

УДК 54-31+541.12.01+546.28+548.2+548.5

## КРЕМНИ КАК НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ АГРЕГАТЫ ХАЛЦЕДОНА

© 2020 г. Р. В. Гайнутдинов<sup>а</sup>, В. В. Воронов<sup>б</sup>, Е. В. Чернова<sup>б</sup>,  
В. А. Маслов<sup>б</sup>, М. Н. Маякова<sup>б</sup>, А. С. Числов<sup>б</sup>, И. А. Новиков<sup>с</sup>, П. П. Федоров<sup>б, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова  
Федерального научного центра “Кристаллография и фотоника РАН”, Москва, 119333 Россия

<sup>б</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991 Россия

<sup>с</sup>Научно-исследовательский институт глазных болезней, Москва, 19021 Россия

\*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.11.2019 г.

После доработки 30.12.2019 г.

Принята к публикации 21.01.2020 г.

Природные образцы экзогенных силицитов исследованы комплексом физических методов (рентгенофазовый анализ, атомно-силовая микроскопия, оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, оптическое пропускание). Образцы содержат небольшое количество (~ 1%) воды и состоят из наночастиц халцедона размером 22–68 нм, которые образуют сложную иерархически организованную структуру.

**Ключевые слова:** кремний, кварц, халцедон, наноминералогия, фотоника.

**DOI:** 10.31857/S1028096020070080

### ВВЕДЕНИЕ

Нанопотонные структуры, обладающие особыми оптическими свойствами, относятся к метаматериалам. 1D, 2D и 3D-фотонные кристаллы характеризуются упорядоченным расположением идентичных элементов, образующих одно-, двух- и трехмерные структуры. Свойства таких материалов определяются упорядоченным ансамблем частиц в целом [1]. В противоположность таким материалам описаны объекты, состоящие из частиц, расположенных неупорядоченным образом. Среды с неупорядоченно расположенными частицами могут состоять из частиц одного размера (фотонное стекло), либо из частиц разного размера (стекло Леви). Оптические свойства фотонных стекол и стекол Леви, в отличие от фотонных кристаллов, определяются индивидуальными свойствами рассеивателей. Эти особенности позволяют реализовывать новые режимы распространения света в неупорядоченных средах. На данных объектах возможна реализация случайной индуцированной генерации (random lasing), что открывает новые возможности по миниатюризации лазерных устройств [2–6].

При синтезе нанопорошков оксидных и фторидных фаз методом соосаждения из водных растворов в ряде случаев были получены необычные объекты: монолитные оптически прозрачные

осадки, состоящие из агломерированных наночастиц и содержащие несколько процентов воды [7–13]. Такие объекты были названы прозрачными компактами. При потере воды прозрачность теряется, но этот процесс частично обратим. Атомно-силовая микроскопия выявила в этих объектах сложную иерархическую организацию наночастиц.

Способность образовывать материалы такого типа, согласно полученным данным, не зависит существенно от природы частиц. Такие прозрачные компакты были получены как для фторидных фаз со структурами флюорита и тисонита (кубическая и тригональная сингонии соответственно), так и для оксидных прекурсоров алюмоиттриевого граната и алюмомагниевого шпинели.

Образование таких материалов является следствием различных процессов ступенчатой агломерации частиц, чрезвычайно характерных для нанотехнологических процессов [14]. Такие процессы, осуществляемые в лабораторных условиях, также распространены в природе.

В поисках природных аналогов мы обратили внимание на аморфные и скрытокристаллические формы кремнезема. Такими объектами являются опалы, а также широко распространенные вариации кварца, относимые к халцедонам, агатам и кремням [15–18]. Характерной их особен-

ностью является наличие мелких кристаллических частиц кремнезема и определенного количества воды. Если для опалов характерно упорядоченное 3D-расположение сферических частиц аморфного кремнезема микронных размеров, то халцедоны, главным образом, характеризуются отсутствием дальнего порядка (при наличии ближнего) в расположении кристаллических частиц при меньшем содержании воды.

Детальное исследование иерархической структуры и свойств образца “черного кремня” было предпринято недавно [19].

Целью данной работы является исследование физико-химических характеристик серии образцов природных экзогенных силицитов (халцедонов и кремней) и особенностей их строения с целью выяснения их сходства с материалами, синтезированными в лаборатории.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Из природных объектов, представленных в табл. 1, были изготовлены полированные пластинки толщиной 0.8 мм, а также геологические шлифы. В некоторых случаях для получения рентгенограмм применялось измельчение образцов в сапфировой ступке. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advanced (облучение  $\text{CuK}_\alpha$ ). Полученные данные были обработаны программным комплексом TOPAS. Размеры области когерентного рассеяния оценивались по уравнению Селякова–Шерера:  $D = 0.9\lambda/B\cos\theta$ , где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $B$  – интегральная ширина пика,  $\theta$  – угол отражения пика.

Рельеф поверхности изучали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Измерения проводились на свежих сколах с использованием сканирующего зондового микроскопа Ntegra Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Россия) в контактном режиме. При этом использовались кремниевые кантилеверы HA\_C (TipNano, Эстония), которые характеризуются следующими параметрами: резонансная частота  $f \sim 37$  кГц, радиус острия  $R \sim 10$  нм и константа жесткости  $k \sim 0.65$  Н/м. Все эксперименты по исследованию поверхности образцов проводились в контролируемых условиях измерительного комплекса TRACKPORE ROOM-05 (класс 5 ISO (100), влажность составляла  $40 \pm 1$  отн. %, температура –  $24^\circ \pm 0.05^\circ\text{C}$ ).

Морфологию объектов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), при этом использовался низковакуумный сканирующий электронный микроскоп Zeiss EVO LS10 (Zeiss, Германия), ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, ток электронного зонда – 110 пА (катод  $\text{LaB}_6$ ). Изображения формировались с по-

мощью детектора обратнорассеянных электронов (BSE) и детектора вторичных электронов (SE). Для увеличения контрастности поверхность образца была напылена токопроводящим слоем Au–Pd.

С целью оптической характеристики образцов использовали петрографические тонкие срезы и микроскоп POLAM L-213 (ЛОМО, Санкт-Петербург). Спектры оптического пропускания были получены на спектрофотометре Cary 5000 (Varian). Микротвердость образцов определяли с помощью твердомера PRECIDUR DM-8 при нагрузке 50 г. Приведенная погрешность соответствует 95%-вероятности.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследований были использованы образцы с различных местонахождений (табл. 1), которые имели разную окраску и объем в несколько кубических сантиметров. Фотографии ряда образцов представлены на рис. 1. Все образцы были плотные монолитные, за исключением образца № 2, в центральной части которого имеются каверны, характерные для процесса синерезиса (рис. 1). Вся конкреция открыта белой коркой, внутри нее цвет меняется от темно-коричневого до белого. Имеются прорастания черных дендритов, которые по данным микроанализа, отвечают силикату железа с примесью Mn и Mg. На внутренней поверхности каверн присутствуют микрокристаллы барита.

Характеристики исследованных образцов приведены в табл. 1. Для сравнения приведены также характеристики образца, исследованного в работе [19] (образец № 6).

Типичная рентгенограмма, полученная с монолитной пластины, показана на рис. 2. Отметим, что рентгенограммы порошка, полученные после измельчения в сапфировой ступке, не претерпевали изменения. В том числе не менялись относительные интенсивности пиков.

Дифракционные картины образцов во всех случаях соответствуют хорошо известной структуре альфа-кварца (гексагональная система,  $a = 4.913$ ,  $c = 5.405$  Å). Очень слабые отражения около 20–30 градусов (рис. 2) можно объяснить примесью редкой модификации кремнезема, известной как могоанит (JCPDS card 079-2403) [18].

Существенным обстоятельством является то, что интенсивности дифракционных рефлексов, исследованных образцов, отличались от стандартных данных для альфа-кварца. Наблюдается влияние текстуры, причем в соответствии с известными критериями диоксид кремния, из которого состоит исследуемые образцы, следует характеризовать как халцедон. Интенсивность отражения (110) на рентгенограммах кварца выше

Таблица 1. Свойства и характеристики исследованных образцов

№ образца	Происхождение	Цвет	Фаза	$I_{110}/I_{102}$	$I_{102}/I_{111}$	$D(50\ 2\theta)$ , нм	$D(60\ 2\theta)$ , нм	Пропускание, %	Потеря массы, %	Микротверд. кг/мм <sup>2</sup>
1	Подмосковье	Полихромный	$\alpha$ -кварц + моганит +?	0.61	4.1	29	24	50	—	977 ± 17
2	Казахстан	Бежевый	$\alpha$ -кварц + моганит +?	0.61	3.8	28	22	33	—	980 ± 15 (кор.) 1007 ± 63 (черн.) 521 ± 137 (бел.)
3	Приморье	Дымчатый	$\alpha$ -кварц +?	0.42	5.0	32	25	77	—	
4	Подмосковье	Коричневый	$\alpha$ -кварц	1.03	2.6	58	45	17	0.8 (порошок)	1073 ± 28
5	Люнебург, Германия	Серый	$\alpha$ -кварц + моганит +?	0.79	3.0	33	28	28	1.6 (монокрист) 2.0 (порошок)	1029 ± 24
6	Таруса	Черный	$\alpha$ -кварц + моганит +?	0.62	4.0	31	24	27	0.98 (стал белым)	1044 ± 19
7	Подмосковье	Рыжий	$\alpha$ -кварц +?	0.92	2.65	38	30	14	0.81 (стал красно-черн.)	1004 ± 20
8	Подмосковье	Коричневый	$\alpha$ -кварц	0.79	2.8	67	60	21	0.63	1005 ± 27
9	Люнебург, Германия	Серый	$\alpha$ -кварц + моганит +?	0.43	5.75	31	18	55	—	1068 ± 33
10	Руза	Серо-белый	$\alpha$ -кварц	0.79	2.9	68	60	22	—	1070 ± 36
11	Синтезирован- ный $Va_4Yb_3F_{17}$	Бесцветный, полупрозрачный	Образец сравнения							

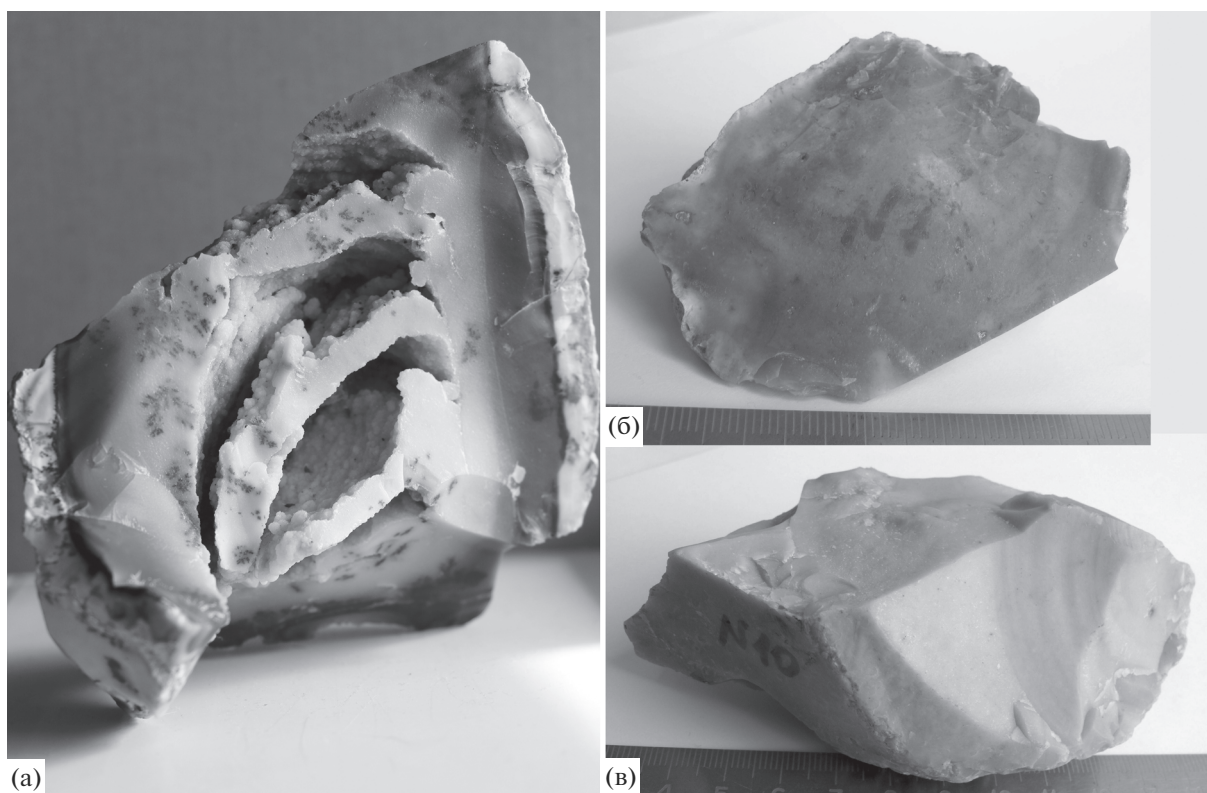


Рис. 1. Фотографии образцов: а – № 2, б – № 7, в – № 10 (см. табл. 1).

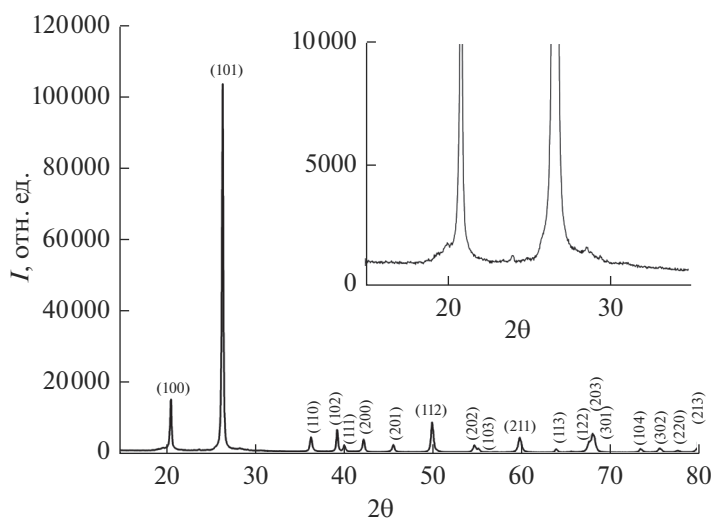


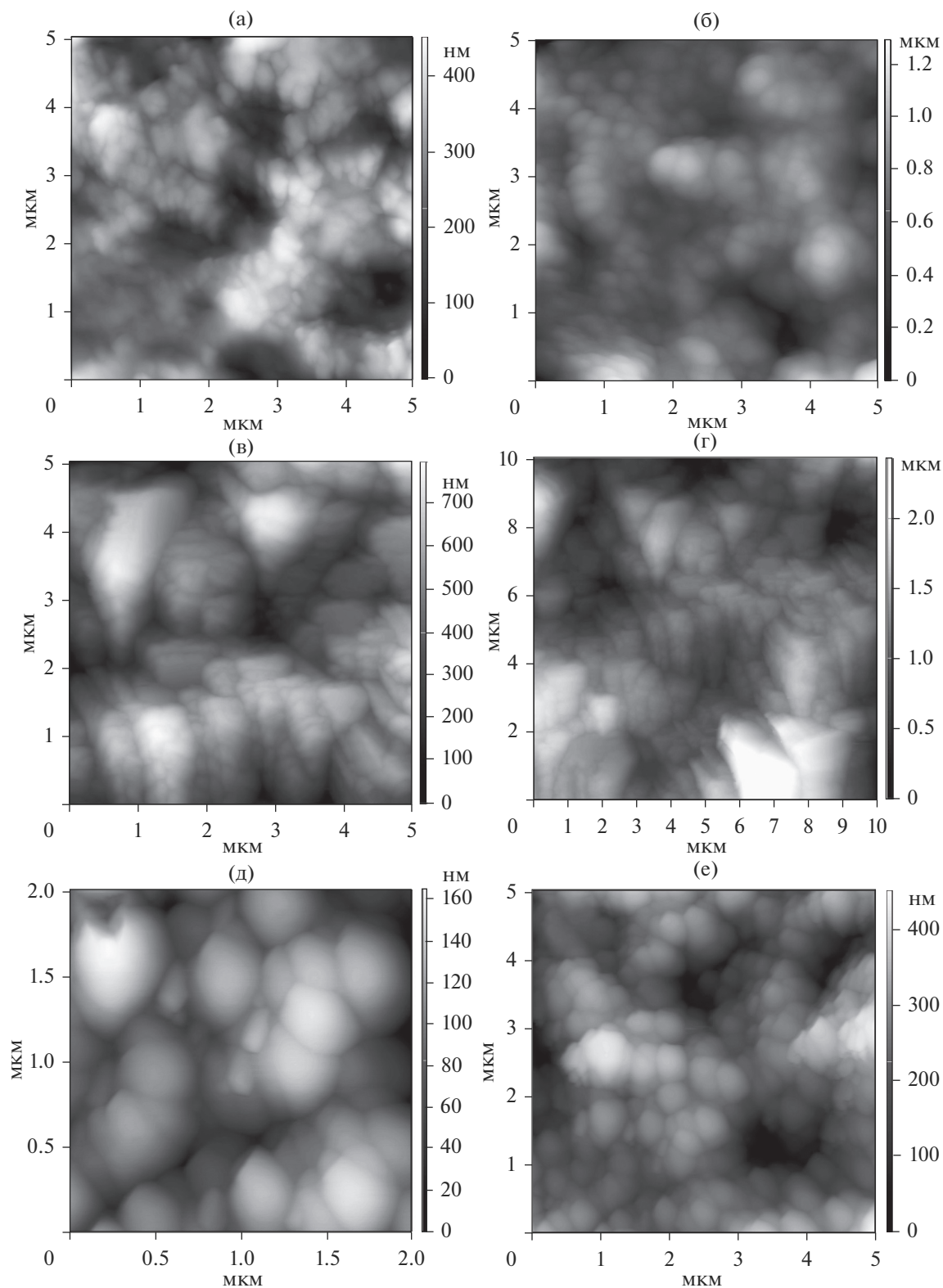
Рис. 2. Рентгенограмма полированной пластины из образца № 6.

интенсивности отражения (102), на рентгенограммах халцедона соотношения обратные. На рентгенограммах кварца интенсивность отражения (102) превышает интенсивность отражения (111) в 1.6–2.1 раза, на рентгенограммах халцедона в 3.5–5.2 раза [18]. Отношения интенсивностей  $I_{110}/I_{102}$  и  $I_{102}/I_{111}$  исследованных образцов

приведены в табл. 1. Из этих данных следует, что минералы, образующие образцы № 4 и № 7, по-видимому, представляют собой переходные формы между кварцем и типичными халцедонами.

Линии на рентгенограммах уширены. Размеры областей когерентного рассеяния  $D$ , оцененные с





**Рис. 3.** АСМ-изображения исследованных образцов: а – № 1, б – № 2, в, г – № 3, д, е, ж – № 4, з – № 5, и – № 6, к – № 7.

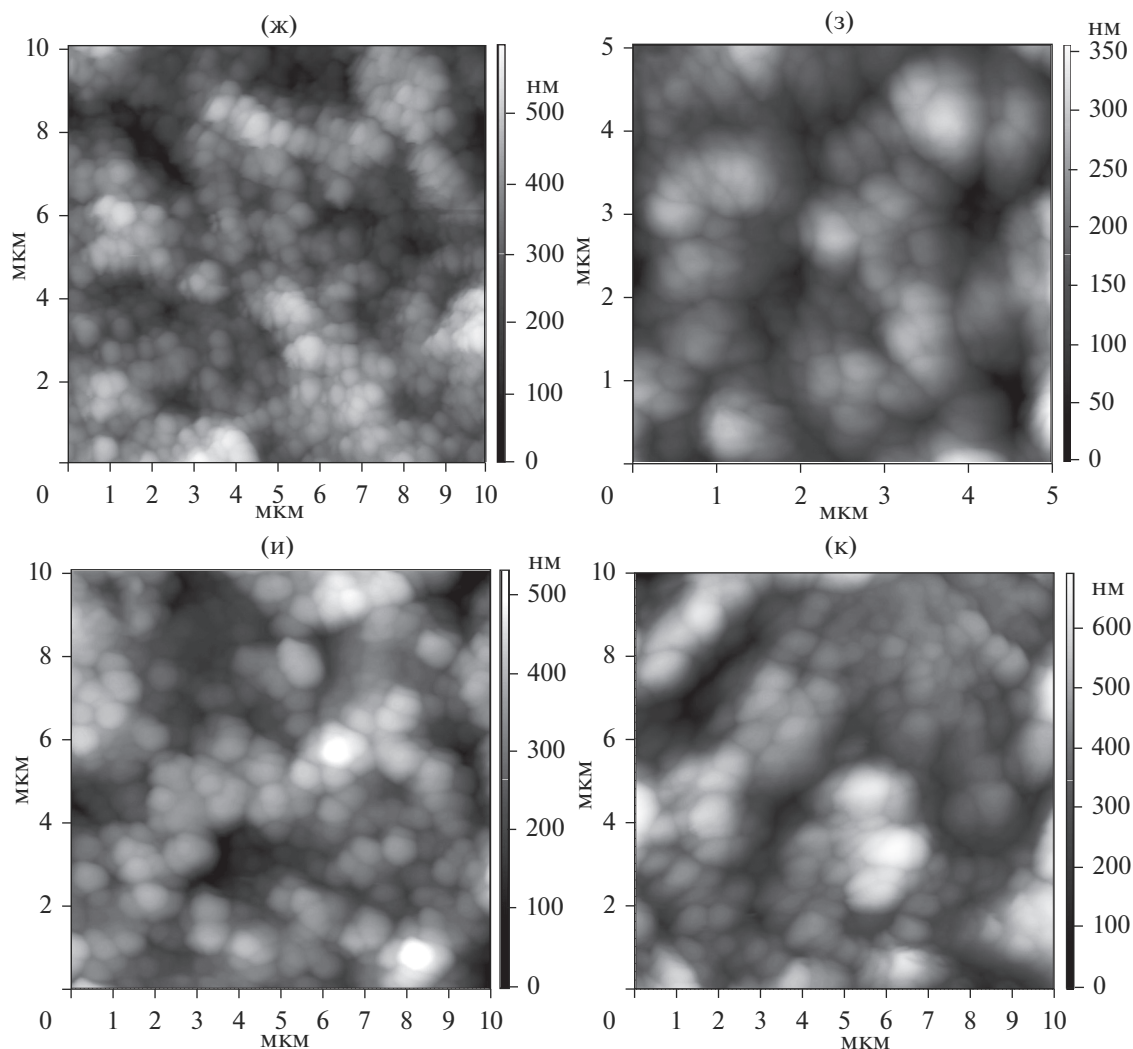


Рис. 3. Окончание

использованием данных для линий (112) и (211), варьировали от 22 до 68 нм (табл. 1).

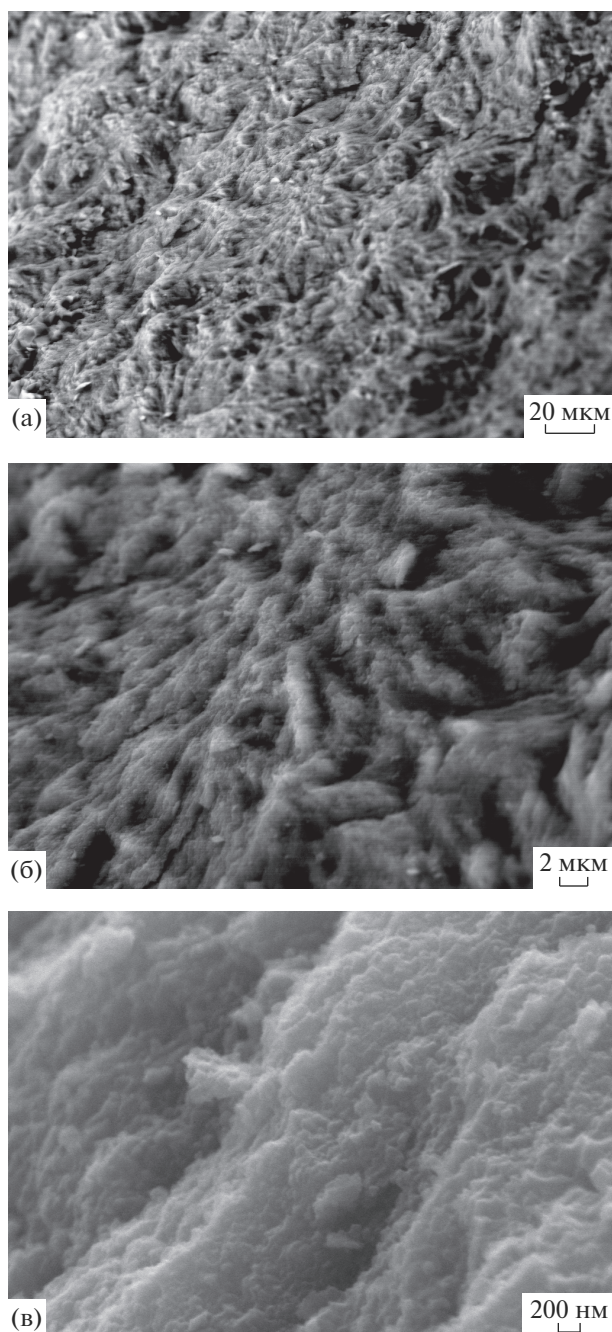
Изображения свежих поверхностей сколов, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии, представлены на рис. 3. Они свидетельствуют о наличии частиц округлой формы, которые образуют трехмерный каркас. Средний размер частиц слегка варьируется от образца к образцу, изменяясь в примерно от 0.25 до 0.7 мкм. Исключением является образец № 3, в котором соответствующие частицы имеют заостренную форму.

Также просматриваются полости (каналы сечением 1–2 микрона) в телах всех исследованных образцов (рис. 3).

На рис. 4 представлены изображения, полученные методом РЭМ, а на рис. 5 – изображения, полученные в оптическом микроскопе в скрещенных николях. На рис. 4 просматриваются

структуры в форме переплетающихся жгутов, с сечением порядка 1–2 мкм. Оптически им соответствуют области с контрастной картиной интерференции (черно-белые области на рис. 5). Они характеризуются типичным размером того же порядка и соответствуют зонам агрегата с различной кристаллографической ориентацией индивидов, что подтверждается закономерным просветлением и погасанием этих зон при вращении образца относительно плоскости поляризации.

Анализ приведенных выше данных рентгенофазового анализа, атомно-силовой, растровой электронной и оптической микроскопии позволил сделать вывод о том, что структура исследованных силицитов имеет несколько иерархических уровней организации. Наночастицы размером около 40 нм образуют округлые агломераты диаметром порядка 500 нм, содержащие 5000–10000 мелких частиц. В свою очередь, вторичные агломераты размером 500 нм образуют каркас,



**Рис. 4.** РЭМ-изображение образца № 4 в различных масштабах: а – 20 мкм, б – 2 мкм, в – 200 нм.

легко видимый на рис. 5. Сравнение рис. 3 и 5 показывает, что слияние вторичных агломератов имело ориентированный кристаллографический характер. Весь объем образца, показанного на рис. 4, состоит из переплетенных разветвленных кристаллических сростков.

Несмотря на окраску, исследованные образцы прозрачны в тонких слоях, что позволяет снять оптические спектры их пропускания (рис. 6). Ок-

но прозрачности лежит в пределах 0.25–2.75 мкм. В табл. 1 приведены максимальные величины пропускания.

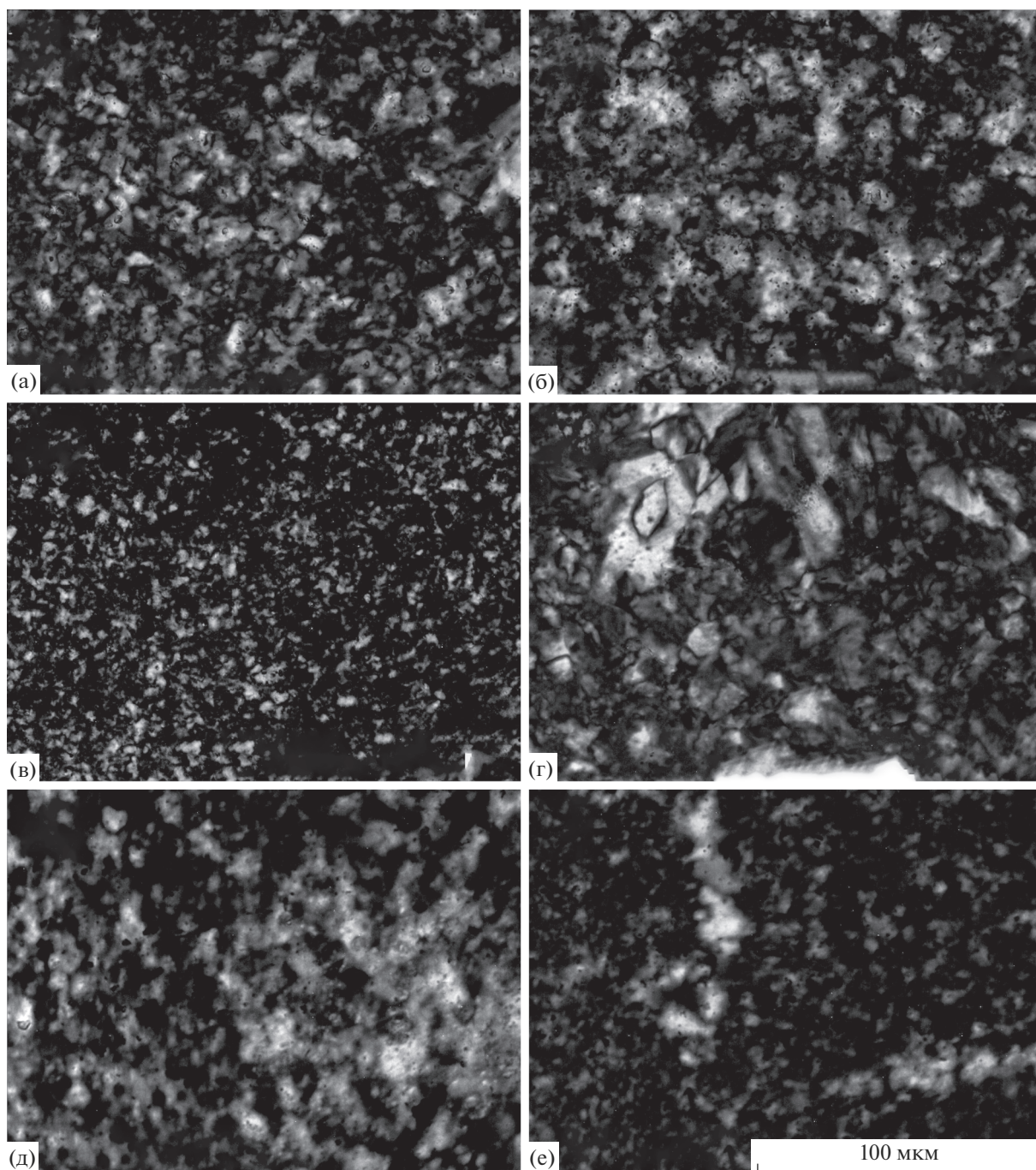
Спектры пропускания образцов показали полосы поглощения на длинах волн около 1420, 1920 и 2250 нм. Поглощение при длине волны от 2180 до 2380 нм может быть интерпретировано как комбинированный эффект колебаний силанольной группы (Si–OH) и силоксана (Si–O–Si). Поглощение от 1900 до 2060 нм связано с деформационными колебаниями OH-групп в молекулярной воде. Поглощение в области 1420 нм является обертоном колебательных мод OH [20]. На рис. 6. приведен для сравнения спектр пропускания компакта гидратированного фторида  $Ba_4Yb_3F_{17}$ , синтезированного по методике [10, 12]. В спектре присутствуют линии поглощения, связанные с наличием воды, а также полосы 920–980 нм, отвечающие электронным переходам иона  $Yb^{3+}$ .

Нагрев образцов кремния на воздухе при 1000°C приводил к их обесцвечиванию и незначительной потере массы (табл. 1). Очевидно, это связано с удалением воды, а для образца № 6 – углеродной микропримеси [19].

Как мы уже упоминали выше, кремний – это композиционный материал со сложной иерархической структурой. Последнее полностью согласуется с литературными данными: “В шлифах устанавливается структура по крайней мере двух уровней. Относительно более крупная – микрогранобластовая: зерна кварца или упорядоченные агрегаты халцедона размером 0.05–0.001 мм и меньше соединены конформно, плотно заполняют пространство, имеют лапчатую, амебовидную форму. Халцедоновые “зернышки” – не монокристаллы, и они угасают не сразу, как кварц, а узковолнисто, часто вееро- и крестообразно. Следовательно, они являются агрегатами тончайших, не видимых в световом микроскопе волокон (по размеру они коллоидальные), расположенных упорядоченно, субпараллельно, т.е. радиально [17].” Наши данные дополняют вышеприведенные наблюдения новыми результатами на наноуровне, полученными в первую очередь методом атомно-силовой микроскопии.

Изученные образцы натурального кремния имеют структуру, сходную с лабораторно синтезированными компактами различного химического состава, приготовленными в виде нанопорошков [7–13]. Трехмерные изображения АСМ свидетельствуют о наличии рыхлой с множеством каналов поверхности и о наличии, по всей вероятности, такой же структуры внутри объема образцов. При этом размер областей когерентного рассеяния, который можно сопоставить с величиной первичных наночастиц, достаточно близок (для фторидных наночастиц  $D = 25 \pm 5$  [12]). Однако размер округлых агломератов, выявляемый





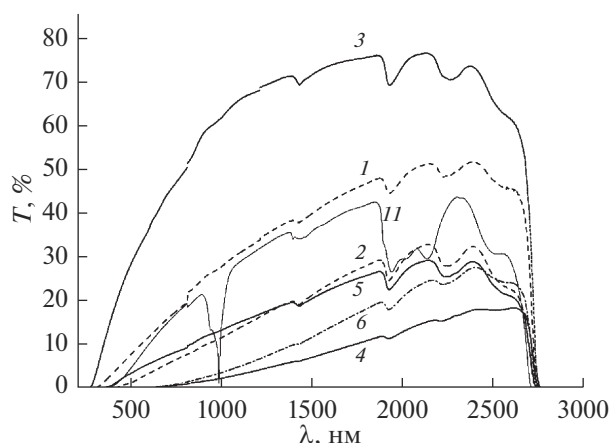
**Рис. 5.** Оптические изображения в скрещенных николях. Образцы: а – № 1, б – № 2, в – № 4, г – № 5, д – № 6, е – № 10.

методом АСМ, в случае лабораторных компактов составляет около 100 нм, что существенно меньше, чем для исследованных в данной работе образцов кремней (рис. 3). Для обоих классов объектов частицы, образующие каркас, не ограничены.

По-видимому, единство строения как природных, так и искусственных объектов, определяется подобностью процессов агломерации, происхо-

дящих при осаждении коллоидных наночастиц из раствора под действием силы тяжести.

Твердость кремней значительно выше, а содержание воды в них существенно меньше, по сравнению с лабораторно синтезированными компактами. Ключевым моментом является различное время созревания искусственных и натуральных образцов.



**Рис. 6.** Спектры пропускания полированных пластинок кремния (толщина 1 мм) и образца сравнения № 1, 2, 3, 5, 4, 6, 11 – номера образцов в табл. 1.

Исследованные образцы природных экзогенных силицитов следует отнести к объектам наноминералогии [21, 22].

Оптическая прозрачность объектов позволяет надеяться на создание на их основе нового типа оптических материалов.

Кроме того, благодаря пористой структуре исследованных образцов появляется возможность использования силицитов в качестве нанореакторов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования природных образцов силицитиов комплексом физических методов (рентгенофазовый анализ, атомно-силовая микроскопия, оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, оптическое пропускание) показали, что образцы содержат небольшое количество (~1%) воды и состоят из наночастиц халцедона размером 22–68 нм, которые образуют сложную иерархически организованную структуру.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность В.Н. Кузину за изготовление полированных пластинок, Э.М. Спиридонову и М.Е. Генералову – за обсуждение результатов, Л.Д. Исхаковой – за проведение микроанализа.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственным заданиям ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дифракционная нанофотоника. Под ред. Сойфера В.А. М.: Физматлит, 2011. 680 с.
2. Optical Properties of Photonic Structure: Interplay of Order Disorder. Ed. Limonov M.F., De La Rue R.M. CRC Press Taylor & Francis Group, ISBN 978-1-4398-7191-1. 514 p.
3. Летохов В.С. // ЖТФ. 1967. Т. 53. Вып. 4(10). С. 1442.
4. Wiersma D. // Nature. 2000. V. 406. P. 132.
5. García P.D., Sapienza R., López C. // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 12.
6. Fernandez J., Azkargorta J., Iparraguirre I., Balda R. // Proc. SPIE. 2017. V. 10100. P. 1010007.
7. Кузнецов С.В., Яроцкая И.В., Федоров П.П. и др. // Журн. неорганической химии. 2007. Т. 52. № 3. С. 364.
8. Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 4. С. 536.
9. Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Осико В.В. // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 8. С. 988.
10. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Маякова М.Н. и др. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 10. С. 1604.
11. Fedorov P.P., Mayakova M.N., Kuznetsov S.V. et al. // Mat. Res. Bull. 2012. V. 47. P. 1794.
12. Маякова М.Н., Кузнецов С.В., Федоров П.П. и др. // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 11. С. 1242.
13. Mayakova M.N., Luginina A.A., Kuznetsov S.V. et al. // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. № 6. P. 360. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2014.11.017>
14. Иванов В.К., Федоров П.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 12. С. 1204.
15. Годовиков А.А., Рипинен О.И., Моторин С.Г. Агаты. М.: Недра, 1987. 368 с.
16. Здорик Т.Б. // Природа. 1990. № 10. С. 40.
17. Фролов В.Т. Литология. Книга 1. М.: Изд. МГУ, 1992. 336 с.
18. Spiridonov E.M., Ladygin V.M., Yanakieva D.Ya. et al. Agates in Metavolcanics. Geological Conditions, Parameters and Time of Transformation of Volcanites into Mandelites with Agates. Ed. Panchenko V.Ya. “MOLNET” Спец. Выпуск журнала “Вестник РФФИ”. Moscow, 2014. 72 с.
19. Fedorov P.P., Maslov V.A., Voronov V.V. et al. // Nano-systems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2018. V. 9. P. 603. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-5-603-608>
20. Anderson J.H., Wickersheim K.A. // Surface Science. 1964. V. 2. P. 252.
21. Седлецкий И.Д. Коллоидно-дисперсная минералогия. М.-Л. Изд. АН СССР, 1945. 114 с.
22. Юшкин Н.П., Асхабов А.М. Наноминералогия: ультра- и микродисперсное состояние минералов. СПб.: Наука, 2005. 581 с.

## Flintstones as Nanostructured Chalcedons

**R. V. Gaynutdinov<sup>1</sup>, V. V. Voronov<sup>2</sup>, E. V. Chernova<sup>2</sup>, V. A. Maslov<sup>2</sup>, M. N. Mayakova<sup>2</sup>,  
A. S. Chislov<sup>2</sup>, I. A. Novikov<sup>3</sup>, P. P. Fedorov<sup>2</sup>, \***

<sup>1</sup>*Crystallography and Photonics Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

<sup>2</sup>*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

<sup>3</sup>*Research Institute of Eye Diseases, Moscow, 119021 Russia*

\**e-mail: ppfedorov@yandex.ru*

Natural samples of exogenous silicites investigated a combination of physical methods (X-ray phase analysis, atomic force microscopy, optical microscopy, scanning electron microscopy, optical transmission). The samples contain a small amount (~1%) of water and consist of chalcedony nanoparticles with a size of 22–68 nm, which form a complex hierarchically organized structure.

**Keywords:** flint, quartz, chalcedony, nanomineralogy, photonics.