

## Особенности наносистем на основе природной изоферроплатины

© Л.А. Битюцкая, В.В. Дистлер\*, В.В. Крячко\*, М.А. Юдовская\*, М.В. Гречкина, Е.В. Богатиков

Воронежский государственный университет,  
394006 Воронеж, Россия

\* Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук,  
119017 Москва, Россия

E-mail: me114@phys.vsu.ru

(Поступила в Редакцию 28 июня 2006 г.  
В окончательной редакции 4 декабря 2006 г.)

Методом атомной силовой микроскопии впервые обнаружено наноструктурирование кристаллов природной изоферроплатины. Методом вейвлет-анализа выявлены характерные масштабы  $\sim 30, 50, 100$  nm и установлен самоаффинный характер их взаимосвязи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-05-6496).

PACS: 61.46.-w, 68.37.Ps

Получение и изучение материалов, обладающих наноразмерами, является важной задачей современного материаловедения. Размерные эффекты придают наноматериалам уникальные свойства, которые находят применение в непрерывно растущем спектре наук — от нанoeлектроники до медицины. Наночастицы и наносистемы широко распространены в природе — естественной лаборатории, в которой протекают самые разнообразные неравновесные процессы, в том числе и недостижимые в лабораторных условиях. В последнее время сформировалось новое междисциплинарное научное направление — наноминералогия. Уникальность объектов наноминералогии определяется тем, что они существуют в макрообъемах на протяжении миллионов лет [1]. Природные наносистемы малоизучены и представляют интерес и как пример особого способа организации твердого тела, и как готовые материалы для наноиндустрии.

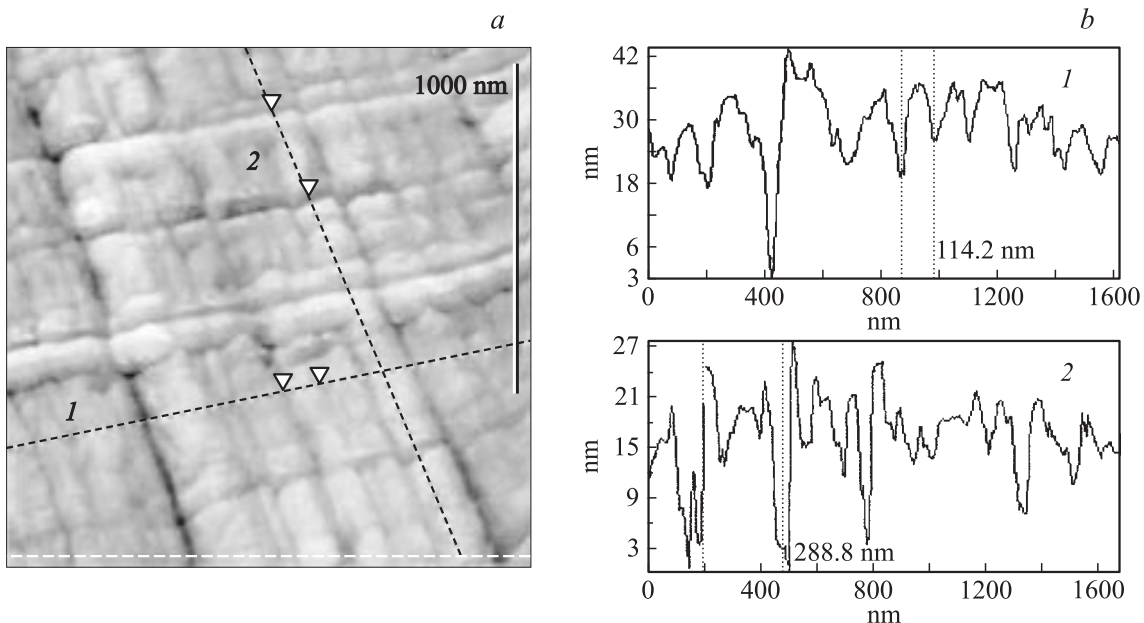
Большой интерес для наноминералогии и физики твердого тела представляют наноструктуры на основе природных платиновых сплавов. Ранее нами было показано, что природные платиносодержащие фазы имеют характерную фрактальную структуру, что связано с особыми условиями их формирования. Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии были обнаружены агрегированные сращения осмистого иридия  $Os_{1-x}Ir_x$  с размерами элементарных блоков менее 100 nm [2]. Фрактальное упорядочение является одним из основных типов организации наносистем, полученных в неравновесных условиях при наличии потоков энергии и массы [3]. Для морфологии таких систем характерна иерархия структурообразующих масштабов и самоподобный характер их взаимосвязи.

В настоящей работе исследовалась наноструктура кристаллов природной изоферроплатины из расслоенного дунит–гарцбургит–габбрового массива Северо-Востока России. Наиболее вероятным механизмом формирования изучаемых объектов являются газотранспортные реакции по типу газ–твердое, газ–жидкое–твердое, протекающие в сильно неравновесных условиях [4].

Подобные реакции с участием благородных металлов реально наблюдаются при конденсации современных fumarолевых систем действующих вулканов [4,5]. Как правило, природная изоферроплатина может содержать в качестве примесей переходные металлы Cu, Ni, а также металлы платиновой группы Ir, Os, Ru, Pd. Согласно [6], изоферроплатина  $Pt_3Fe$  является упорядоченной фазой переменного состава с шириной области гомогенности  $\sim 20$  at.% и имеет решетку типа  $Cu_3Au$ .

Фазовая однородность исследуемых образцов изоферроплатины контролировалась на сканирующем электронном микроскопе JSM 5620 с энергодисперсионным зондом Link 10000 и рентгеновском микроанализаторе MS-46 Cameca. Исследованные образцы имели следующий состав (wt.%): Pt — 80–89, Fe — 8.5–11, Ir — 1.3–7.3, Cu — 0.4–0.6, Os — 0.0–0.5, Ni — 0.1–0.2.

Топография поверхности кристаллов изоферроплатины исследовалась на сканирующем атомно-силовом микроскопе Femtoscan 001 с использованием кремниевых зондов CSC-12. Образцы для исследования на АСМ представляли собой полированные зерна изоферроплатины размером 2–3 mm, запрессованные в акрилоксидную матрицу без предварительной ориентации зерен. При полировке образовывалась атомно-гладкая поверхность, и риск от частиц абразива не наблюдалось. Площадь сканирования для каждого образца варьировалась от  $500 \times 500$  nm с разрешением 1 nm до  $5000 \times 5000$  nm с разрешением 10 nm. Было получено более двухсот топограмм поверхности для семи образцов изоферроплатины в различных масштабах. Для всех исследованных образцов характерна наноструктурированная поверхность. Из приведенной АСМ-топограммы (рис. 1, а) и профилей поверхности (рис. 1, б) видно, что поверхность образована полигональными структурными элементами разных масштабов, связанных между собой самоподобным образом. Независимость основных особенностей АСМ-топограмм от ориентации зерен и глубины шлифа позволяет рассматривать не только поверхностный, но и объемный характер наноструктуры.



**Рис. 1.** Наноструктурированная поверхность изоферроплатины  $Pt_3Fe$ . Состав образца (wt.%): Pt — 88.4, Fe — 8.3, Cu — 0.4, Ni — 0.09, Ir — 2.7, Os — 0.06. *a* — АСМ-топограмма, *b* — рельеф поверхности вдоль линий 1, 2 на АСМ-топограмме, пунктиром выделены структурные элементы, обозначенные треугольниками на АСМ-топограмме.

Для количественного описания поверхностных структур природной изоферроплатины использовался набор структурообразующих масштабов. Выделение характерных масштабов производилось при помощи одномерного интегрального вейвлет-преобразования профилей АСМ-изображений поверхности:

$$[W^\psi f](a, b) = \frac{1}{\sqrt{|a|}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \psi^* \left( \frac{x-b}{a} \right) dx,$$

где  $\psi$  — базисный вейвлет (использовался базис sum8).

Присутствие характерного масштаба определялось по наличию максимума на вейвлетном спектре энергии (скалограмме):

$$E_W(a) = \langle |W(a, b)|^2 \rangle_b.$$

Процедура выявления характерных масштабов состояла в построении скалограмм всех профилей анализируемой АСМ-топограммы, выделении на них положений максимумов и построения гистограммы, которая отражает частоту появления выделенных масштабов.

Результаты анализа двух типичных АСМ-топограмм с различным полем наблюдения приведены на рис. 2. Набор характерных масштабов для приведенных АСМ-топограмм содержит значения 55, 70, 120, 135, 250, 750 nm (рис. 2, *b*). Анализ характерных масштабов для всей базы данных показывает, что формообразующими элементами поверхности изоферроплатины в основном являются три типа полигональных наноблоков с линейными размерами в плоскости  $xy \sim 30, 50, 100$  nm.

Приведенные на рис. 2, *b* гистограммы содержат информацию только о латеральных размерах наноблоков и не позволяют сделать вывод о соотношении масштабов в направлении  $z$ . Из профилей АСМ-топограмм (рис. 1, *a*) видно, что наноструктура изоферроплатины обладает сложным рельефом с перепадом высот  $\sim 3-30$  nm в зависимости от поля наблюдения. Для того чтобы установить взаимосвязь между латеральными и вертикальными размерами наноструктур изоферроплатины, был проведен анализ самоаффинности АСМ-топограмм. Для самоаффинных поверхностей выполняется преобразование подобия

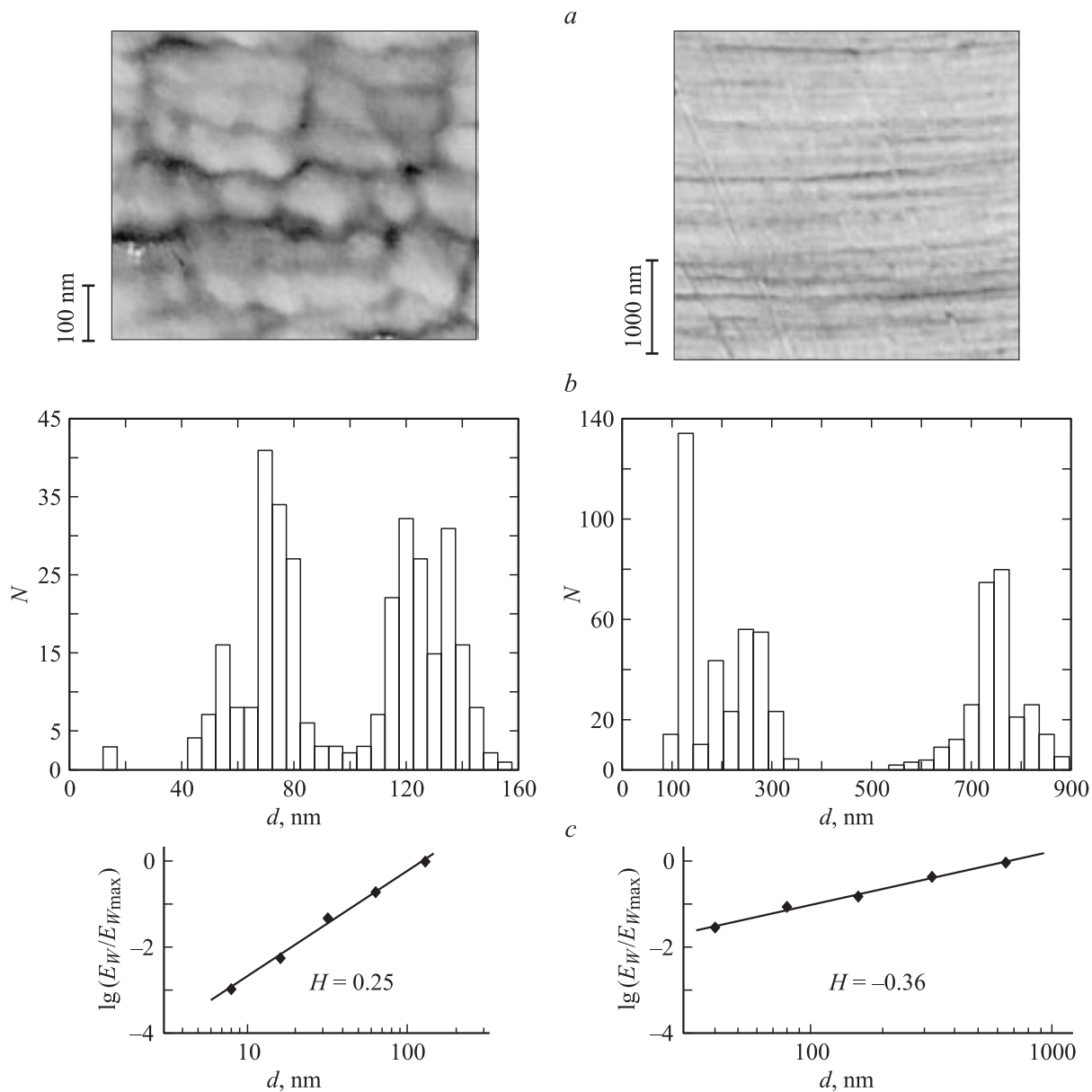
$$dx \rightarrow \lambda dx, \quad dy \rightarrow \lambda dy, \quad dz \rightarrow \lambda^H dz, \quad (1)$$

где  $H$  — показатель Херста, одним из наиболее эффективных методов определения которого является вейвлет-анализ [7,8].

Количественная оценка самоаффинности профилей поверхности производилась по наклону скалограмм двумерного дискретного вейвлет-преобразования в двойных логарифмических координатах [8,9]. Для самоаффинных сигналов выполняется соотношение

$$E_W(a) \sim a^{2H+2}.$$

Величина показателя  $H$  определяет относительный вклад различных масштабов. С увеличением  $H$  от  $-1$ , что соответствует белому шуму, до  $1$ , что соответствует гладкой поверхности, возрастает относительный вклад крупных масштабов. Отметим, что корректное определение показателя  $H$  двумерной поверхности в отри-



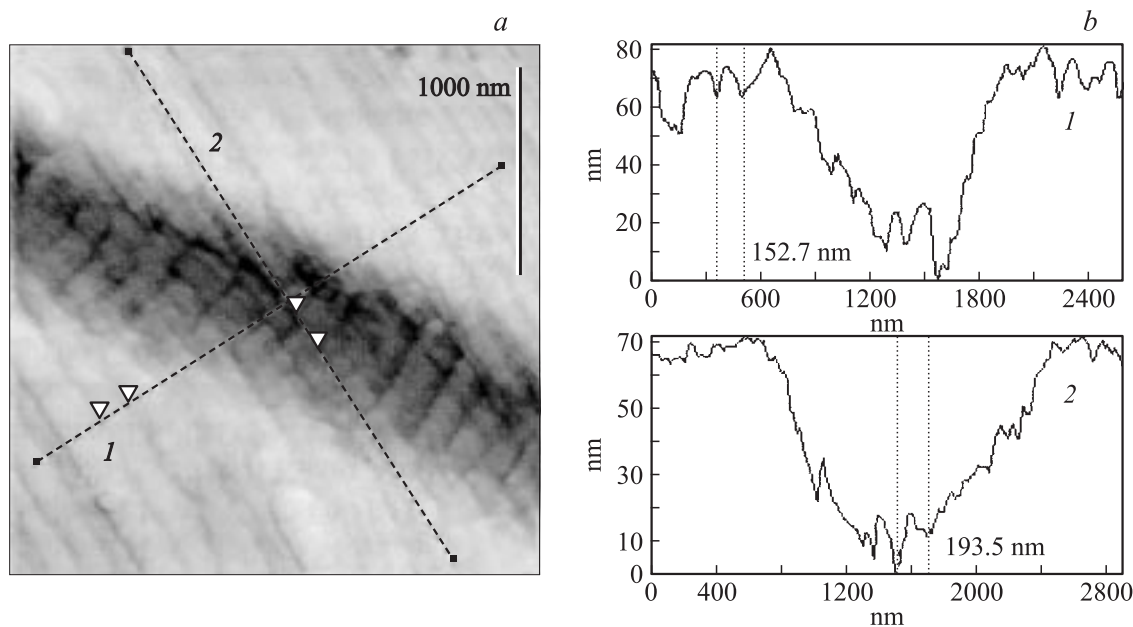
**Рис. 2.** Структурообразующие масштабы АСМ-топограммы; изоферроплатины. *a* — АСМ-топограммы, *b* — гистограммы частоты появления характерных масштабов, где  $N$  — количество профилей АСМ-топограммы, содержащих масштаб  $d$ ; *c* — вейвлетные спектры энергии АСМ-топограмм,  $H$  — показатель Хёрста (показатель самоаффинности).

цательном диапазоне значений возможно только при использовании двумерного вейвлет-преобразования [10]. Также двумерное преобразование позволяет отдельно анализировать вертикальные, горизонтальные и диагональные особенности структуры, что важно при работе с анизотропными поверхностями.

Линейность полученных скалограмм (рис. 2, *c*) свидетельствует о самоаффинном характере взаимосвязи разных масштабов анализируемых поверхностей. Значение  $H \sim 0.25$ , полученное для топограммы с малым полем наблюдения, указывает на существенный вклад как мелких, так и крупных масштабов. Уменьшение значения показателя  $H$  до  $-0.35$ , имеющее место для топограммы

с большим полем наблюдения, свидетельствует о снижении относительного вклада крупных масштабов, поскольку в соответствии с (1) при отрицательном значении  $H$  увеличение масштаба в плоскости  $xu$  сопровождается его уменьшением в направлении  $z$ . По-видимому, можно считать, что достигнуты предельные структурообразующие масштабы наблюдаемой структуры.

На отдельных образцах изоферроплатины наблюдались естественно-деформированные участки, которые представляют собой протяженные вогнутости полуцилиндрической формы (рис. 3). Следует отметить, что на деформированных участках сохраняется морфология структур, при этом набор характерных масштабов сов-



**Рис. 3.** Естественно деформированная наноблоковая структура изоферроплатины. Состав образца (wt.%): Pt — 80,2, Fe — 10,8, Cu — 0,58, Ni — 0,18, Ir — 7,27, Os — 0,05. *a* — АСМ-топограмма; *b* — рельеф поверхности вдоль линий 1, 2 на АСМ-топограмме, пунктиром выделены структурные элементы, обозначенные треугольниками на АСМ-топограмме.

падает с недеформированными структурами. Этот факт свидетельствует о механической устойчивости наносистем на основе изоферроплатины.

Таким образом, исследованная природная изоферроплатина, сформировавшаяся в неравновесных условиях, представляет собой устойчивую естественную наносистему, образованную из блоков размером 30–100 nm и обладающую самоаффинным профилем в диапазоне масштабов от 10 до 1000 nm. Подобный тип организации характерен для квазикристаллических структур, в которых нарушается трансляционная симметрия системы, однако дальний порядок сохраняется за счет „мозаичного“ способа покрытия пространства [11,12]. В настоящее время известно большое количество искусственно полученных квазикристаллов [13], однако в природе они, по-видимому, пока обнаружены не были [14].

Распространенность разнообразных устойчивых наносистем в природе должна привлечь специалистов из разных областей для решения задач о механизмах и условиях формирования природных наносистем, исследования их особых физических свойств и поиска возможных практических приложений.

## Список литературы

- [1] M.F. Hochella. *Earth Planet. Sci. Lett.* **203**, 593 (2002).
- [2] В.В. Дистлер, В.В. Крячко, М.А. Юдовская. *Геология руд месторождений* **45**, 44 (2003).
- [3] Г.А. Домрачев, А.И. Лазарев. *ФТТ* **41**, 799 (1999).
- [4] В.В. Дистлер, М.А. Юдовская, В.С. Знаменский. *ДАН* **387**, 237 (2002).

- [5] М.А. Юдовская, В.В. Дистлер, И.В. Чаплыгин. *ДАН* **391**, 535 (2003).
- [6] О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль. *Структура и свойства металлов и сплавов*. Наук. думка, Киев (1986). 598 с.
- [7] В.Л. Гиляров, В.Е. Корсуков, П.Н. Бутенко, В.Н. Светлов. *ФТТ* **46**, 1806 (2004).
- [8] Л.А. Битюцкая, П.В. Кузнецов, Е.В. Богатиков. *Нелинейный мир* **3**, 202 (2005).
- [9] И.М. Дремин, О.В. Иванов, В.А. Нечитайло. *УФН* **171**, 465 (2001).
- [10] A. Hansen, J. Schmittbuhl, G.G. Batrouni. *Phys. Rev. E* **63**, 2102 (2001).
- [11] Г.М. Заславский, Р.З. Сагдеев, Д.А. Усиков, А.А. Черников. *Слабый хаос и квазирегулярные структуры*. Наука, М. (1991). 240 с.
- [12] Д. Гратиа. *УФН* **156**, 347 (1988).
- [13] С. Janot. *Quasicrystals*. Clarendon Press, Oxford (1994). 409 p.
- [14] P.J. Lu, K. Deffeyes, P.J. Steinhardt, N. Yao. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 5507 (2001).