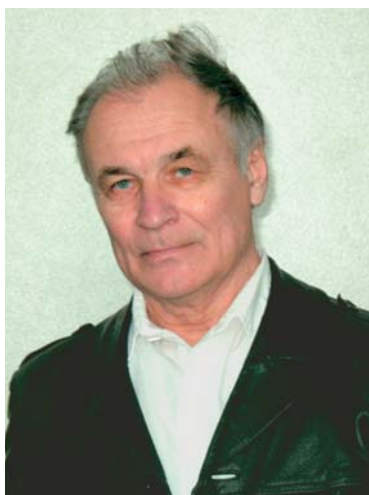


О Т Б Л А Г О Р О Д Н О Г О О П А Л А К н а н о п л е н к а м

Синтетическими драгоценными камнями сегодня никого не удивить. Рукотворные рубины и сапфиры сияют в кольцах и серьгах, а синтетические алмазы, как самые твердые природные камни, с успехом используются не только в ювелирной промышленности. Однако мало кто знает, что наиболее сложной задачей по созданию драгоценных камней оказался синтез благородного опала — одного из самых необычных и таинственных минералов с алмазной цветовой игрой. Подробно изучив динамику процесса роста опалов, ученые научились производить искусственный минерал, аналогичный природному. Необычные характеристики этого драгоценного камня сегодня привлекают не только любителей роскоши, но также физиков и технологов, поскольку с его помощью можно создать фотонику будущего

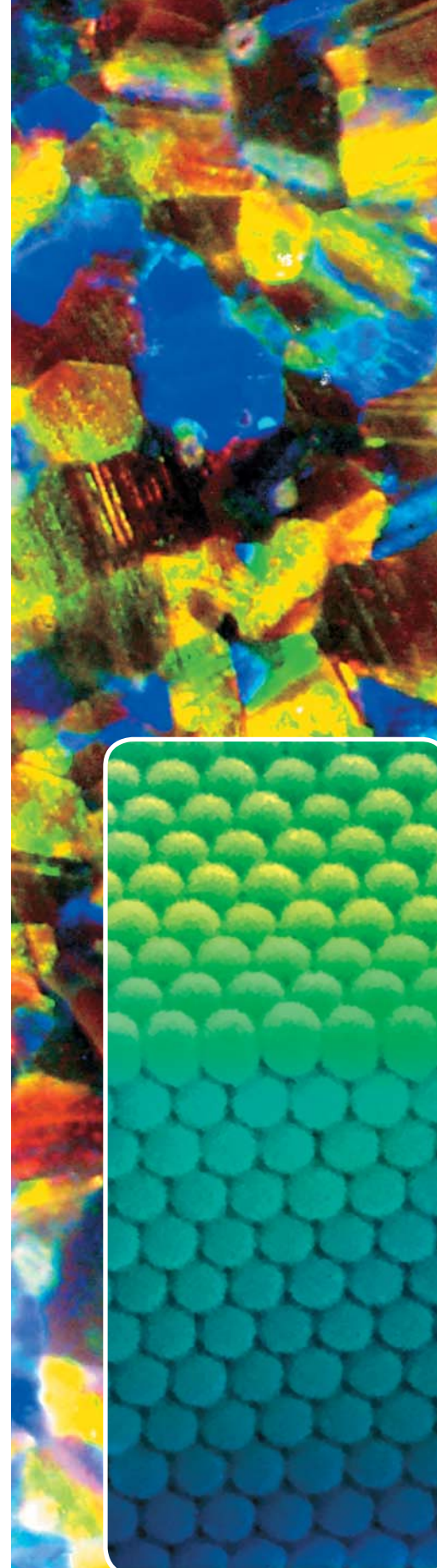


КАЛИНИН Дмитрий Валентинович — доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Института геологии и минералогии СО РАН (Новосибирск). Награжден орденом «Знак Почета», медалью «За трудовую доблесть», премией им. Авиценны. Имеет 15 патентов на изобретения и 176 публикаций в научных журналах



СЕРДОБИНЦЕВА Валентина Васильевна — кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геологии и минералогии СО РАН (Новосибирск). Автор 88 публикаций в научных журналах

Характеристические оптические исследования фотонно-кристаллических пленок опала выполнены в Институте автоматики и электрометрии СО РАН д. ф.-м. н. А. И. Плехановым



Однородная структура вертикального скола монокристаллической пленки опала

Само название этого удивительного камня символично. Предполагают, что слово «опал» произошло от санскритского «упала», что в переводе означает «драгоценный камень». И благородный опал (*precious opal*) полностью оправдывает свое имя: он стоит в одном ряду с цветными драгоценными камнями, такими как изумруд и рубин, а черный благородный опал превосходит по стоимости даже бриллианты.

Уникальной особенностью этого камня является завораживающая игра цвета, связанная с дифракцией белого света на цветные составляющие. Причина этого явления заключена в регулярной наноразмерной внутренней структуре камня, подобной кристаллической.

Любой образец благородного опала состоит из соприкасающихся между собой доменов (блоков) регулярной структуры, которые ориентированы различным образом. Потому так изменчив и богат красками «рисунок» дифракционной игры, возникающей при повороте камня относительно падающего света; так создается поразительный эффект «живой» цветовой радуги этого необычного минерала.

подавляющее большинство месторождений благородного опала (96 %) находится на одном континенте — в Австралии. Первые попытки синтеза искусственных опалов были осуществлены французом Пьером Гильсоном в 1974 г. И сегодня две японские компании — *Kyocera* и *Inamori* — выпускают коммерческие синтетические опалы по разработанной ими технологии. Эти камни так и называются — *опалы Гильсона*, — поскольку по сути являются лишь имитацией природных камней: пространство между частицами кремнезема заполнено в них пластмассой.



Месторождений благородного опала в России нет. Это и было одной из причин, по которым около тридцати лет назад ученые из Новосибирского института геологии и минералогии СО РАН включились в «соревнование» по созданию синтетических благородных опалов, не уступающих по своим качествам природным драгоценным камням.

Седиментация или нанокристаллизация?

Первое сообщение о том, что регулярная структура благородного опала сложена *монодисперсными сферическими частицами кремнезема* (МСЧК) относится еще к 1964 г. В последующие годы внутреннее строение этого минерала с помощью электронной микроскопии изучалось многими исследователями.

С момента открытия регулярной структуры благородного опала и до последнего времени считалось, что этот минерал образуется в результате гравитационного осаждения (*седиментации*) МСЧК из щелочных коллоидных растворов (суспензий) в трещинах и пустотах осадочных пород с последующей их укладкой (самосборкой) в кристаллоподобную структуру.

Именно таким способом — путем спонтанного осаждения МСЧК либо осаждения с помощью центрифуг из суспензий в воде или этиловом спирте — получали синтетические опалы и новосибирские ученые, также первоначально придерживавшиеся гравитационной теории образования опалов. Первые предположения о том,

что все не так просто и что этот минерал является результатом разновидности процесса кристаллизации, возникли вследствие просмотра большого количества образцов австралийского благородного опала в ходе визита новосибирцев в Австралию в 1996 г.

Однако окончательное решение о том, что благородный опал образуется путем *объемной кристаллизации* концентрированных (в результате седиментации) суспензий МСЧК, сложилось после знакомства с работой японского исследователя Т. Окубо (Okubo, 1993), изучавшего термодинамику перехода в упорядоченное состояние суспензий сферических частиц полистирола, метилметакрилата и кремнезема. В дальнейшем новосибирским исследователям довольно быстро удалось осуществить объемную направленную кристаллизацию опала в различных вариантах: с поверхности концентрированной суспензии на глубину и, наоборот, со дна сосуда к поверхности; более того — вырастить отдельные пластинчатые монокристаллы опала на поверхности суспензии.

Кристаллы в ретроспективе

Стало совершенно очевидно, что благодаря седиментации МСЧК происходит концентрирование суспензий до критической концентрации, после чего в них и происходит процесс кристаллизации опала. Образующиеся структурные блоки являются не чем иным, как *нанокристаллами*, а в целом поликристаллическая структура опала оказывается похожей на очень «увеличенную» структуру металла.

Следует уточнить, что термин «кристаллическая структура» по отношению к природному или синтетическому опалу носит все же условный характер: кристаллами эти образования являются лишь ретроспективно. На самом деле в процессе нанокристаллизации в концентрированных суспензиях участвуют отрицательно заряженные сферические частицы кремнезема, окруженные двойным диффузионным слоем противоионов, так что в целом эти образования являются электрически нейтральными.

Между последними существует межчастичное взаимодействие: молекулярное притяжение масс МСЧК, гравитационные силы как эквивалент молекулярного притяжения и при соприкосновении противоионных атмосфер — электростатическое отталкивание. На расстояниях между частицами, характерных для концентрированных суспензий, силы отталкивания намного

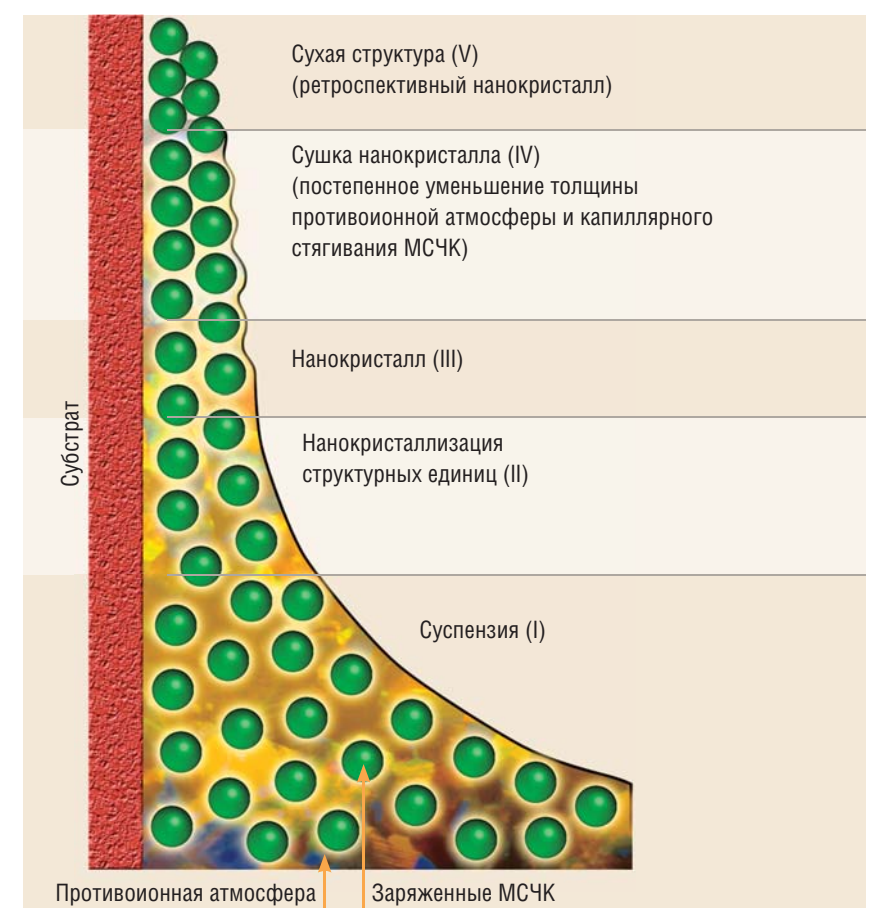
превышают силы притяжения, поэтому для успешной нанокристаллизации необходимо ограничить объем, где идет процесс (создать так называемые стесненные условия).

Таким образом, в реальности МСЧК в регулярной структуре опала первоначально находятся на некотором расстоянии друг от друга и разделены жидкими прослойками дисперсионной среды, которые по толщине примерно равны толщине двух ионных атмосфер частиц-соседей. Именно к таким «настоящим» нанокристаллам относятся все теоретические рассуждения и расчеты, как и практически выполняемый эксперимент. Теряя дисперсионную среду, нанокристаллы превращаются в «сухие» структуры, где МСЧК находятся уже в непосредственном контакте. Это и будет то, что мы называем опалом.

Теория ДЛФО (названная по первым буквам фамилий исследователей: Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека) позволяет рассчитать потенциальные энергии притяжения и отталкивания на реальных расстояниях между частицами в суспензии или в первоначальном нанокристалле. Однако с этих позиций подход к анализу процесса нанокристаллизации оказывается малопродуктивен. Данную проблему более оправданно рассматривать не с позиции энергии частиц, а с точки зрения сил межчастичного взаимодействия. Также необходимо, помимо сил притяжения/отталкивания и гравитационных сил, учитывать еще и силы дипольного взаимодействия, возникающего при деформации ионной атмосферы.

Такой подход позволяет в конкретных экспериментальных случаях рассчитывать величины противоположно действующих сил и корректировать их действие еще в суспензии, практически добываясь баланса сил, что имеет место в нанокристаллах.

Нанокристаллы, содержащие дисперсионную среду, могут быть



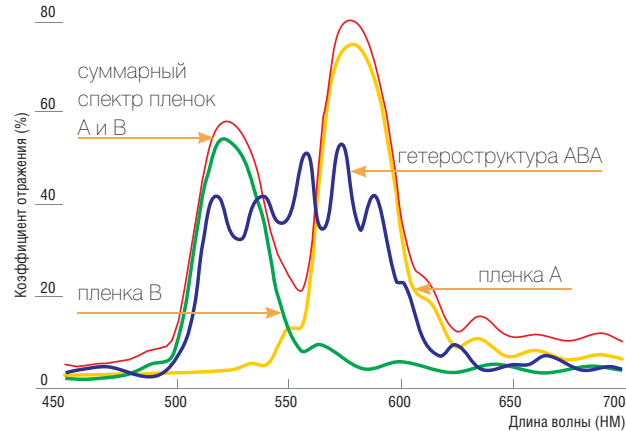
легко механически разрушены и диспергированы в собственной дисперсионной среде (вода, этиловый спирт) до вторичной суспензии, которая в покое вновь кристаллизуется. Механизм данного явления, известного как *обратимая тиксотропия*, ранее малоизвестный, легко объясним в рамках вышеизложенных представлений.

На основе теории нанокристаллизации благородного опала ученые смогли осознанно подойти к синтезу высококачественного драгоценного камня, понять природу многочисленных дефектов структуры, а также разработать методы, позволяющие избежать их появления. В результате удалось получить не только образцы минерала, по всем параметрам идентичные природному камню, но также объемные нанокристаллы опала с высокими фотонно-кристаллическими характеристиками, изученными в Физико-техническом институте (ФТИ) им. А. Ф. Иоффе РАН.

Опаловые нанопленки

Регулярная наноструктура опала давно привлекла внимание физиков как перспективный фотонно-кристаллический материал (Yablonovitch, 1987). В дальнейшем исследования по этой теме велись как у нас в стране: в ФТИ, — так и в нескольких крупных зарубежных научных центрах. Внимание исследователей сосредоточилось на получении опаловых пленок на твердой подложке, которые, будучи оптически прозрачными, могут иметь толщину до нескольких микрон и состоять из десятков слоев МСЧК.

Качественные опаловые пленки являются базовым материалом, на основе которого могут создаваться различные функциональные материалы для использования в таких микрофотонных устройствах, как переключатели, перестраиваемые фильтры, волноводы, микролазеры, суперпризмы, волноводные расщепители, резонаторы и т. п. Поскольку действие фотонных кристаллов можно в общих чертах сравнить с действием полупроводниковых кристаллов, то резонно предположить, что на смену электронике со временем придет фотоника, работающая «на свете».



Спектр отражения от опаловых пленок, сложенных частицами разных размеров (А и В), а также от пленочной гетероструктуры, состоящей из трех пленок (АВА). Угол падения света равен 5°

Однако на этом пути имеется существенное препятствие: выяснилось, что как в объемных кристаллах, так и в пленках возникает множество дефектов структуры, главными из которых являются *поликристаллическость, двойники и микротрещины*. Избежать их появления и получить высококачественные опаловые пленки, монокристаллические по всей плоскости подложки, оказалось трудной задачей. Но все-таки выполнимой. Опираясь на представления о нанокристаллизации, а не полагаясь на процесс «самосборки», в Новосибирске научились методом подвижного мениска выращивать монокристаллические фотонно-кристаллические пленки с минимумом дефектов, коэффициент отражения которых в фотонной запрещенной зоне достигает 90 %.

Проблема получения функциональных материалов на основе опаловых пленок сводится, в частности, к созданию в монокристаллической пленке не беспорядочных, а закономерно расположенных дефектов, которые приводят к появлению разрешенных состояний в фотонной запрещенной зоне. Одним из основных путей решения этой сложной задачи является нанокристаллизация так называемых *оптических сверхрешеток*, или *гетероструктур*.

Существует два варианта получения опаловых гетероструктур. В основе первого лежит совместная нанокристаллизация сферических частиц двух размеров, когда большие частицы оказываются закономерно распределенными среди мелких, которые также организованы в сложную структуру. Таким образом, одна регулярная структура оказывается как бы вложенной в другую. Кстати сказать, подобные плотно упакованные структуры из МСЧК двух размеров



Для синтетических опалов характерна доменная структура и высокая плотность дефектов; для опаловых пленок, напротив, — монокристаллическость и низкая плотность дефектов

найжены и в природных опалах; принципиальная же возможность создания вложенных гетероструктур в лабораторных условиях уже доказана новосибирскими исследователями.

Второй вариант связан с нанесением опаловой пленки, состоящей из частиц одного размера на пленку из частиц другого размера. В результате ученым удалось получить как бинарные пакеты, демонстрирующие две фотонные запрещенные зоны, так и пакеты, состоящие из трех пленок. В последнем случае запрещенная зона сливается в одну, но при этом в ней появляется четыре разрешенных состояния.

Строго говоря, термин «гетероструктуры» корректно использовать только в применении к чередующимся слоям МСЧК различного размера с толщиной каждого слоя в 1–2 частицы. К пленкам же с толщиной в десятки слоев частиц он применим весьма условно, поскольку здесь, по сути, имеет место суперпозиция двух или трех независимых пленочных фотонных кристаллов. Истинные гетероструктуры с чередующимися слоями частиц путем нанокристаллизации в подвижном мениске получить невозможно.

Однако недавно новосибирским исследователям удалось создать принципиально новые (лиофильные) суспензии МСЧК в диметилсульфоксиде, которые открывают такие возможности. В этих суспензиях вокруг МСЧК отсутствуют диффузионные слои противоионов, а соприкосновению и слипанию частиц препятствуют оболочки из диметилсульфоксида, окружающие МСЧК. Благодаря этому в такие суспензии без риска коагуляции частиц могут быть введены другие коллоиды и вещества, что открывает широкие возможности получения фотонно-кристаллических материалов с новыми функциональными возможностями.

Укладка МСЧК в такие фотонно-кристаллические пленки происходит по механизму, отличающемуся от описанного выше. При этом качество получае-

мых опаловых пленок оказывается заметно лучше: коэффициент отражения в запрещенной зоне достигает у них 96 %, но главное заключается в том, что новые суспензии позволяют получать истинные гетероструктуры с чередованием слоев частиц двух размеров, а также вложенные гетероструктуры.

Результаты более чем тридцатилетней работы новосибирских исследователей по «опаловой тематике» являются наглядной иллюстрацией эволюции научных идей, дающих по мере своего последовательного развития все новые и новые технологические «плоды». Начав с создания технологии синтеза благородного опала как синтетического драгоценного камня для нужд ювелирной промышленности, ученые на основе теории нанокристаллизации пришли к решению задачи выращивания монокристаллических опаловых нанопленок. Последние, в свою очередь, являются основой для производства разнообразных фотонно-кристаллических материалов, что в недалеком будущем может стать одной из самых востребованных передовых технологий

Литература

1. Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.К. Благородные опалы. Природные и синтетические. — Новосибирск: Изд-во «Наука», 1987. — 183 с.
2. Сердобинцева В.В., Калинин Д.В. Механизм обратимого тиксотропного превращения в концентрированных суспензиях монодисперсных сферических частиц кремнезема с позиции образования и роста коллоидных частиц // Коллоидный журнал. — 2001. — Т. 65. — № 5. — С. 686–689.
3. Калинин Д.В., Плеханов А.И., Сердобинцева В.В., Шабанов В.Ф. Фотонные гетероструктуры на основе монокристаллических пленок опала // ДАН. — 2007. — Т. 413. — № 3. — С. 329–331.