

**TERMÉSZETES EREDETŰ FOTONIKUS
KRISTÁLY-SZERKEZETEK VIZSGÁLATA**

PhD téziszfüzet

KERTÉSZ KRISZTIÁN

**TÉMAVEZETŐ: Prof. Biró László Péter, MTA doktora
MTA - Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet**

**KONZULENS: Prof. Richter Péter, MTA doktora
BME - Atomfizika Tanszék**

**MTA MFA
BUDAPEST
(2009)**

A kutatások előzménye

Az utóbbi évtizedben a fotonikus kristály típusú szerkezetek kutatása a tudomány több területén is a figyelem középpontjába került. Ezek olyan optikai kompozitok, amelyek eltérő törésmutatójú anyagokból épülnek fel és az elektromágneses hullámok egy bizonyos hullámhossz-tartományában nem engedik meg a hullámok terjedését a kompozitban. A jelenség kialakulásának okai hasonlóak a félvezetőkben a vegyérték és a vezetési sávok között kialakuló tiltott energiasáv kialakulásához. A fizika és információtechnológia az optikai számítógépek aktív elemeinek potenciális alkotóanyagát látja benne, ezzel párhuzamosan egyre több élőlényről derül ki, hogy valamilyen evolúciós hatás következtében fotonikus kristály jellegű szerkezeteket fejlesztett ki. Az ilyen szerkezeteket (nevezzük őket biológiai eredetű fotonikus kristályoknak), ha a szerkezetet felépítő elemek jellemző mérete nagyságrendileg a 100 nanométeres tartományba esik, a méretek függvényében különböző színűnek látjuk, ezt a biológusok fizikai, vagy szerkezeti színnek nevezik. A színek kialakulásában részt vehetnek festékanyagok is, a molekulák elnyelési tulajdonságai szerint. Az abszorpció szerkezeti színnel való társulása bonyolult hatásokat eredményezhet. Ugyanakkor, a biológiai eredetű fotonikus nanoszerkezetek jól meghatározott funkciók ellátására alakultak ki (szexuális kommunikáció, rejtőzködés, stb.) és esetenként több millió éves optimalizálási folyamatban tökéletesedtek. Kézenfekvő ezeket az élőlényeket úgy tekinteni, mint inspirációs forrásokat, fotonikus szerkezeteik működésének megértése számos ponton segítheti a mérnöki fejlesztés haladását. A nemzetközi irodalomból ismert számtalan kísérleti eredmény, amelyek arra utalnak, hogy nagyfokú rendezetlenség esetén is, és az úgynevezett közelrendezett szerkezetekben is (ezekben a szerkezetekben csak lokális rend van, nincs hosszú-távú rend) kialakulhat fotonikus tiltott sáv.

Dolgozatom az MFA Nanoszerkezetek osztályán, Magyarországon úttörő jelleggel zajló biológiai eredetű fotonikus szerkezetek kutatásából ragad ki példákat.

Célkitűzések

A jelen disszertációban részletesen tárgyalásra kiválasztott három téma a biológiai eredetű fotonikus kristályok sokféleségét és azokat a változatos funkciókat hivatottak

illusztrálni, amelyeket az ilyen jellegű szerkezetek elláthatnak különféle élőlényekben.

A dolgozatban bemutatásra kerül a fotonikus kristályok elméletének rövid összefoglalása, előállításuk és változatos alkalmazási lehetőségeik közül néhány.

A saját eredményeket tárgyaló első fejezet két közeli rokonságban álló boglárkalepke faj elemzésével ismerteti a szárnyon található szerkezet, szín és a hőháztartás összefüggését. A pikkelyekben a fotonikus szerkezet megléte illetve hiánya befolyásolja a szárny napsugárzás hatására történő felmelegedését.

A második munka egy lepke szárnyának két oldalán hasonló, de egyedi módon felépülő fotonikus kristályszerkezet teljesen eltérő megnyilvánulási formáját és ennek funkcióját tárja fel. A kialakult élénk kék és matt zöld szín mint jelző illetve rejtőzködő színekként fontosak a lepke számára.

A harmadik témája egy magashegyi növény, a havasigyopár fellevelein található fehér szőrös réteget alkotó szálacsák szerkezete és a növény UV sugárzás elleni védekezése közötti kapcsolatot mutatja be. A napsugárzás UV tartományát a növényt borító szálak felületi szerkezete képes a szálak hosszában történő terjedésre kényszeríteni és ez által nagy hatékonysággal elnyelni, így megvédeni a mélyebb rétegben levő élő sejteket.

Vizsgálati módszerek

A dolgozatban bemutatott vizsgálatok a fizika és biológia területét hozzák egymáshoz közelebb: fizikai mérési módszereket (SEM/FIB, TEM, mikrospektrométer, spektrogoniométeres mérések, termikus mérések) alkalmaznak biológiai eredetű minták elemzésére, így keresik az összefüggéseket a szerkezet, tulajdonság és funkció között. Az eredmények felhasználását tekintve profitál mindkét terület: az anyagtudomány az „ingyen” előállt minta mérési lehetőségéhez jut, a biológusok pedig a tanulmányozott élőlények elterjedésével, életmódjával és fejlődésével kapcsolatos kérdésekre kaphatnak választ.

A vizsgált minták jellegéből adódóan – jellemzően a 100 nanométeres skálán strukturált nanokompozitok – bemutatott kísérleti munka elvégzéséhez újszerű kísérleti megoldásokat esetenként új eszközöket, mint például a spektrogoniométer kellett kifejleszteni. Az spektrogoniométer kifejlesztését például az tette szükségessé,

hogy a bonyolult háromdimenziós nanokompozitok (nanoarchitektúrák) fényvisszaverési tulajdonságai erősen eltérnek mind a tükrös, mind a teljesen diffúz (Lambert típusú felület) fényvisszaverésétől, a visszavert fény jelentős hányada meghatározott szögek alatt hagyja el a minta felületét, nem ritkán a nem merőleges beesés esetében is a visszaszórt (a beesési irány és a visszaszórt irány egybeesnek) összetevő dominál. A termikus mérések elvégzése pedig, azért jelentett kihívást, mert levegőben a napsugárzással összemérhető fényteljesítménnyel megvilágítva a testeket, ezek felmelegsznek és légáramlatokat indukálnak maguk körül (nemcsak a célminta, hanem adott esetben például maga a fényintenzitást mérő detektor is), illetve az ilyen körülmények között végzett méréseket a kísérletet végző személy jelenléte is befolyásolja (légáramlatokat kelt). Ezek a tényezők, valamint a lepkeszárnyak igen kis hőkapacitása különleges óvatosságot igényelt a mérések során. Esetenként a kísérleti adatok helyes értelmezéséhez a SEM, TEM felvételek, spektrogoniométeres fényvisszaverés mérések és elméleti modellezés összevetése szükséges a teljes értelmezéshez.

Új tudományos eredmények

*1a. A kék *Polyommatus daphnis* és barna *Polyommatus marcidus* ún. testvérfajt képező lepkék szárnyán található pikkelyek vizsgálatával kimutattam, hogy a kék szín a „pepper-pot” néven ismert nanoszerkezetnek tulajdonítható, amely hiányzik a barna lepke pikkelyeiből. A „pepper-pot” szerkezet természetes fotonikus kristályként viselkedik, és megnöveli a fényvisszaverést a kék és közeli UV tartományban. [T1]*

1b. Termikus mérésekkel bizonyítottam, hogy a barna szárny esetében a nanoszerkezet hiánya lehetővé teszi a hatékonyabb fényelnyelést, és ez a szárny hatékonyabb felmelegedéséhez vezet. Ez a magashegyi lepkék színében bekövetkezett változás (alkalmazkodás) nagyobb túlélési esélyt ad. [T1]

*1c. Rámutattam, hogy a *Polyommatus* lepkék kék pikkelyeinek „pepper pot” szerkezetének rendezettsége távolról sem olyan tökéletes, mint a mesterségesen előállított fotonikus kristály típusú szerkezeteké, ami arra utal, hogy a termikus alkalmazásokra szánt szerkezetek előállítása nem követeli meg azokat a szigorú kísérleti feltételeket, mint például egy fotonikus csip kidolgozáshoz szükséges*

szerkezetek. Az ismertett eredmények felhívják a figyelmet, hogy az optikai alkalmazások mellett az ilyen jellegű szerkezettel borított felületek a hőhártásban is alkalmazásokra találhatnak. [T1]

2a. Páasztázó (felszíni domborzatot adó) és transzmissziós (ismert vastagságú szelet „árnyképét” adó) elektronmikroszkópos eredmények valamint a reflexiós spektrumok felhasználásával megfejtem a teljes háromdimenziós pikkelyszerkezet (nanoarchitektúra) felépítését a *Cyanophrys remus* lepkék esetében. [T2], [T3]

2b. Megmutattam, hogy a *Cyanophrys remus* lepke szárnyának színén (hátoldal) jellemző élénk kék szín egy teljes pikkelyre kiterjedő fotonikus egykristály jellegű szerkezet eredménye. [T2]

2c. A szárny fonákjának (potroh oldal) matt zöld színét rövid távon rendezettséget mutató, de egymáshoz viszonyítva rendezetlen irányokban orientált domének (polikristályos szerkezet) kék, zöld és sárga fényvisszaverése eredményezi. [T2]

2d. Spektrogoniométeres mérésekkel kimutattam, hogy a *Cyanophrys remus* szárnyának színén a fényvisszaverést két komponensre bonthatjuk:

- a széles, fotonikus nanoarchitektúrát hordozó gerincek két, sáttortető-szerű oldaláról származó visszaverődés ($\lambda = 480 \text{ nm}$)

- a gerincek és keresztbordák közötti ablakokban látható szerkezet következtében jelentkező egyetlen reflexiós csúcs ($\lambda = 422 \text{ nm}$)

A gerincek eltérő szélessége és szerkezete miatt szerepük a szárny fonákjának visszaverésében elhanyagolható. [T2]

3a. Megmutattam, hogy a havasi gyopárt burkoló szőrt alkotó szálak csövek, ezek felszínén hosszanti hullámvezető csatornák foglalnak helyet, amelyekbe az UV tartományba eső hullámok becsatolódnak, és terjedésük során elnyelődnek. [T4]

3b. A növény fellevelein fényáteresztés méréseket végeztem. Ezekből és a modell alapján végzett számítások alapján is következik, hogy a látható tartományba eső fény teljes egészében képes áthaladni a szőrös burkolaton, így a növény biztosítja magának a fotoszintézis lehetőségét, viszont az UV sugárzás nagyon hatékonyan kiszűrődik, így védi a burkolat az alatta levő sejteket az UV sugárzástól. [T4]

Az eredmények hasznosítása

A dolgozatban felsorolt kutatások az EU6 BIOPHOT NEST „Complexity and evolution of photonic nanostructures in bio-organisms: templates for material sciences” (2005-2008) című, és az OTKA T042972 „Összehasonlító fiziomorfológiai és termikus vizsgálatok boglárkalepke-félék monofiletikus és nem monofiletikus fajcsoportjainak pikkelyein, különös tekintettel a diszkoloráció konvergens jelenségére” (2003-2006) című projektek részét képezik.

A biológiai rendszerekben feltárt fotonikus nanoarchitektúrák inspirációs forrást képeznek a hasonló mesterséges szerkezetek létrehozásának újszerű elveire [D15]. Ugyanis a szilárdtestfizikából jól ismert „természetes” kristályszerkezetekkel ellentétben a fotonikus kristályok területén az opál és inverz opál szerkezetektől, valamint a biológiai rendszerektől eltekintve nem állnak rendelkezésre más természetes modellek. A látható tartományra tervezett mesterséges szerkezetek többségét elméleti modellszámítások alapján tervezik meg, és ezek a számítások gyakran nehezen megvalósítható 3D nanoarchitektúrát, illetve csak bonyolult infiltrációs és azt követő kioldásos folyamatok árán elérhető magas törésmutató kontrasztot tesznek szükségessé. Az eredmények jelentőségét jól illusztrálja a publikációk megjelenése óta kapott független hivatkozások száma.

A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

T1. Biró L. P., Bálint Zs., **Kertész K.**, Vértesy Z., Márk G. I., Horváth Z. E., Balázs J., Méhn D., Kiricsi I., Lousse V. and Vigneron J. P.: Role of photonic-crystal-type structures in the thermal regulation of a Lycaenid butterfly sister species pair. **Phys. Rev. E** 67. art. no. 021907 (2003)

Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology 7, March 03, 2003
(www.vjnano.org)

Virtual Journal of Biological Physics Research 5, March 01, 2003
(www.vjbio.org)

Független hivatkozások száma: 25

T2. Kertész K., Bálint Z., Vértesy Z., Márk G. I., Lousse V., Vigneron J. P., Rassart M., Biró L. P.: Gleaming and dull surface textures from photonic-crystal-type nanostructures in the butterfly *Cyanophrys remus*, **Phys. Rev. E** 74, 021922, (2006)

Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology 14, September 11, 2006
(www.vjnano.org)

Független hivatkozások száma: 6

T3. Biró L. P., Bálint Zs., Vértesy Z., Kertész K., Márk G. I., Lousse V., Vigneron J. P.: Living photonic crystals: nanostructure of the scales of *Cyanophrys remus* butterfly, **Nanopages** 1 195–208, (2006)

T4. Vigneron J. P., Rassart M., Vértesy Z., Kertész K., Sarrazin M., Biró L. P., Ertz D., Lousse V.: Optical structure and function of the white filamentary hair covering the edelweiss bracts, **Phys Rev E** 71, 011906, (2005)

Független hivatkozások száma: 5

A tézispontokhoz nem kapcsolódó tudományos közlemények

D5. Bálint Zs., Vértesy Z., Kertész K., Biró L. P.: A lepkék színeváltozása. **Természet Világa** 135, 311 – 313, (2004)

D6. Vértesy Z., Bálint Zs., Kertész K., Méhn D., Kiricsi I., Lousse V., Vigneron J. P., Biró L. P.: Modifications to wing scale microstructures in Lycaenid butterflies, **Microscopy and Analysis** 18, 25-27, (2004)

Független hivatkozások száma: 1

D7. Kertész K., Bálint Zs., Vértesy Z., Márk G. I., Lousse V., Vigneron J. P., Biró L. P.: Photonic crystal type structures of biological origin: structural and spectral characterization, **Current Applied Physics** 6, 252- 258, (2006)

Független hivatkozások száma: 9

D8. Bálint Zs., Boyer P., H. W., Salazar-Escobar J. A., **Kertész K.:** Comments on the systematics and natural history of *Aveexcrenota*, a genus of rare andean Eumaeine Lycaenidae (Lepidoptera), **Acta Zoologica Academiae Scientiarum Hungaricae** 52 (3), 331–352, (2006)

Független hivatkozások száma: 1

D9. Vértesy Z., Bálint Zs., **Kertész K.**, Vigneron J. P., Lousse V., Biró L. P.: Wing scale micro- and nanostructures in butterflies - natural photonic crystals, **Journal of Microscopy**, Vol. 224, Pt 1 October, 108–110, (2006)

D10. Bálint Zs., **Kertész K.**, Wojtusiak J., The description of *Atlides halljasoni* n. sp. from Ecuador and its spectrographic characterization with some notes on the genus (Lepidoptera: Lycaenidae: Eumaeini), **Genus** 17 (3), 409-415, (2006)

D11. Biró L. P., **Kertész K.**, Vértesy Z., Márk G. I., Bálint Zs., Lousse V., Vigneron J. P.: Living photonic crystals: Butterfly scales – Nanostructure and optical properties, **Materials Science and Engineering C** 27, 941-946, (2007)

Független hivatkozások száma: 1

D12. Márk G. I., Bálint Zs., **Kertész K.**, Vértesy Z., Biró L. P.: A biológiai eredetű fotonikus kristályok csodái, *Fizikai szemle*, 2007. április, 116-121

D13. Bálint Zs., Wojtusiak J., **Kertész K.**, Biró L. P.: The description of *Theritas Gozmanyi* from the andes and its spectroscopic characterization with some notes on the genus (Lepidoptera: Lycaenidae: Eumaeini), **Acta Zoologica Academiae Scientiarum Hungaricae** 53 (Suppl. 1), 211-224, (2007)

D14. Bálint Zs., Horváth Z. E., **Kertész K.**, Vértesy Z. Biró L. P.: Observations on scale structures and spectroscopic properties of *Polyommatus* lycaenid butterflies

(Lepidoptera: Lycaenidae), **Annales historico-naturales musei nationalis hungarici** 99, 115-127, (2007)

D15. Kertész K., Molnár G., Vértesy Z., Koós A. A., Horváth Z. E., Márk G. I., Tapasztó L., Bálint Zs., Tamáska I., Deparis O., Vigneron J. P., Biró L. P.: Photonic band gap materials in butterfly scales: A possible source of “blueprints”, **Materials Science and Engineering B**, 149, 259-265, (2008)

D16. Vigneron J. P., Kertész K., Vértesy Z., Rassart M., Lousse V., Bálint Zs., Biró L. P.: Correlated diffraction and fluorescence in the backscattering iridescence of the male butterfly *Troides magellanus* (Papilionidae), **Phys. Rev. E** 78(2), 021903, (2008)

D17. Bálint Zs., Boyer P., Kertész K., Biró L. P.: Observations on the spectral reflectances of certain high Andean *Penaincisalia* and *Thecloxurina*, with the description of a new species (Lepidoptera : Lycaenidae : Eumaeini), **Journal of Natural History** 42(25-26) 1793-1804, (2008)

D18. Bálint Zs., Wojtusiak J., Kertész K., Biró L. P.: Description of *Penaincisalia* biophot with emphasis on the optical properties of the wing dorsal surfaces, **Genus** 19 (3), 343-353, (2008)

További tudományos közlemények

19. Biró L. P., Horváth Z. E., Szalmás L., Kertész K., Wéber F, Juhász G., Radnóczy G., Gyulai J.: Continuous carbon nanotube production in underwater ac electric arc, **Chemical Physics Letters** 372 399-402 (2003)

Független hivatkozások száma: 22

20. Biró L. P., Horváth Z. E., Koós A. A., Osváth Z., Vértesy Z., Darabont A., Kertész K., Neamțu C., Sárközi Z., Tapasztó L.: Direct synthesis of multi-walled and single-walled carbon nanotubes by spray-pyrolysis, **J. of Optoelectronics and Advanced Materials** 5. 661-666 (2003)

Független hivatkozások száma: 5

21. Biró L. P., Márk G. I., Horváth Z. E., **Kertész K.**, Gyulai J., Gruenberger Th., Fulcheri L., Nagy J. B. Lambin Ph.: Carbon nanoarchitectures containing non-hexagonal rings: „necklaces of pearls”, **Carbon** 42. (12-13) 2561-2566 (2004)

Független hivatkozások száma: 4

22. Tapasztó L., **Kertész K.**, Vértesy Z., Horváth Z. E., Koós A. A., Osváth Z., Sárközi Zs., Darabont Al., Biró L. P.: Diameter and morphology dependence on experimental conditions of carbon nanotube arrays grown by spray pyrolysis, **Carbon** 43. 970–977 (2005)

Független hivatkozások száma: 13

23. Darabont Al., Nemes–Incze P., **Kertész K.**, Tapasztó L., Koós A. A., Osváth Z., Sárközi Zs., Vértesy Z., Horváth Z. E., Biró L. P.: Synthesis of carbon nanotubes by spray pyrolysis and their investigation by electron microscopy, **J. of Optoelectronics and Advanced Materials** 7, 631-636 (2005)

Független hivatkozások száma: 3

24. Horváth Z. E., **Kertész K.**, Pethő L., Koós A. A., Tapasztó L., Vértesy Z., Osváth Z., Darabont Al., Nemes-Incze P., Sárközi Zs., Biró L. P.: Inexpensive, Upscalable Methods For Nanotube Growth, **Curr. Appl. Phys.** 6, 135-140, (2006)

Független hivatkozások száma: 4

25. Horváth Z. E., Koós A. A., **Kertész K.**, Vértesy Z., Molnár Gy., Ádám M., Dücső Cs., Gyulai J. Biró L. P.: Mats of Functionalized Carbon Nanotubes for Gas/Vapor Sensing, **Nanopages** 1, 209 – 217, (2006)

26. Nemes-Incze P., Daróczi N., Sárközi Z., Koós A. A., **Kertész K.**, Ţiprigan O., Horváth Z. E., Darabont Al., Biró L. P.: Synthesis of bamboo–structured multiwalled

carbon nanotubes by spray pyrolysis method, using a mixture of benzene and pyridine, **Journal of optoelectronics and advanced materials** Vol. 9, No. 5, May 2007, 1525 – 1529

Független hivatkozások száma: 2

27. Sárközi Zs., **Kertész K.**, Koós A. A., Osváth Z., Tapasztó L., Horváth Z. E., Nemes-Incze P., Jenei I. Z., Vértesy Z., Daróczy N. S., Darabont Al., Pana O., Biró L. P.: Synthesis of carbon nanotubes from liquid hydrocarbons using a spray-pyrolysis method, **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials** 10(9), 2307-2310, (2008)

28. Horváth Z. E., Koós A. A., **Kertész K.**, Molnár Gy., Vértesy G., Bein M., Frigyes T., Mészáros Z., Gyulai J., Biró L. P.: The role of defects in chemical sensing properties of carbon nanotube films, **Applied Physics A** 93(2), 495-504, (2008)