связаны совсем не с кривизной поверхностей, а с характерными размерами дисперсий [4,5]. Соотношения ЛТО представляют собой только удобное континуальное описание явлений, когда дискретной структурой можно было бы пренебречь. Когда это возможно?

Амплитуда рифления в нашем компьютерном эксперименте варьировала от $2a$ до $10a$ и была соизмерима с расстоянием B между вершинами холмов (и донцами оврагов). Это соответствует большой макроскопической кривизне (положительной или отрицательной). При $B \ll A$ (малой кривизне), в окрестности каждой данной точки поверхность практически не отличается от плоской. Действительно, в этом случае шаг в одну постоянную решетки вдоль поверхности приводит к изменению по вертикали, меньшему, чем постоянная решетки, т.е. не может осуществиться, и реальное изменение высоты происходит только тогда, когда "набегает" ровно одна постоянная решетки (если не включать в рассмотрение дислокации, конечно). Ясно, что понятие кривизны при континуальном описании поверхности имеет смысл только при характерных размерах частиц, намного превышающих межатомные расстояния в соответствующих кристаллах. Выяснилось, что результаты уже при амплитуде рифления $A = 10a$ не отличаются от результатов для плоской поверхности. И именно при таких характерных размерах зависимость термодинамических параметров от размеров частиц практически исчезает. Гладкая поверхность кристаллитов такого размера вообще не осуществляется, на самом деле, это рифленая поверхность, и амплитуда рифления порядка характерных размеров самой частицы. Эффекты ЛТО существенны при размерах дисперсий порядка двух – четырех десятков ангстрем, т.е., именно в той же области размеров, когда дискретность реальной структуры поверхности становится определяюще важной. Оценки размеров при континуальном

рассмотрении, без учета дискретной структуры, когда размеры частиц существенно влияют на их термодинамические потенциалы [3,4,5], совпадают с оценками, полученными в данной работе при микроскопическом рассмотрении кинетики разрастания и растворения кристаллов без привлечения термодинамических соотношений, но с учетом дискретности кристаллического образования. Действительно, рифления поверхности определяют кинетику растворения и роста, только когда их амплитуда соизмерима с расстоянием между холмами и впадинами, притом, что характерные размеры этих морфологических образований составляют порядка десятка межатомных расстояний.

Таким образом, исследование кинетики без привлечения феноменологических потенциалов приводит к тем же оценкам критических размеров, что и термодинамические оценки. Впрочем, условие присоединения атома к поверхности "навсегда", которое мы использовали в нашей модели, конечно, означает выгодность этого акта в отношении выигрыша внутренней энергии. Но именно внутренней энергии, а не свободной энергии системы. Энтропия системы в этих определениях не фигурирует вообще.

Термодинамика макроскопических тел описывает такие совокупности, в которых относительные флуктуации малы, величина которых согласно теореме Найквиста (см. [12]) растет с уменьшением числа атомов N в системе (как $N^{1/2}$). Для наночастиц применение феноменологической термодинамики может оказаться не адекватным физической реальности. Вот простые оценки.

Пусть частица представляет собою сферу с радиусом r (что, как мы видели, на самом деле невозможно, уже если $r < (5a \div 7a)$). Тогда в поверхностном "слое" такой частицы содержится $4\pi r^2 / a^2$ атомов (будем полагать, что объем последних есть объем ячейки a^3). В частице (вместе с атомами на поверхности) $4\pi r^3 / a^3$ атомов (при $r = 5a$ $N = 500$; при $r = 10a$ $N = 4000$). Отношение числа атомов, не выходящих на поверхность, к числу поверхностных есть

$$\varphi = (r/3a) - 1 \quad (3)$$

При $r = 7a$ $\varphi = 1,3$; при $r = 10a$ $\varphi = 2,3$. При $r = 3a$ число атомов в "объеме" совпадает с числом атомов на "поверхности". Подразделение внутренней энергии на объемную и поверхностную теряет смысл, тем более, если учесть изменение энергии связи между атомами на поверхности и со следующим слоем под поверхностью. Еще более неопределенно и само понятие энтропии в таких малых системах. Их феноменологическое описание сходно, скорее, с описанием молекул, чем с описанием макроскопических тел.

Похоже, что наноструктуры окажутся интересными не только как объекты техники, но и как объекты физики или даже философии. Сколько необходимо атомов в кристаллической структуре, чтобы феноменологическое описание, включающее энтропию, было бы адекватно реальности?

Выводы

1. С помощью разработанной компьютерной модели показано, что плотность заполнения пространства при нормальном к поверхности (быстром) росте кристалла и фрактальная размерность образующихся структур существенно отличаются при разрастании выпуклой и вогнутой поверхностей. В областях с отрицательной кривизной поверхности ("впадины") образуются каверны, а выпуклые участки зарастают более плотно, чем участки с плоской поверхностью.
2. Особенности кинетики роста и растворения кристаллов обнаруживаются при размерах поверхностных неоднородностей рельефа порядка десятка параметров решетки, что соответствует характерным размерам наночастиц и размерам критических зародышей кристаллизации. Обсуждена проблема феноменологического и микроскопического описания нанокристаллов.
3. Сформулированы некоторые прикладные рекомендации в отношении выращивания монокристаллов и регенерации твердотельных катализаторов. Предложен механизм образования и роста нерегулярных дендритов, который определяется потоками атомов от частиц малого размера к более крупным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu.V.Malyukin, A.A.Masalov, P.N.Zhmurin. // Optics Communications, 2004.V.239.P.409 – 414.
2. Kynast U., M.M.Lezhnina. // in: 2nd International Conference on Physics of Laser Crystals, Yalta, Crimea, 2005. OC 9.
3. В.М.Кошкин, В.В.Слезов. // Письма в ЖТФ, 2004. Т.30. № 9 .С. 38.
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы, М., «Химия», 1982, 399 стр.
5. V.Koshkin, Yu.Dolzhenko, Heterogenous Dispersed Systems: the New Materials Science Approach, // in Physics of Laser Crystals, eds. J.C.Krupa, N.A.Kulagin, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2003, pp. 125 – 134.
6. Лифшиц И.М., Слезов В.В. // ЖЭТФ, 1958. Т.35. № 2. С. 479-489.
7. Дульфан А.Я. // УФЖ, 1993. Т.38. №7. С.1112-1118.
8. Mandelbrot B.B. The Fractal Geometry of Nature. San Francisco: Freeman, 1982, 165p.
9. Сокольский Д.В., Друзь В.А., Введение в теорию гетерогенного катализа, М., Высшая школа, 1981,с.210.
10. Чернов.А.А. Процессы кристаллизации. Современная кристаллография: В 4т: т.3 – М.: Наука, 1980,с.7-232.
11. Кошкин В.М., Мильнер А.П., Куколь В.В. // Письма в ЖТФ, 1979. Т.5. N6. С.1431-1435.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1, М. "Наука", 1976, стр.376.

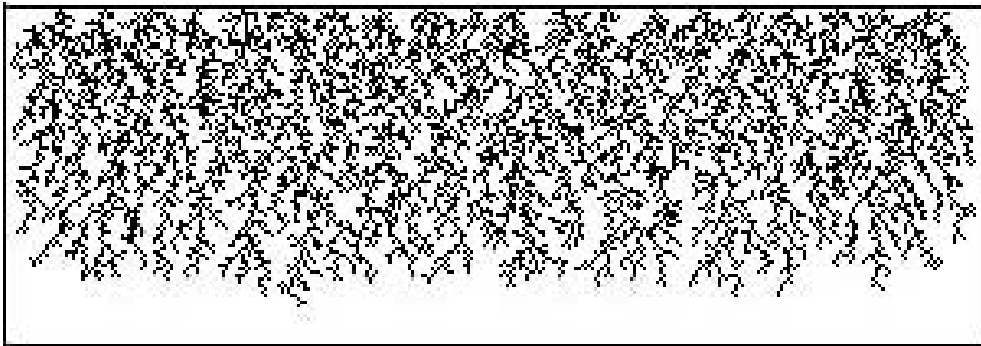


Рис.1. Структуры роста, возникающие на плоской поверхности ($9 \cdot 10^3$ событий). Черные точки – атомы.

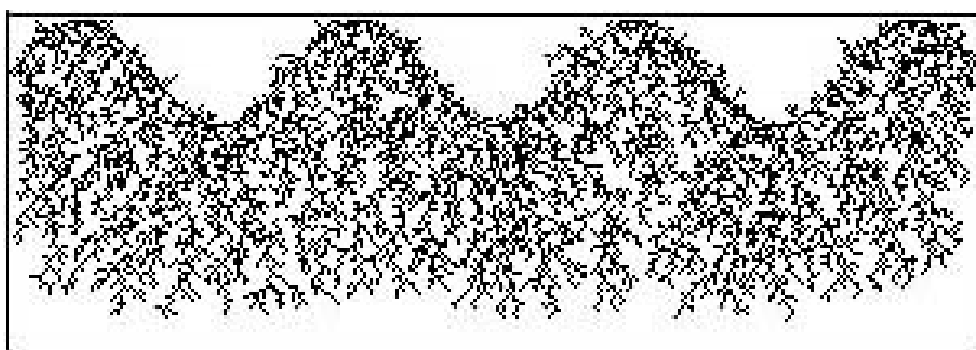


Рис.2. Структуры роста, возникающие на рифленной поверхности ($9 \cdot 10^3$ событий).

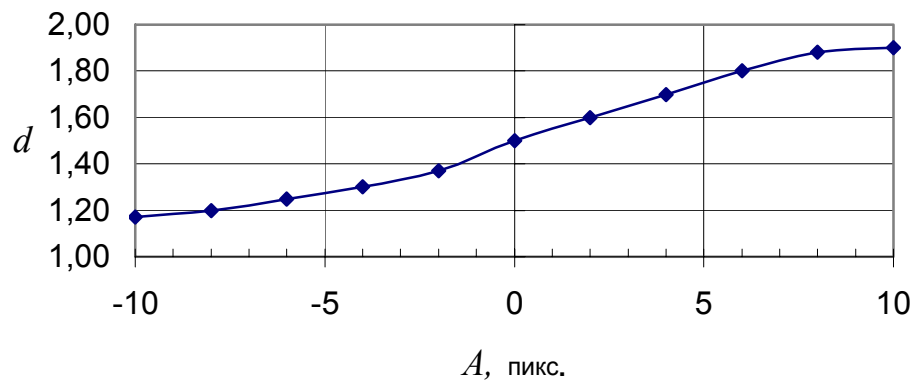


Рис.3 – Зависимость фрактальной размерности d от амплитуды рифления поверхности A .

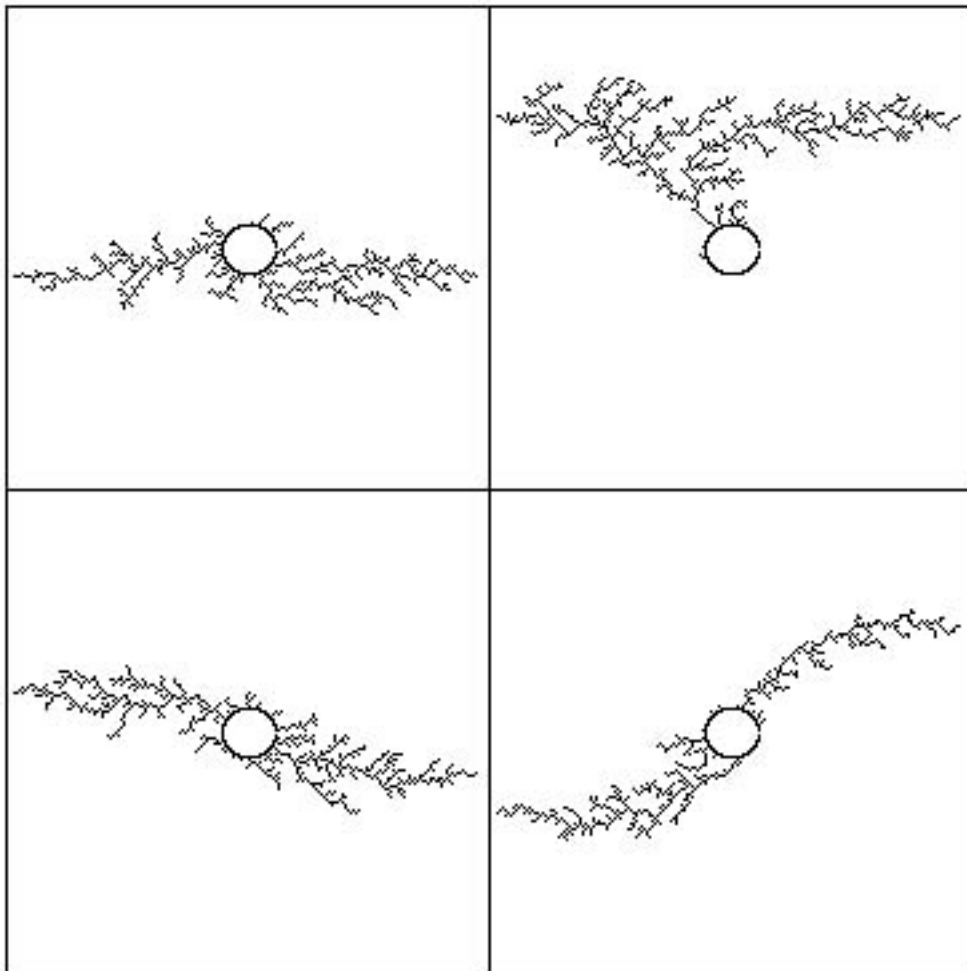


Рис.4. Варианты образования дендритов при разных мощностях и расположении источников поступления материала кристаллизации.

Кошкин Владимир Моисеевич

Национальный Технический Университет
«Харьковский Политехнический Институт», 21
Фрунзе ул., 61002 Харьков, Украина
Тел. + 38 057 707-63-27
e-mail: vkosh@online.kharkov.ua

Дульфан Анна Яковлевна

Национальный Технический Университет
«Харьковский Политехнический Институт»,
21 Фрунзе ул., 61002 Харьков, Украина
Тел. +38 050-401-28-61
e-mail: dulfan@mail.ru

Чергинец Виктор Леонидович

Институт Монокристаллов
Национальной Академии Наук Украины,
60 Ленина пр., 61001 Харьков, Украина
Тел. +38 057 341-02-18
e-mail: cherginets@isc.kharkov.com

Koshkin V.M., Dulfan A.Ya., Cherginets V.L.*

KINETICS OF CRYSTAL GROWTH AND THERMODYNAMICS OF NANOPARTICLES: BETWEEN PHYSICS AND CHEMISTRY

Computer simulation of crystals growth and solution shows, that if surface relief swings are less than tens of lattice parameters, a stacking of atoms crystallized at tops of hills is dense in contrast to ravines, where microcavities appear. Some physical and chemical surface phenomena are interpreted. Kinetic and thermodynamic estimations of critical sizes of particles are compared.

National Technical Univesity “Kharkiv Polytechnical Institute”,

21 Frunze St.,61002 Kharkiv, Ukraine

*Institute for Single Crystals, National Academy of Sciences of Ukraine,

60 Lenina Ave.,61001 Kharkiv, Ukraine