

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

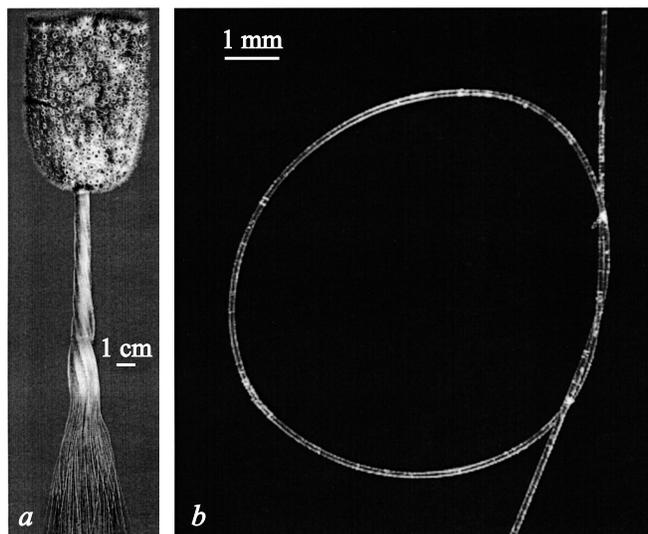


Рис. 1. Стекланные морские губки вида *Hyalonema sieboldi*: *a* — фотография губки, *b* — фотография базальной спикулы губки.

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 μm (рис. 2, *b*), разделенных между собой нанометровыми слоями белка спонгина. При этом все базальные спикулы имеют в своем составе центральный канал диаметром 1–2 μm (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 ~ 0.1 dB/m.

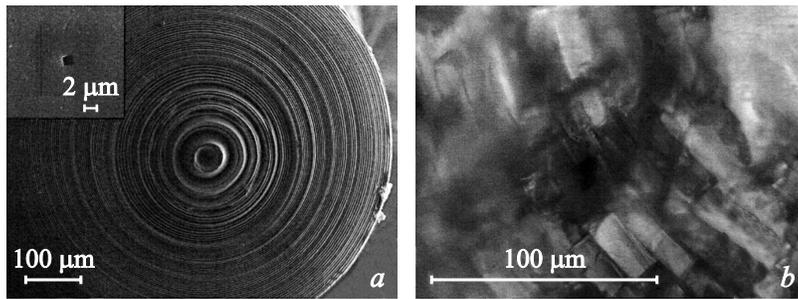


Рис. 2. Поперечный срез базальной спикулы морской губки вида *Hyalonema sieboldi*: *a* — фотография полированного участка, обработанного плавиковой кислотой (HF) (сканирующий электронный микроскоп), *b* — фотография сколотого неполированного участка (оптический микроскоп).

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 SiO_2 диаметром 20–40 μm) 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 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 сердцевины 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; λ — длина волны светового излучения; n_0 — показатель преломления сердцевины спикулы; h_2 — толщина аксиальных слоев с высоким показателем преломления; θ_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 θ_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

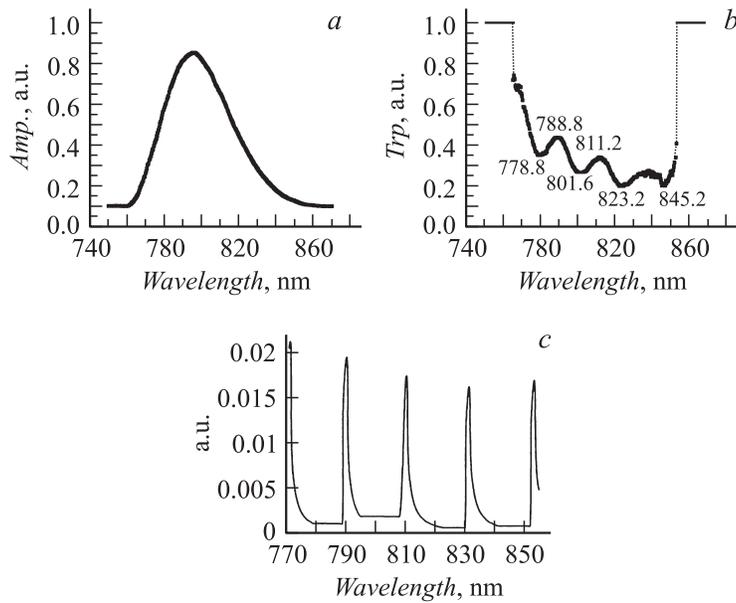


Рис. 3. Брэгговское рассеяние от слоев оболочки у базальных спикул стеклянных морских губок вида *Hyalonema sieboldi*: *a* — спектр мощности излучения фемтосекундного лазера, *b* — спектр пропускания базальной спикулы, *c* — теоретический расчет спектра пропускания спикулы.

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 ~ 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 ~ 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 μm , длиной 40 mm, с диаметром центрального канала $d \sim 2 \mu\text{m}$ и толщиной аксиальных слоев ~ 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, с 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_p-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.