

doi:

В.М. ГОРШКОВ, В.В. КУЗЬМЕНКО

Національний технічний університет України "КПІ"
(Просп. Перемоги, 37, Київ 03056)**ВИРОЩУВАННЯ
КАТАЛІТИЧНО АКТИВНИХ НАНОСТРУКТУР**

УДК 539.22

Досліджено динаміку нашарувань, які утворюються атомами металів, що осаджені в дифузійному режимі на металеву плоску підкладку. Знайдено умови, за яких можна вирощувати періодичні структури з розвинутою морфологією. Проаналізовано можливість використання одержаних результатів під час виробництва каталізаторів: при осадженні атомів платини на золоту підкладку (що доцільно з міркувань вартості) при відповідних умовах може утворюватись система нанопірамід, обмежених гранями (111). Така структура має надвисоку каталітичну активність і є перспективною для широкого використання в хімічній промисловості.

Ключові слова: виробництво каталізаторів, наноструктури, епітаксії.

1. Вступ

Нанорозмірна морфологія, особливо у випадку поверхневого росту методом адсорбції атомів, іонів або молекул та одночасної реструктуризації поверхні, широко досліджується [1–7]. Вивчення механізмів росту структур на поверхнях, які використовуються як каталізатор, умов формування кристалографічних граней підвищеної активності (наприклад, граней з індексами Міллера (111) Pt-структур) має важливе значення, що пов'язано з великою кількістю прикладних застосувань. Нещодавно [8–10] експериментально показано, що під час поверхневого росту можуть формуватись нанокластери і наностовпчики, включаючи структури з великою часткою площі граней (111). Отримані результати ініціювали теоретичні дослідження в двох напрямках. По-перше, для задач такого класу потрібно було розробити практичні моделі розрахунку багаточастинкових систем, які максимально відповідають реальній фізичній системі, і в той самий час, їх розрахунок забезпечується доступними комп'ютерними ресурсами. По-друге, використовуючи цей інструмент, можна вирішити проблеми (i) вибору підкладок, які є найкращими для росту каталітично активних морфологічних структур, (ii) оптимізації кількості речовини, що осаджується, для отримання найбільшої активної площі, (iii) визначення головних факторів (темпе-

ратурних та концентраційних режимів), що забезпечать контрольований ріст наноструктур у нерівноважному стані без переходу в стан хаотичної динаміки.

Отже, важливо з'ясувати, як в таких умовах еволюціонує поверхня і чи можна забезпечити утворення наперед заданих (бажано однорідних) морфологій. Поставлена задача вимагає використання загального моделювання з урахуванням декількох конкурентних динамічних процесів: переносу маси, поверхневої релаксації, випаровування та осадження. В роботі не досліджуються властивості утворених структур (тобто хімія і фізика каталітичної активності) з точки зору їх подальшого використання. Основні зусилля спрямовані на визначення механізмів синтезу поверхневих структур з морфологією, сприятливою для каталізу. Об'єктом, на якому зосереджена наша увага, є структура платини (Pt) – типового каталізатора з каталітично активними гранями (111). Модель базується на загальному підході атомістичного моделювання – кінетиці частинок, атомів, іонів, або молекул (будемо називати їх атомами). Така модель нещодавно розроблена і використана в дослідженнях росту наночастинок з визначеною формою як на підкладці [1], так і в просторі [11], і в представленій роботі адаптована для росту нашарувань на поверхні типу (111).

Динаміку процесу модифікації поверхні, в значній мірі, визначає дифузія вільних атомів на

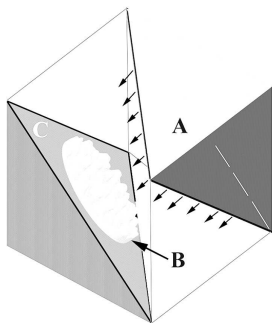


Рис. 1. Конфігурація розрахункової області: А – емітер, нижня грань якого є джерелом вільних атомів, В – фрагмент однієї з отриманих в чисельних експериментах структур, С – площина підкладки

неї, що супроводжується поверхневою дифузією стрибкового типу. Окремі атоми можуть відриватися від поверхні, а потім знову повертатись. Рух атомів по поверхні здійснюється відповідно до термодобного правила, яке буде розглянуте згодом. Швидкість поверхневої дифузії визначає можливість встановлення локальної рівноваги. Очевидно, що без урахування поверхневої дифузії адсорбція вільних атомів приводить до фрактальної структури [12–14]. Якщо процес релаксації зовнішнього шару відбувається за час τ_r , що значно коротший за час формування τ_d , додаткового шару внаслідок потоку атомів на поверхню, то тоді відбувається стаціонарний ріст. У цьому режимі $\tau_r \ll \tau_d$, ізольовані, рівноважні наночастинки набувають форми Вульфа [15–19]. Нас не буде цікавити такий режим нарощування поверхневого шару.

Зрозуміло, що і випадок з $\tau_r \gg \tau_d$ (з неконтрольованим ростом поверхні) не відповідає поставленим в роботі меті.

Отже, ми досліджуємо помірно-нерівноважний режим, $\tau_r \sim \tau_d$. Контрольований синтез наночастинок у помірно-нерівноважному режимі (без зриву в хаотичну динаміку) нещодавно досліджений в [14]. На основі запропонованої там фізичної моделі показано, що для одного і того самого кристалічного класу металу можна вирощувати наночастинки з різними гранованими формами. Отримані результати підтверджені експериментальними даними [19] для об'ємно-центрованої ґратки, тому можна сподіватись, що результати нашої роботи, отримані з використанням тієї самої моделі [14], є достовірними. При цьому вирішується

проблема здешевлення каталізу. Замість платинової підкладки пропонується використовувати золоту з орієнтацією (111) (параметри ґраток золота та платини дуже близькі). Отже, на поверхню (111) золота осаджуються атоми платини. Ми припускаємо таке. Якщо густина дифузійного потоку відповідає помірно-нерівноважному режиму, то на поверхні підкладки виникнуть періодичні кластерні структури. З часом кожен такий кластер трансформується в нанопірамідку, значна частина поверхні якої сформована з граней (111) платини (геометрія розрахункової області та приклад конфігурації осаджених атомів наведені на рис. 1). Кінцева структура – шар платини з розвинутою каталітично активною поверхнею. Для реалізації описаного режиму з максимально ефективним використанням заданої маси платини необхідно забезпечити відповідні умови.

Зазначимо, що орієнтація підкладки з гранецентрованою ґраткою є важливою для створення бажаної структури поверхні. В роботі [1] в аналогічній задачі використана грань (100). У цьому випадку на підкладці виростили нанострижні, тільки вершини яких представлені гранями платини (111), а бокова поверхня – гранями (100) та (110), які перпендикулярні до площини підкладки і характерні для рівноважної конфігурації Вульфа. Така загальна конфігурація нанострижня зумовлена невдалим вибором початкової геометрії, оскільки у цьому випадку важко забезпечити стійкий одинорідний ріст нанострижнів. Домінування одного із стрижнів по висоті призводило до концентрації саме на ньому дифузійного потоку, що гальмувало ріст сусідів. Як показано далі, цей недолік не виникає при орієнтації підкладки (111). Нанопірамідки, що утворюються на підкладці, обмежені гранями (111) як зверху, так і, в значній мірі, збоку (під голим кутом до поверхні підкладки), що суттєво зменшує можливість випереджаючого росту окремих з них.

Стаття побудована таким чином. В розділі 2 представлено деталі чисельної моделі разом з фізичною інтерпретацією законів динаміки, закладеної в цю модель. В розділі 3 наведені результати та їх аналіз. Розділ 4 містить зроблені висновки.

2. Опис моделі

Геометрія розрахункової області наведена на рис. 1. В кубі з розміром ребра $480a$ (a – відстань

між сусідніми атомними шарами (100), $2a$ – розмір елементарної комірки гранецентрованого кристала (ГЦК)) виділено дві площини, які перпендикулярні великій осі куба, проходять через вершини куба та ділять вісь на три рівні частини. Одна з них (С) є підкладкою, друга (А) – емітером вільних атомів. Відстань між площинами $d \sim 280a$. У шарі товщиною $10a$, який прилягає до емітера, підтримується стала концентрація вільних атомів n_0 . Далі будемо використовувати безрозмірні відстані (тобто виражені в одиницях a). Час визначаємо в одиницях τ (час між стрибками вільних/адсорбованих атомів). Вільні атоми здійснюють броунівський рух, який моделюється стрибками у випадковому напрямку. Довжина стрибка за одиницю часу дорівнює одиниці. Тоді коефіцієнт дифузії, D , та густина дифузійного потоку Φ , перпендикулярного до підкладки, дорівнюють

$$D = \frac{1}{6}, \quad \Phi \sim \frac{Dn_0}{d}, \quad (1)$$

n_0 відповідає кількості вільних атомів в об'ємі (a^3), відстань між площинами $d = 280$.

Зони, що лежать під підкладкою та вище емітера, недосяжні для атомів. Грані куба дзеркально відбивають атоми, які намагаються вийти з розрахункової області. На рис. 1 у колі показана характерна структура, яка утворилась на підкладці з адсорбованих атомів.

Коли вільний атом досягає поверхні підкладки або вже сформованої кластерної структури, то він займає найближчу вакансію. Після захоплення атома він займає об'єм a^3 , центр якого знаходиться у вузлі кристалічної ґратки.

Адсорбовані атоми можуть перекочуватись в сусідні вакансії або навіть відриватись від поверхні утвореного кластера. В ГЦК кристалі кожен атом може взаємодіяти з 12 найближчими сусідами. Якщо це число m_0 менше 12, то з ймовірністю p^{m_0} атом за одиницю часу спробує змінити місце локалізації ($p < 1$ – параметр задачі, $p \sim 0,5-0,8$ [14]). Можливий напрямок руху є випадковим. Він пов'язаний з числом сусідів у новій позиції та реалізується з ймовірністю, пропорційною $e^{m_i|\epsilon|/kT}$, де $\epsilon < 0$ – енергія зв'язку пари атомів m_i – число найближчих сусідів в новій позиції ($m_i = 0$ відповідає можливому випаровуванню атома з поверхні кластера). В розрахунках ми використовуємо параметр $e^{m_i|\epsilon|/kT} \sim 2$ [14]. За один

крок Монте-Карло (одиницю часу) випадково розігруються зміщення як вільних, так і адсорбованих атомів. Повна кількість атомів, задіяних у динаміці процесу досягає 10^6 , число Монте-Карло кроків (МК) – 20–60 мільйонів.

3. Результати чисельних експериментів та їх аналіз

3.1. Характерний розмір нанотворень

Природно, що на початковій стадії адсорбції вільних атомів на поверхні підкладки формуються ізольовані кластери, рис. 2, а. Подальша еволюція може йти двома шляхами. Перший відповідає рівноважному режиму, коли окремі кластери утворюють суцільний (заповнений) перший шар з подальшим періодичним повторенням цього процесу. Другий, нерівноважний і найбільш важливий, коли замість щільного заповнення першого шару починається ріст утворених кластерів у висоту (з формуванням на них другого, третього і т.д. шарів), див. вставку на рис. 2, а.

Можна оцінити розмір кластера l , для якого тенденція до формування багатоплощинної структури переважає над розширенням вздовж площини підкладки. Для початку формування наступного шару атомів необхідно, щоб час осадження $1/(\Phi l^2)$, вільного атома на кластер з характерним розміром l був порядком часу $l^2/(2D_s)$, скочування (дифузії) адсорбованого атома з цього кластера. Тут D_s – коефіцієнт дифузії одиничного атома по заповненій поверхні (111): $D_s = 0,43p_0^3$ (враховано, що такий атом зв'язаний з трьома розташованими нижче атомами та може стрибнути у шістьох рівномірних напрямках довжиною $\sqrt{2}$, час стрибка (в безрозмірних одиницях) дорівнює одиниці; нагадаємо, що ми працюємо в безрозмірних одиницях виміру довжини та часу).

При параметрах, вказаних на рис. 2, для l отримуємо

$$l = \left(\frac{2D_s}{\Phi} \right)^{1/4} \approx 20, \quad (2)$$

що кількісно узгоджується з даними рис. 2, а.

Параметр l характеризує розмір області на підкладці, де локально домінує рівноважний режим росту. Тому форма кластерів, що зростають на підкладці у висоту, мають тенденцію трансформуватись до конфігурації Вульфа у випадку ізольованої наночастинки. В даному випадку (рис. 2 та 3)

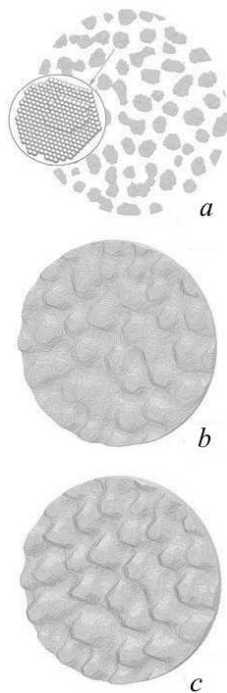


Рис. 2. Еволюція поверхні типу (111) під час дифузійного росту. Значення потоку вільних атомів на поверхню $\Phi = \Phi_0 \approx 1,77 \cdot 10^{-6}$, параметр $a = 2,0$. Час $a - 10^5$ МК, $b - 3,5 \cdot 10^6$ МК, $c - 6 \cdot 10^6$ МК

на пізніх стадіях епітаксії, нерівноважній у масштабах усієї підкладки, поверхня вкривається досить впорядкованою системою нанопірамідок, які внаслідок свого фізичного походження обмежені переважно площинами (111).

Зауважимо, що збереження (в масштабах порядку l) рівноважної форми нанопірамідок при їх подальшому рості потребує нарощування маси не тільки на вершинах, а і на бокових, нахилених до підкладки, гранях. Тому при незначних порушеннях балансу $\tau_r \sim \tau_d$, коли $\tau_r \geq \tau_d$, розвиток нестійкості (неоднорідності) пірамідок по висоті менш ймовірний, ніж у випадку орієнтації підкладки (100) [11]. (Нагадаємо, що у випадку такої орієнтації бокові грані нанострижнів є перпендикулярними до площини підкладки і паралельними до напрямку загального транспорту атомів, що зумовлює ріст нанострижнів у висоту без збільшення розміру перерізу. Дифузійний потік вільних атомів перерозподілений у просторі так, що він повністю зосереджений на вершинах нанострижнів).

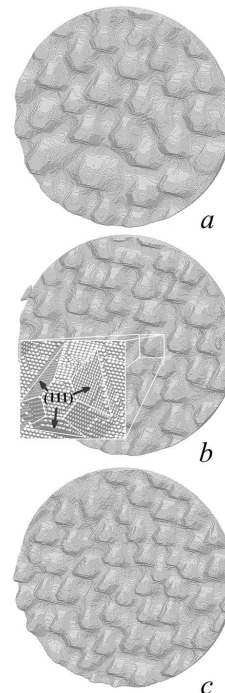


Рис. 3. Остаточна конфігурація структури поверхні в режимі росту $2\Phi_0$ з потоком вільних атомів $\Phi = \Phi_0$ (a), $2\Phi_0$ (b) і $3\Phi_0$ (c). $a = 2,5$. На рисунку зафіксовано момент часу, коли кількість атомів приблизно однакова у всіх випадках. На вставці: схематичне зображення граней, з яких побудовані вирощені нанопірамідки на поверхні. Стрілками відзначено грані (111)

Зважаючи на механізм стабільного росту нанопірамідок у нашому випадку (якщо визначати оптимальні режими отримання каталітичних структур) треба вчасно припинити епітаксію, інакше транспорт вільних атомів без суттєвої зміни морфології поверхні буде витрачений тільки на додаткові нашарування під системою нанопірамідок.

На рис. 3 характерний розмір l зменшується зі збільшенням потоку від $\Phi = \Phi_0 \approx 1,77 \cdot 10^{-6}$ до $\Phi = 3\Phi_0$ для рис. 3, a-c, відповідно. Як наслідок – кількість утворених нанопірамідок на рис. 3, c, у півтора раза вища, ніж на рис. 3, a. Такий ефект від збільшення Φ близький до оцінки $l_{3\Phi_0}^2/l_{\Phi_0}^2 = \sqrt{3}$, яка впливає з (2). Час на рис. 3 підібраний так, що загальна кількість адсорбованих атомів у кожному випадку однакова.

Іншим, не менш важливим, параметром формули (2) є поверхнева дифузія D_s . Зменшення тем-

ператури ($T \sim 1/\alpha$) знижує рухливість поверхневих атомів, оскільки зростає різниця в ймовірностях станів з різним числом найближчих сусідів. На рис. 4 продемонстровано кінцеву поверхню для параметра $a = 2$ (рис. 4, *a*) і $a = 2,5$ (рис. 4, *b*) при цьому всі інші параметри (зокрема $\Phi = 3\Phi_0$) однакові. Помітно зменшення масштабів нестійкості епітаксії.

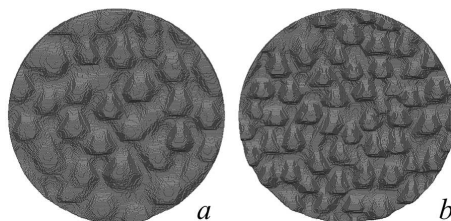


Рис. 4. Сформована конфігурація структури поверхні. Концентрація і потік вільних атомів пари – однакові $\Phi = 3\Phi_0$, параметр $a = 2$ і $a = 2,5$ для *a* і *b* відповідно

На рис. 5 показана залежність кількості поверхневих атомів, які мають від 9 до 11 найближчих сусідів (каталітично активних атомів – КАА), від кількості *уся* адсорбованих на підкладку атомів для трьох режимів росту: $\Phi = \Phi_0$ (квадрати), $\Phi = 2\Phi_0$ (трикутники) і $\Phi = 3\Phi_0$ (кола), $a = 2,5$. Найбільш ефективний режим використання матеріалу осадження досягнуто при $\Phi = 3\Phi_0$ – рис. 5. Кожна точка на графіку відповідає різному часу. Відмінність між режимами не лише в швидкостях нашарування на підкладці. З графіка (рис. 5) видно, що адсорбція $4 \cdot 10^5$ атомів призводить до однакової кількості КАА в різних режимах (відзначено суцільною стрілкою на рис. 5). Витративши $7 \cdot 10^5$ атомів у всіх трьох варіантах площа КАА відрізняється приблизно в два рази. Розглянемо два граничні випадки. Випадок $\Phi = \Phi_0$. Після тривалого осадження ($6 \cdot 10^6$ МК) і збільшення маси на 215%, відбувається збільшення кількості КАА на 6%. Основна частина витраченого матеріалу рівномірно покриває підкладку товстим шаром без утворення високих нанопірамідок або інших неоднорідностей. Випадок $\Phi = 3\Phi_0$. При збільшенні кількості витраченого матеріалу на 173% – збільшення кількості КАА на 51%. Така різниця корисних площ КАА визначається швидкістю росту вершин нанопірамідок відносно дна поверхні, яке також інтенсивно росте. В помірному режимі вершина відносно дна росте повільно, а при інтенсивному потоці – швидко.

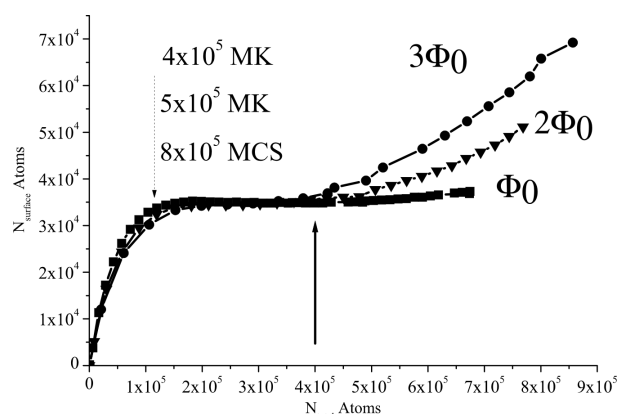


Рис. 5. Залежність кількості поверхневих каталітично активних атомів (*y*-вісь) від загальної кількості (*x*-вісь) атомів у системі. Наведено графіки для трьох варіантів значень потоку $\Phi = \Phi_0$ (квадрати), $\Phi = 2\Phi_0$ (трикутники) і $\Phi = 3\Phi_0$ (кола). $a = 2,5$. Пунктирною стрілкою позначено час (в кроках Монте-Карло), коли заповнюється початкова підкладка. Суцільна стрілка позначає кількість адсорбованих атомів, при якій незалежно від режиму росту каталітично активна площа майже однакова

За подальшого росту нанопірамідки площа бічних граней стає більше критичного розміру l , уже бічні грані починають відігравати роль підкладки – на них росте спочатку двовимірний кластер подібно до того, як це відбувається на початку росту (див. рис. 2, *a*), а з часом – тривимірний (рис. 6). Такі результати лежать поза межами нашого дослідження.



Дивлячись детально на рис. 3 можна сказати, що форма нанопірамідок у випадку $\Phi = 3\Phi_0$ – тяжіє до тетраедричної. Більш детально ми розгля-

Рис. 6. Ілюстрація росту двовимірних кластерів на бічних гранях нанопірамідок, $a = 2,5$, момент часу: $3,7 \cdot 10^6$ МК

немо особливості еволюції морфології в наступному розділі.

3.2. Морфологія

Динаміка форми новоутворень має особливості. Так, на рис. 2, *a* на початку росту утворюються двовимірні кластери – “клапти” на підкладці. Вони мають нечітко виражену шестикутну форму (див. рис. 2, *a*). Така форма зумовлена тим, що кожен адсорбований атом (111) утворює в напрямках вершин шестикутника – вакансію. Тобто, дифундуючі атоми утворюють “шестикутні” поверхневі кластери зі енергетично вигідними вакансіями, які знаходяться по периметру кластера. З деякого моменту сценарій повторюється вже на поверхні кластера – кластер стає двошаровим, тришаровим і т.д. відбувається перехід від двовимірного до тривимірного росту.

У подальшому утворюються шестикутні нанопірамідки (рис. 2 та рис. 3 – вставка) з бічними гранями (111). Вони побудовані з енергетично еквідистантних площин рівноважної конфігурації наночастинок ГЦК симетрії (форма Вульфа), локалізованих в обмеженій області зі стороною l , в якій встановлюється локальна рівновага. Було помічено в чисельних експериментах еволюцію форми з шестикутної зрізаної правильної піраміди до тетраедра (рис. 3 і 4), хоча правильного тетраедра не вдалось досягти. Тяжіння до тетраедричної форми нанопірамідки пов’язане з неоднаковою енергетичною структурою граней (111) та (100). Грань (111) – каталітично активна з вищим коефіцієнтом дифузії адсорбованих атомів D_s та вищою енергією виходу з поверхні, ніж (100) [1]. Тому середній час росту одного шару на (111) і (100) різний. Зокрема на рис. 2 в [1] грані типу (100) у макроскопічній наночастинці повністю зникають – результат росту з початкового зерна при таких параметрах: $a = 1$, концентрація $n = 1,8 \cdot 10^{-3}$ і час експозиції $3,5 \cdot 10^{-3}$ МК. Аналогічне явище спостерігається на локальних виступах розглянутої структури – нанопірамідках.

4. Висновки

Осадження атомів металу на плоску підкладку може відбуватись у квазірівноважному режимі, коли однорідне нашарування адсорбованих атомів на всій поверхні є нестійким, але в локальних зо-

нах встановлюються рівноважні конфігурації поверхні, форма яких корелює з рівноважними конфігураціями Вульфа для ізолюваних наночастинок. Якщо у випадку ГЦК площиною підкладки є кристалографічна грань (111), то на ній можна формувати систему нанопірамідок, обмежених і зверху, і збоку тими самими гранями (111). Виграш у збільшенні поверхні більш ефективний при високих рівнях густини потоку вільних атомів на підкладку. Нестійкий режим епітаксії атомів може бути застосований при виробництві високоактивних Pt каталізаторів. При цьому, з метою економії платини, як підкладку можна використовувати золото. Поверхня підкладки може бути гладкою, а може бути попередньо підготовленою. Тобто, на золотій підкладці, підготовленій у нестійкому режимі напилення “першого рівня” сформовані нанопірамідки з того самого золота. Ці пірамідки в подальшому будуть центрами осадження платини. При відповідному режимі епітаксії “другого рівня” не виключено формування з платини витянутих перпендикулярно ланцюжків наночастинок, які близькі по формі до конфігурації Вульфа. Таким поверхневим структурам з розвинутою морфологією притаманна надвисока каталітична активність. На можливість реалізації представленого сценарію (пошук якого є задачею наших подальших досліджень) вказують дані рис. 6.

Ми висловлюємо вдячність Фізико-механічному інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України за надання доступу до обчислювального кластера для виконання усіх чисельних експериментів, представлених в нашій роботі.

1. V. Gorshkov, O. Zavalov, P.B. Atanassov, and V. Privman, *Langmuir* **27**, 8554 (2011) [<http://dx.doi.org/10.1021/la103113f>].
2. J. Chen, B. Lim, E.P. Lee, and Y. Xia, *Nano Today* **4**, 81 (2009) [<http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2008.09.002>].
3. A. Milchev, *Russ. J. Electrochem.* **44**, 619 (2008) [<http://dx.doi.org/10.1134/S1023193508060025>].
4. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M.A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **105**, 1025 (2005) [<http://dx.doi.org/10.1021/cr030063a>].
5. T. Michely, M. Kalf, G. Comsa, M. Strobel, and K.-H. Heinig, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 4177 (2002) [<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/14/16/309>].
6. F. Rodriguez-Reinoso, *Carbon* **36**, 159 (1998) [[http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00173-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00173-5)].

7. *Nonequilibrium Statistical Mechanics in One Dimension*, edited by V. Privman (Cambridge University Press, Cambridge, 1997) [<http://dx.doi.org/10.2277/052155974X>].
8. Y. Pan, M. Gao, L. Huang, F. Liu, and H.-J. Gao, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 093106 (2009) [<http://dx.doi.org/10.1063/1.3223781>].
9. M.-S. Zei, T. Lei, and G. Ertl, *Z. Phys. Chem.* **217**, 447 (2003) [<http://dx.doi.org/10.1524/zpch.217.5.447.20460>].
10. A.T. N'Diaye, S. Bleikamp, P.J. Feibelman, and T. Michely, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 215501 (2006) [<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.215501>].
11. V. Gorshkov, V. Kuzmenko, and V. Privman, *J. Phys. Chem. C* **118**, 24959 (2014) [<http://dx.doi.org/10.1021/jp506331u>].
12. *Solids Far from Equilibrium*, edited by C. Godrèche (Cambridge University Press, Cambridge, 1991) [<http://dx.doi.org/10.2277/052141170X>].
13. *Dynamics of Fractal Surfaces*, edited by F. Family and T. Vicsek (World Scientific, Singapore, 1991) [<http://www.worldscibooks.com/chaos/1452.html>].
14. V. Gorshkov, A. Zavalov, and V. Privman, *Langmuir* **25**, 7940 (2009) [<http://dx.doi.org/10.1021/la900613p>].
15. C. Herring, in *Structure and Properties of Solid Surfaces*, edited by R. Gomer and C.S. Smith (University of Chicago Press, Chicago, 1953), p. 5.
16. J.K. Mackenzie, A.J.W. Moore, and J.F. Nicholas, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 185 (1962) [[http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(62\)90001-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(62)90001-X)].
17. J.A. Venables, *Introduction to Surface and Thin Film Processes* (Cambridge University Press, Cambridge, 2000) [<http://dx.doi.org/10.2277/0511035586>].
18. J.E. Taylor, J.W. Cahn, and C.A. Handwerker, *Acta Metall. Mater.* **40**, 1443 (1992) [[http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151\(92\)90090-2](http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151(92)90090-2)].
19. C.M. Wang, D.R. Baer, J.E. Amonette, M.H. Engelhard, Y. Qiang, and J. Antony, *Nanotechnology* **18**, 255603 (2007) [<http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/18/25/255603>].

Одержано 18.11.14

В.М. Горшков, В.В. Кузьменко

ВЫРАЩИВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОСТРУКТУР В НЕРАВНОВЕСНОМ РЕЖИМЕ ЭПИТАКСИИ

Резюме

Исследована динамика наслоений, которые образуются атомами металлов, осажденных в диффузионном режиме на металлическую плоскую подложку. Найдены условия, при которых можно выращивать периодические структуры с развитой морфологией. Проанализирована возможность использования полученных результатов при производстве катализаторов: при осаждении атомов платины на золотую подложку (что целесообразно по соображениям стоимости) при соответствующих условиях может образовываться система нанопирамид, ограниченных гранями (111). Такая структура имеет сверхвысокую каталитическую активность и является перспективной для широкого использования в химической промышленности.

V.M. Gorshkov, V.V. Kuzmenko

GROWTH OF CATALYTICALLY ACTIVE NANOSTRUCTURES IN THE NONEQUILIBRIUM EPITAXY REGIME

Summary

The dynamics of metal atom deposition on a flat metal substrate in the diffusion mode has been studied. Conditions for growing up the periodic structures with a developed surface morphology are found. The applicability of the results obtained to the manufacture of catalysts is analyzed. In particular, when platinum atoms are deposited on a gold substrate, which is expedient by cost reasons, a system of nanopyrramids confined by (111) facets can be formed under special conditions. This structure possesses an ultrahigh catalytic activity and is promising for applications in chemical industry.