

07

## **Фотонные кристаллы на основе природных биоминералов океанического происхождения**

© Ю.Н. Кульчин, С.Н. Багаев, О.А. Букин,  
С.С. Вознесенский, А.Л. Дроздов, Ю.А. Зинин,  
И.Г. Нагорный, Е.В. Пестряков, В.И. Трунов

Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток  
Институт лазерной физики СО РАН, Новосибирск  
Институт биологии моря ДВО РАН, Владивосток  
E-mail: ngrn@iacp.dvo.ru

*В окончательной редакции 10 января 2008 г.*

Впервые исследованы фотонно-кристаллические свойства природных биоминеральных кристаллов — базальных спикул стеклянных морских губок. Показано, что наблюдающаяся в базальных спикулах периодичность аксиальных цилиндрических слоев из двуокиси кремния нанометрового масштаба приводит к образованию запрещенных фотонных энергетических зон.

PACS: 42.65.-k

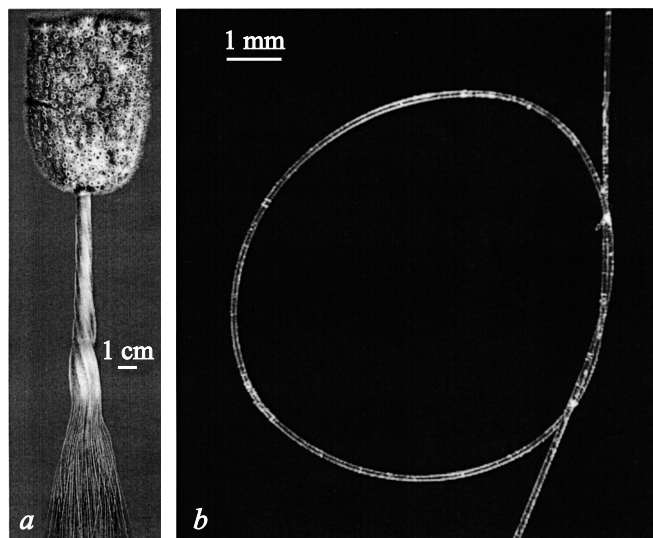
В настоящее время для решения задач передачи и обработки все возрастающих объемов информации и для преобразования оптических импульсов все большее внимание начинают привлекать такие объекты нанофотоники, как фотонные кристаллы [1] и микроструктурированные оптические волокна [2,3]. К настоящему времени за счет использования методов нанолитографии и сканирующей туннельной микроскопии удалось добиться значительных результатов в технологии создания различ-

ных искусственных сред с периодическим распределением показателя преломления.

Оптимальным условием совершенствования технологии микро-структурированных оптических волноводов, по-видимому, может явиться замена аксиальных периодических слоев, состоящих из дискретного набора воздушных каналов, на систему аксиальных периодически чередующихся диэлектрических слоев с наноразмерными толщинами [4], а также использование малого числа аксиальных периодических слоев с большим контрастом показателей преломления чередующихся слоев [5].

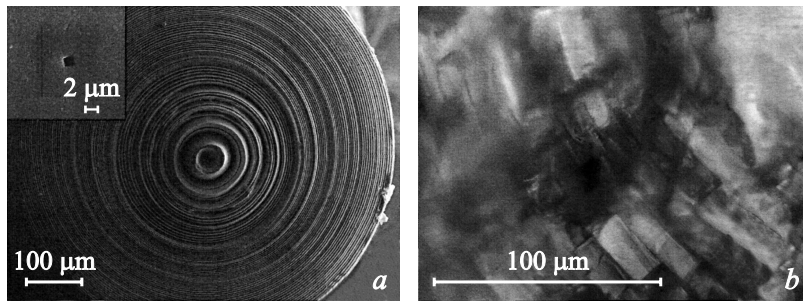
Как известно, природа создала разнообразные материалы с фотонно-кристаллическими свойствами, среди многообразия которых значится благородный опал, в основу роста которого заложена одна из наиболее перспективных технологий формирования фотонных кристаллов — самоорганизация, механизм которой аналогичен процессам, действующим в биологических системах [1]. В то же время в природе известны биологические объекты, основу скелета которых составляют формируемые в процессе их роста волоконно-подобные кремнийорганические микро- и наноструктуры. Одними из таких структур являются спикулы стеклянных морских губок, обитающих на глубинах от 30 м до 5 км, в состав которых входят кремнезем и белок спонгин [6]. В последнее время эти объекты находятся под пристальным вниманием ученых, поскольку разгадка механизма природной биоминерализации открывает широкие перспективы для развития технологии создания новых материалов для опто- и микроэлектроники [7].

Целью настоящей работы является изложение результатов исследований физических свойств спикул стеклянных морских губок как нового объекта нанофотоники. В природе известно около 5000 видов морских губок, из которых около 500 относят к шестилучевым стеклянным морским губкам. В данной работе мы ограничились изучением только одного вида стеклянных морских губок — *Hyalonema sieboldi*, которые обитают в южных морях Тихого океана. Фотография типичного образца этого вида губок приведена на рис. 1, *a*. Базальные (якорные) спикулы этих губок, способные достигать длины до одного метра, обладают удивительной гибкостью (рис. 1, *b*). В работе исследовались образцы спикул длиной от 40 до 50 мм с диаметром от 500 до 800 мкм. Микроскопическое исследование поперечных срезов базальных спикул показывает, что каждая из них состоит из большого числа концентрических слоев, количество которых изменяется от нескольких десятков



**Рис. 1.** Стекланные морские губки вида *Hyalonema sieboldi*: *a* — фотография губки, *b* — фотография базальной спикулы губки.

до нескольких сотен в зависимости от диаметра и возраста спикулы (рис. 2, *a*). Каждый из слоев составлен из плотно упакованных блоков двуокиси кремния размером от 20 до 30  $\mu\text{m}$  (рис. 2, *b*), разделенных между собой нанометровыми слоями белка спонгина. При этом все базальные спикулы имеют в своем составе центральный канал диаметром 1–2  $\mu\text{m}$  (рис. 2, *a*, вкладка). Измеренное распределение показателя преломления  $n(r)$  материала базальной спикулы по ее сечению показало, что для центральной аксиальной нити это значение составляет  $n_0 \sim (1.45–1.48)$  и спадает к краям спикулы  $n \sim (1.39–1.4)$ . Исследование пропускания базальных спикул, проведенное нами в спектральном диапазоне от 400 до 900 nm, показало, что базальные спикулы хорошо пропускают излучение в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах. При этом практически для всех исследованных нами многочисленных образцов спикул измеренный средний уровень потерь световой мощности для излучения с длиной волны  $\lambda = 632.8$  nm составляет  $\sim 0.1$  dB/m.



**Рис. 2.** Поперечный срез базальной спикулы морской губки вида *Hyalonema sieboldi*: *a* — фотография полированного участка, обработанного плавиковой кислотой (HF) (сканирующий электронный микроскоп), *b* — фотография сколотого неполированного участка (оптический микроскоп).

Исследование механических характеристик базальных спикул морских губок методом динамической ультрамикротвердометрии показало, что значение модуля Юнга материала близко к соответствующим его значениям для плавленого кварца. Было установлено, что распределение значений модуля Юнга по поперечному сечению базальной спикулы неоднородно и может изменяться от периферии к центру в пределах от 33 000 до 40 000 ГПа. Обнаруженное поведение механических свойств базальных спикул объясняется слоистостью их структуры и высоким содержанием органического вещества, что и приводит к их повышенной механической прочности и гибкости (рис. 1, *b*).

Со слоистостью структуры базальных спикул связана и периодичность изменения показателя преломления  $n(r)$  по ее сечению с нанометровым масштабом (рис. 2). Как видно из приведенных на рис. 2 фотографий, сердцевина спикулы (центральный цилиндр из  $\text{SiO}_2$  диаметром 20–40  $\mu\text{m}$ ) окружена периодически чередующимися слоями с показателями преломления  $n_1$ , близким к показателю преломления воздуха (тонкие слои толщиной  $h_1 \sim 120 \text{ nm}$ ), и  $n_2$ , близким к показателю преломления сердцевины (толстые слои практически чистого кремнезема  $\text{SiO}_2$ ). При этом толщина слоев  $h_2$  с высоким показателем преломления  $n_2$  практически в 100 раз превосходит толщину слоев с низким показателем преломления. Как известно [8], в таких аксиальных слоистых структурах возможно распространение так называемых брэгговских мод, имеющих эффективный показатель преломления, меньший

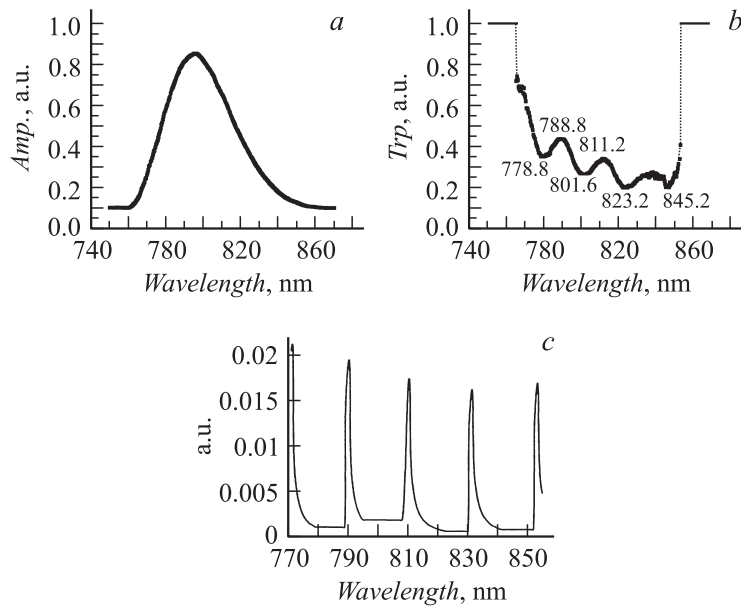
в сравнении с показателем преломления сердцевин  $n_0$ . Вследствие существенной разницы между показателями преломления  $n_1$  и  $n_2$  чередующихся аксиальных слоев поток световой мощности в радиальном направлении испытывает заметное отражение от слоев оболочки при определенных углах распространения света в сердцевине. С учетом большого числа слоев, для определенных значений эффективных показателей преломления распространяющихся мод может реализоваться условие фазирования распространяющихся в слоях световых потоков, что, в свою очередь, приводит к снижению потерь на вытекание. Для плоской геометрии, в приближении бесконечной малости толщины слоев с малым показателем преломления, нами было получено приближенное дисперсионное уравнение для направляемых волн:

$$kn_0h_2 \sin \theta_m - 2 \arctg \left( \frac{n_0^2 \sin^2 \theta_m - 1}{n_0^2(1 - \sin^2 \theta_m)} \right)^{1/2} = m\pi, \quad (1)$$

где  $k = 2\pi/\lambda$  — волновое число;  $\lambda$  — длина волны светового излучения;  $n_0$  — показатель преломления сердцевин спикулы;  $h_2$  — толщина аксиальных слоев с высоким показателем преломления;  $\theta_m$  — угол распространения моды по отношению к нормали к оси спикулы;  $m = 0, 1, 2, 3, \dots$

На основании (1) следует ожидать, что в базальной спикуле стеклянной морской губки световое излучение может распространяться только под определенными углами к ее оси. Резонансная длина волны такого излучения будет непосредственно зависеть от толщины слоев с высоким показателем преломления. В результате для материала базальных спикул по аналогии с фотонными кристаллами должны существовать запрещенные зоны, соответствующие максимальному брэгговскому отражению света от слоев оболочки. В силу малости толщин  $h_2$  у исследованных нами спикул резонансные условия будут выполняться для углов  $\theta_m$ , близких к  $\pi/2$ , т.е. для направляемого в базальных спикулах стеклянных морских губок излучения предпочтительным должен оказаться одномодовый режим распространения излучения с увеличенным размером модового пятна. При вариации толщины слоев от 100 до 400 nm значения резонансов для длины волны излучения будут лежать в диапазоне от 300 до 1200 nm, что хорошо согласуется с результатами наших экспериментов.

Для более детальной проверки наличия брэгговского рассеяния от слоев оболочки у базальных спикул стеклянных морских губок нами



**Рис. 3.** Брэгговское рассеяние от слоев оболочки у базальных спикул стеклянных морских губок вида *Hyalonema sieboldi*: *a* — спектр мощности излучения фемтосекундного лазера, *b* — спектр пропускания базальной спикулы, *c* — теоретический расчет спектра пропускания спикулы.

изучался процесс прохождения через них импульсов излучения фемтосекундной длительности. Использовалось излучение титан-сапфирового фемтосекундного лазера со следующими параметрами: длительность импульсов излучения — 40 fs, центральная длина волны  $\sim 800$  nm, частота повторения импульсов — 1 kHz. Спектр мощности излучения лазера приведен на рис. 3, *a*. Средняя мощность излучения на входном торце базальной спикулы составляла  $\sim 400$  mW. Для всех образцов базальных спикул наблюдались осцилляции в спектре прошедшего излучения. Этот факт иллюстрируется приведенной на рис. 3, *b* зависимостью спектра пропускания базальной спикулы диаметром 190  $\mu\text{m}$ , длиной 40 mm, с диаметром центрального канала  $d \sim 2 \mu\text{m}$  и толщиной аксиальных слоев  $\sim 280$  nm. В процессе биологического роста толщина аксиальных слоев базальных спикул несколько варьируется относи-

тельно измеренных средних значений, в связи с чем, по-видимому, в наблюдаемых спектрах пропускания излучения максимумы пропускания оказываются несколько сглаженными и наложенными на пьедестал. Для сравнения на рис. 3, *c* приведены результаты теоретического расчета спектра пропускания спикулы при определенных выше параметрах  $n_0$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $d$ ,  $h_1$  и вариации толщины  $h_2$  в пределах от 280 до 200 nm для 50 слоев в спикуле. Сравнение рисунков 3, *b* и *c* демонстрирует хорошее совпадение экспериментальных максимумов в спектре пропускания с теоретическими расчетами.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о том, что базальные спикулы губок *Hyalonema sieboldi* представляют собой новый вид природных фотонных кристаллов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 06-02-96902\_р-офи, 07-02 и 07-02-01442\_a).

Авторы выражают благодарность А.В. Безвербному, А.Н. Галкиной за полезные замечания и обсуждение статьи.

## Список литературы

- [1] *Самойлович М.И., Цветков М.Ю.* // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 10. С. 8–14.
- [2] *Желтиков А.М.* // УФН. 2004. Т. 174. № 1. С. 73–105.
- [3] *Желтиков А.М.* // УФН. 2007. Т. 177. № 7. С. 737–762.
- [4] *Кульчин Ю.Н., Букин О.А., Вознесенский С.С.* и др. // Вестник ДВО РАН. 2007. № 1. С. 27–41.
- [5] *Fink Y., Winn J.N., Fan S., Chen C., Michel J., Joannopoulos J.D., Thomas E.L.* // Science. 1998. N 282. P. 1679.
- [6] *Aizenberg J., Sundar V.C., Yablon et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2004. V. 101. P. 3358–3363.
- [7] *Werner E.G., Müller, Klaus Wendt, Christopher Geppert et al.* // Biosensors and Bioelectronics. 2006. N 21. P. 1149–1155.
- [8] *Коноров С.О., Колеватова О.А., Федотов А.Б.* и др. // ЖЭТФ. 2003. Т. 123. № 5. С. 975–990.