

УДК 552.12+552.55](571.6)

## ПРИРОДНЫЕ ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ: НАНОСТРУКТУРЫ КОНТРОЛИРУЮТ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Баркар А.В.<sup>1</sup>, Чусовитин Е.А.<sup>2</sup>, Галкин К.Н.<sup>2</sup>, Бушкарева К.Ю.<sup>1</sup>**

<sup>1)</sup> *Дальневосточный геологический институт ДВО РАН*

<sup>2)</sup> *Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН  
г. Владивосток*

В последнее время назрела проблема изучения эффектов взаимодействия света с фотонно-кристаллической решеткой опалоподобных фотонных кристаллов. Такие трехмерные фотонные кристаллы способны управлять световыми потоками - селективно расщеплять, поворачивать и изменять их интенсивность. Однако наши последние исследования показали, что для управления световым потоком достаточно двумерной фотонной зоны. Такие 2D- фотонные зоны в виде тонких слоев-сеток с регулярно расположенными ячейками были обнаружены в хаотической матрице глобул кристобалита в природных гидротермальных благородных опалах. В этой работе мы исследуем, как действуют 2D фотонные зоны в природе, как и при каких условиях, минерал приобретает способность усиливать/ гасить потоки света с определенной длиной волны, т.е. контролировать световой поток.

*Ключевые слова: иризирующие природные минералы, опал, лабрадор, микро- и наноструктуры.*

### ВВЕДЕНИЕ

Некоторые природные минералы могут изменять свой цвет в зависимости от угла падения света (опал, некоторые разновидности полевых шпатов, кварц, корунд, реже берилл). Это явление в геологии называется иризация или опалесценция. С физической точки зрения в таком минерале происходит дифракция электромагнитного излучения в диапазоне волн видимого света. Необходимым и достаточным условием возникновения дифракции света служит решетка, имеющая ячейки, сопоставимые с длиной волн видимого света (380—760 нм). Отсюда следует, что минералы, в разной степени обладающие этим свойством (иризацией), имеют на своей поверхности или внутри кристаллов структуры, отвечающие этим условиям. Для изучения структуры столь малых объектов были использованы атом-

но-силовая и электронная микроскопия, позволяющие исследовать природные (и искусственные) минералы на наноуровне.

Нами были изучены образцы иризирующих минералов: 1) благородные опалы осадочного и гидротермального происхождения из различных месторождений России, Австралии, Африки, 2) лабрадора, иризирующего в синих тонах, из Джугджура (Россия), с Волыни (Украина).

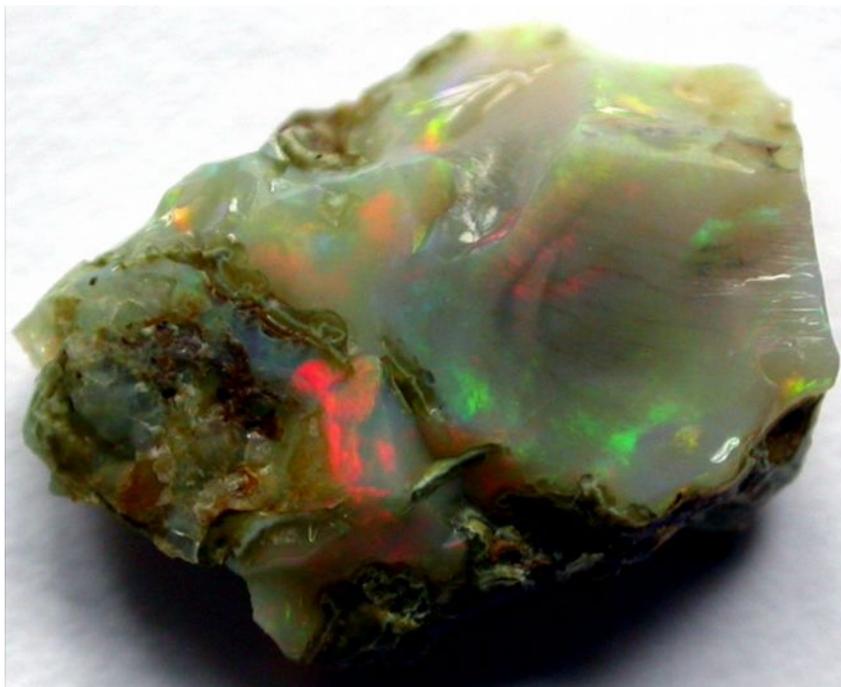


Рис. 1. Иризация в благородном опале гидротермального происхождения.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На атомно-молекулярном уровне ( $10^{-10}$  м) минералы исследовались на рентгеновском микро-дифрактометре D8 Discover, ПО GADDS (Bruker), использовалось монохроматизированное медное излучение  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  (40kV, 20mA, коллиматор 0,3mm).

Исследования наноуровневой структуры проводились на атомно-силовых сканирующих микроскопах (AFM) Solver и INTEGRA Aura фирмы NT-MDT (г. Зеленоград). Микроструктура исследовалась на электронных сканирующих (растровых) микроскопах (SEM) JEOL/EO JSM-6490 и EVO 50 XVP Zeiss. Для исследования на AFM образцы были отполирова-

ны и протравлены, а для исследования на SEM, кроме того, напылены углеродом или золотом.

Исследование оптических свойств проводилось на спектрофотометре Hitachi U-3010 с интегрирующей сферой (200-900 нм) и на монохроматоре MSDD-1000 (800-1650 нм).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Благородный опал.** Так называется ювелирная разновидность водного кремнезема, он выделяется характерной «игрой света» в различных частях видимой области спектра. Образуется опал в корках выветривания (экзогенный тип) и в вулканиках в постмагматическую стадию (гидротермальный тип). Общеизвестно, что экзогенный благородный опал аморфен на молекулярном уровне, но имеет характерную структуру на наноуровне. На рис.2 показаны дифрактограммы опалов экзогенного и гидротермального происхождения: первые образуют размытый максимум на главной линии  $\alpha$ -кristобалита, для вторых же пики хорошо выражены.

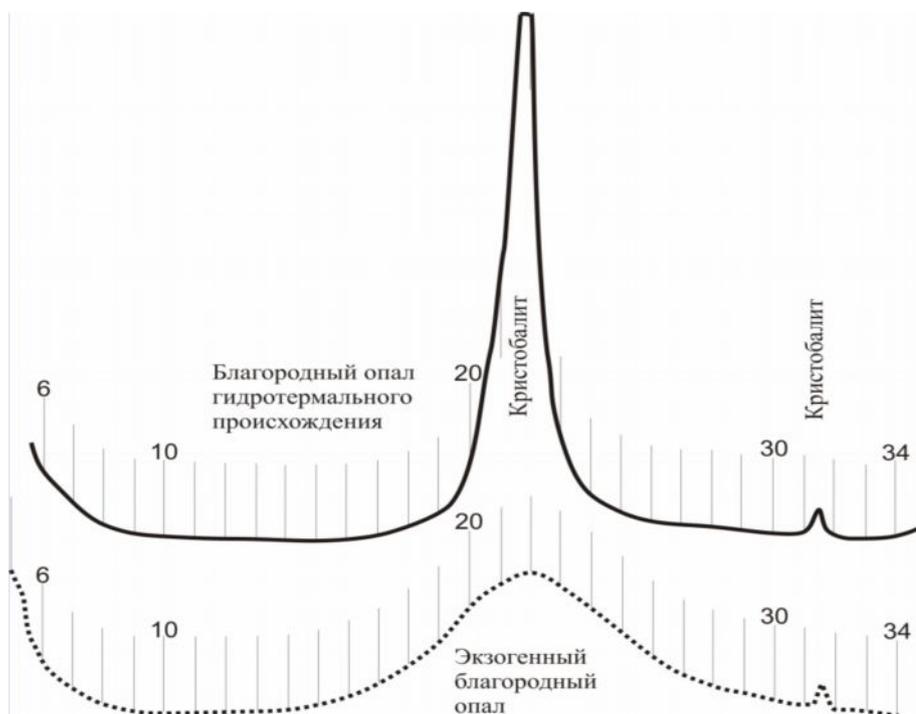


Рис. 2. Структуры благородных опалов различного происхождения на молекулярном уровне. Рентгеновский дифрактометр D8 DISCOVER (CuK $\alpha$  монохроматизированное излучение).

Общеизвестно, что экзогенный благородный опал является природным трехмерным фотонным кристаллом [1, 2, 3], глобулы которого равноразмерны (~200 нм) и упорядочены по закону плотнейшей кубической или гексагональной (рис. 2) упаковки [4, 5, 6]. Упорядоченные таким образом наночастицы образуют пространственную решетку, на которой происходит дифракция света, в результате чего и возникает опалесценция.

В отличие от экзогенных (рис.3) благородные опалы гидротермального происхождения на молекулярном уровне сложены кристобалитом, глобулы которого, согласно нашим последним исследованиям, не имеют упорядоченности дальнего порядка (рис. 4) [7].

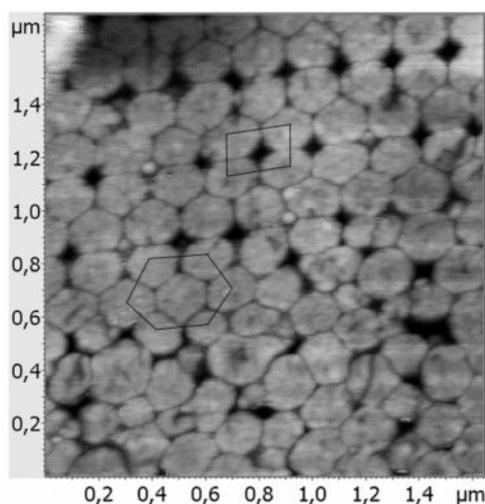


Рис. 3. Чередование «слоев» кубической и гексагональной упаковки в экзогенном благородном опале. ACM Solver NT-MDT.

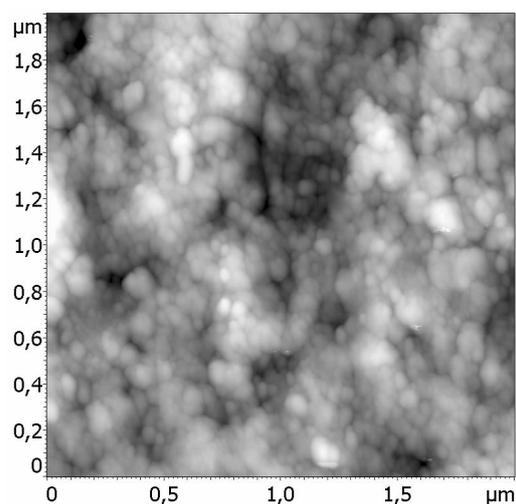


Рис. 4. Отсутствие упорядоченности в гидротермальном благородном опале. ACM Solver NT-MDT.

Однако периодические структуры в гидротермальных опалах есть. В основной массе опала нами обнаружены тонкие слои-сетки с закономерно расположенными ячейками (рис. 5), их размер (150-300 нм) варьирует в пределах  $\lambda/2$  видимого света. В случае, когда размер ячеек не попадает в указанный выше интервал (нами были встречены слои с размером ячейки около 500 нм), опалесценция в опале не наблюдается.

Сами ячейки образованы мелкими (40-60 нм) хаотически расположенными глобулами. Выяснилось, что ячеистая структура не распространяется глубоко внутрь опала, ее толщина сравнима с размерами ячейки (рис. 6). Снизу и сверху она перекрыта опаловыми сплошными слоями с хаотической упаковкой глобул. Конфигурация ячеек гексагональная (рис. 7), хотя метаморфическое воздействие часто искажает первоначальную форму ячеек. Таким образом, они представляют собой природные двумерные фотонные кристаллы, запрещенная зона которых располагается в видимой области электро-магнитного излучения.

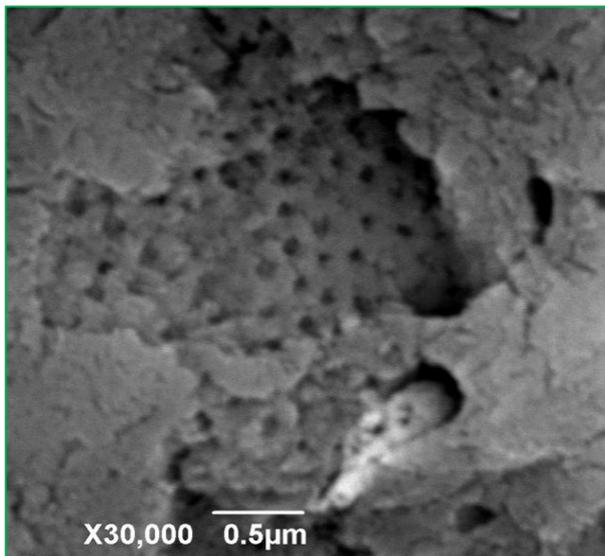


Рис. 5. Ячеистый слой-сетка в основной массе гидротрмального благородного опала. EM JEOL/EO JSM-6490.

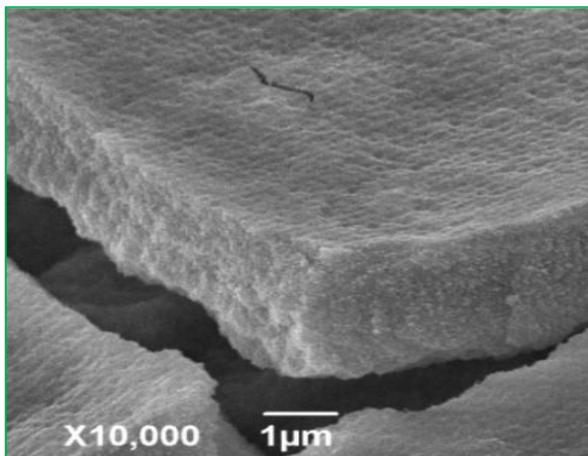


Рис. 6. Ячеистый слой в основной массе гидротермального благородного опала. EM JEOL/EO JSM-6490.

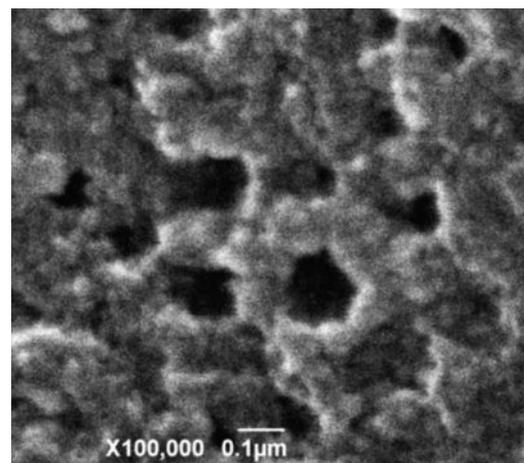


Рис. 7. Гексагональная конфигурация в ячейках гидротрмального благородного опала. EM JEOL/EO JSM-6490.

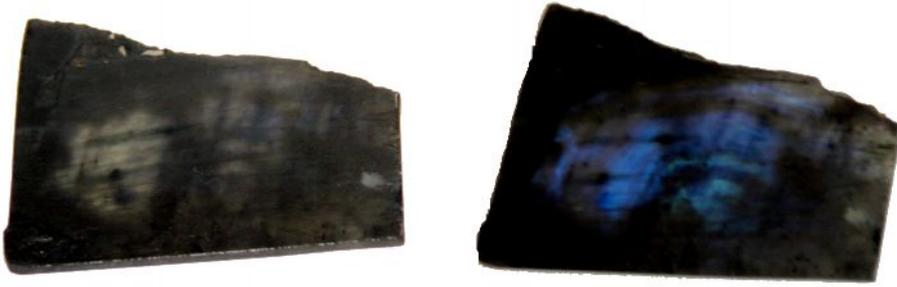


Рис. 8. Пластина иризирующего лабрадора. Слева иризация отсутствует. Справа после поворота образца наблюдается иризация в синих тонах.

**Лабрадор.** Это минерал группы плагиоклаза семейства полевых шпатов, обладающий радужной иризацией (рис. 8) в узкой области (при повороте образца на  $10-15^{\circ}$  иризация пропадает).

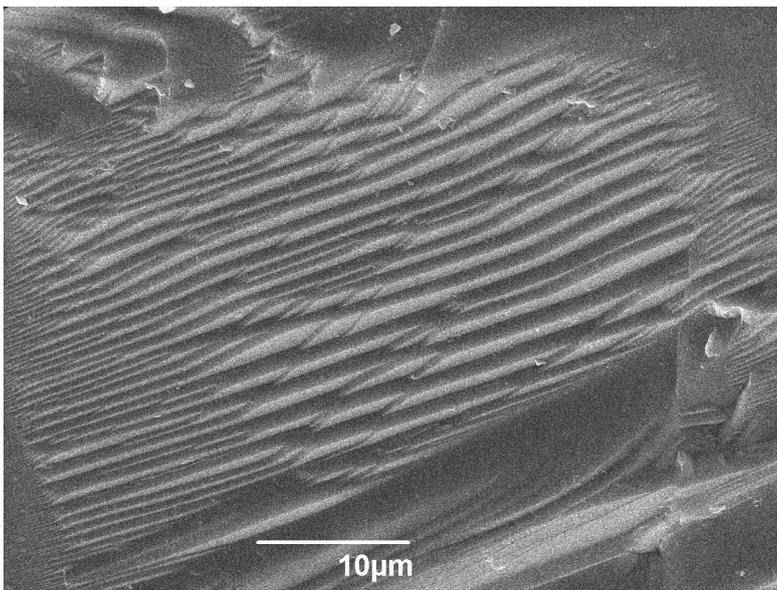


Рис. 9. Ламели альбита в лабрадоре.  
EM JEOL/EO JSM-6490.

По химическому составу лабрадор представляет собой изоморфную смесь альбита  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  и анортита  $\text{Ca}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , содержание альбита в лабрадоре колеблется от 50 до 70%, анортита, соответственно, от 30 до 50%. Твердые растворы плагиоклаза, гомогенные при высокой температуре, при остывании претерпевают ряд структурных превращений. При понижении температуры упорядочение Al и Si по позициям в каркасе чистого альбита является энергетически выгодным процессом, в результате чего происхо-

дит обособление (рис.9) плагиоклаза с малыми номерами [8]. В семидесятих годах прошлого века многие исследователи изучали явление распада в плагиоклазах, в частности в лабрадорах [9, 10, 11, 12, 13, 14]. Оказалось, что масштаб распада в лабрадоре слишком мал для проведения точного количественного анализа и различия между двумя типам ламелей так и остались неопределенны.

Для выяснения особенностей лабрадора на атомно-молекулярном уровне нами были получены рентгеновские спектры в нескольких точках и по площади 0.02x0.02мм на поверхности кристалла лабрадора, где наблюдался эффект иризации, а также на участках, где иризация отсутствовала. Выяснилось, что иризирующие и неиризирующие участки лабрадора имеют различную структуру на молекулярном уровне.

С помощью АСМ были исследованы участки с иризацией в синих тонах и участки, где световых явлений не наблюдалось. Неиризирующие участки лабрадора сложены хаотически упакованными сферическими глобулами размером 50-150 нм. Глобулы могут образовывать обособленные скопления размером около 500 нм. АСМ изображения поверхности иризирующих зон лабрадора представлены на рисунке 10. Из рисунка видно, что на участках, где наблюдалась иризация, наночастицы линейно упорядочены (рис. 10А). Эти упорядоченные структуры, ширина которых сопоставима с длиной волны видимого света, образуют фотонную зону в кристалле лабрадора, на которой и происходит интерференция.

Фотонная зона в лабрадоре образована «пористыми» (скелетными) слоями, которые могут чередоваться с «нормальными» слоями, состоящими из сферических глобул. Количество «пористых» слоев может преобладать (рис. 10 А-Б), может быть незначительным (рис. 10 В) или такие слои могут вовсе отсутствовать (рис. 10Г). Размер сферических глобул, слагающих «нормальные» слои варьирует от 50 до 150 нм. «Скелетные» слои образуют ячейки размером 200-250 нм, сложенные в свою очередь, мелкими округлыми частицами (10-20 нм). Таким образом, в иризирующий лабра-

дор на наноуровне сложен линейно упорядоченными частицами, образующими решетку, на которой интерферирует свет.

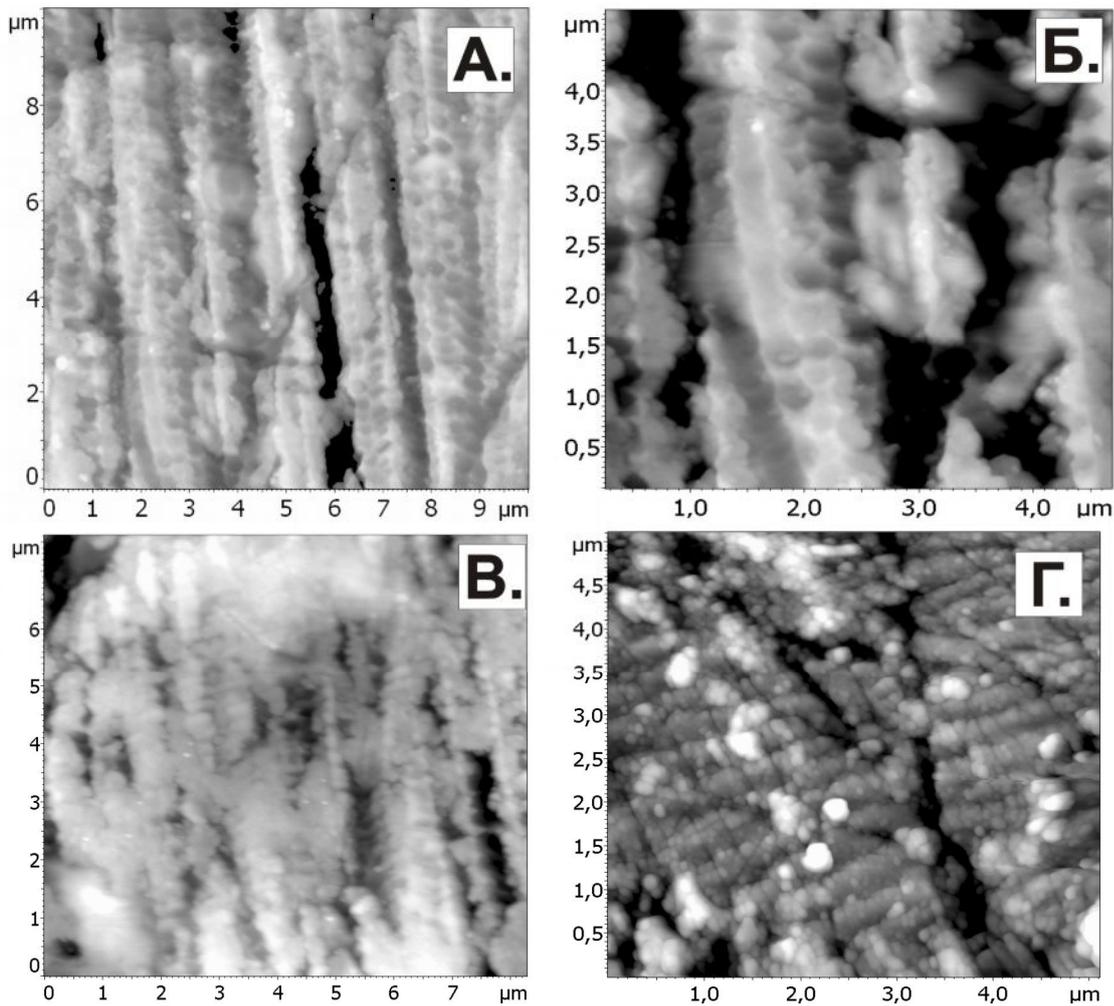


Рис. 10. Строение иризирующей зоны лабрадора на наноуровне, AFM: А - фотонная зона, образованная линейно упорядоченными «скелетными» структурами, Б - сферические глобулы в «скелетных» структурах, В - чередование сферических глобул и «скелетных структур», Г- участок, сложенный только сферическими глобулами.

Кроме того, были зарегистрированы спектры отражения и пропускания, рассчитаны оптические функции. Было установлено, что в лабрадоре имеются две фазы с различными ширинами запрещенных зон 0.53-0.55 эВ (2.2 мкм) и 3.5 эВ (350 нм), первое соответствует слоям с нормальной упаковкой глобул и второе - упорядоченным «скелетным» слоям.

## ВЫВОДЫ

Приведены результаты изучения иризирующих/опалесцирующих природных кристаллов методами электронной, атомно-силовой микроскопии вкупе с другими современными методами. Обнаружены и изучены закономерные структуры внутри кристаллов (опалов, лабрадоров), на которых дифрагирует свет. Анализ поверхности на наноуровне показал наличие упорядоченных структур, размеры которых сопоставимы с длинами волн видимого электро-магнитного излучения. Выявлены особенности опалов на наноуровне в зависимости от генетического типа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Барышев А.В., Каплянский А.А., Кособукин В.А. и др. Спектроскопия запрещенной фотонной зоны в синтетических опалах // Физика твердого тела. 2004. Т. 46, Вып. 7. С.1291-1299.
2. Кавтрева О.А., Анкудинов А.В., Баженова А.Г. и др. Оптическая характеристика натуральных и синтетических опалов методом спектроскопии брэгговского отражения // Физика твердого тела. 2007. Т.49. Вып. 4. С.674-680.
3. Романов С.Г. Анизотропия распространения света в тонких пленках опалов // Физика твердого тела. 2007. Т.49. Вып. 3. С.512-522.
4. Sanders J.V. Color of precious opal // Nature. 1964. V. 204. N. 4964. P. 1151-1153.
5. Jones J.B., Segnit E.R. The nature of opal I: Nomenclature and constituent phases // Journ. Soc. Austr. 1971. V. 6. P.301-315.
6. Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.К. Благородные опалы. Новосибирск. Наука. 1987. С. 183.
7. Высоцкий С.В., Карабцов А.А., Курявый В.Г. Благородные опалы месторождения Радужное (северное Приморье, Россия): проблема строения и генезиса // Перспективные направления. Развитие нанотехнологий на Дальнем Востоке России. 2007. С. 126-137
8. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. Москва: КДУ. 2008. 736 с.
9. Raman C.V., Jajaraman A. The structure of labradorite and the origin of its iridescence// Proc. Indian Acad. Sci. 1950. A. 32. N 1.
10. Пазюк Л.И.О природе иризации андезин-лабрадора// ДАН СССР. Т. 98. 1954. С. 455-469.
11. Barrier E. Pense J. Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Labradoriten// Naturwissenschaften 44. 1957. P.110-111.
12. Nissen H.-U., Eggmann H., Laves F. Schiller submicroscopic lamellae of labradorite// Preliminary report. Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt. 1967. 47. P. 289-302.

13. Nissen H.-U., Champness P.E., Cliff G., Lorimer G.W. Chemical evidence for exsolution in a labradorite// *Nature Phys. Sci.* 1973. 245. P.135-137.
14. Крамаренко Н.К. Фазовый состав, пластинчатое строение и иризация плагиоклаза. Киев: Наукова думка, 1975. 106 с.

NATURAL PHOTON CRYSTALS: NANOSTRUCTURES  
OPERATE OPTIC PROPERTIES

*A.V. Barkar, E.A.Tchusovitin, K.N. Galkin, K.Yu. Bushkareva*

*Fareast Geological institute FEB RAS*

There are some new results of the study of light and photon zones interaction. It is known that 3D photon zones are able to operate light streams: to turn, to split there selectively, change their intensity. But it is of enough two-dimensional photon zone for management of a light. These photon zones are produced by thin grids with regularly ordered cells and placed in chaotic matrix. Precisely, these structured blocks and thin films lead to spectral dispersion of light and appearance of iridescence.

*Keywords: iridescence in natural minerals, noble opal, labrador, micro- and nanostructure, photon zones.*