



بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و  
فوتونیک ایران و چهاردهمین کنفرانس  
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،  
دانشگاه شهید چمران اهواز،  
خوزستان، ایران.  
۱۴-۱۲ بهمن ۱۴۰۰



## ساخت بلورهای فوتونی اوپال معکوس اکسید روی با استفاده از میکروکره های PMMA

زهرا دایم امید<sup>۱</sup>، سهراب احمدی کاندجانی<sup>۱,۲,۳</sup>، پوریا نذیری<sup>۱</sup>، بابک علیائی فر<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران      <sup>۲</sup>پژوهشکده فیزیک کاربردی و ستاره شناسی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

<sup>۳</sup>قطب فوتونیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران      <sup>۴</sup>مرکز پژوهشی نانوتکنولوژی، پژوهشکده علوم مواد و نانوتکنولوژی، دانشگاه بیلکنت، آنکارا، ترکیه

[zahrado20@gmail.com](mailto:zahrado20@gmail.com) , [s\\_ahmadi@tabrizu.ac.ir](mailto:s_ahmadi@tabrizu.ac.ir) , [pouriyazanaziri@gmail.com](mailto:pouriyazanaziri@gmail.com) , [babak.olyaeefar@gmail.com](mailto:babak.olyaeefar@gmail.com)

در این مقاله به ساخت بلور فوتونی اوپال معکوس اکسید روی پرداخته شده است، به همین منظور، میکروکره های پلیمری با قطر حدودی ۳۵۵ نانومتر سنتز شد. برای ساخت اوپال معکوس، ابتدا ساختار اوپال این میکروکره ها را تهیه و سپس با تزریق پیش ماده اکسید روی و کلسینه کردن پلیمر، اوپال معکوس به دست آمد. با استفاده از تصویر SEM ساختار اوپال معکوس تایید و قطر متوسط جاهای خالی ساختار متخلخل ۳۲۷ نانومتر اندازه گیری شد. همچنین با استفاده از طیف عبوری، در طول موج ۳۵۹ نانومتر گاف فوتونی مشاهده شد. از این اوپال های معکوس می توان به عنوان حسگر زیستی جهت آنالیز آنزیم، پروتئین و... استفاده نمود.

کلید واژه- اوپال معکوس، میکروکره پلیمری، اوپال، اکسید روی، حسگر زیستی

## The fabrication of zinc oxide inverse opal photonic crystals by using PMMA microspheres

Zahra Dayem-Omid<sup>1</sup>, Sohrab Ahmadi-Kandajani<sup>1,2,3</sup>, Pouriya Naziri<sup>1</sup>, Babak Olyaeefar<sup>4</sup>

<sup>1</sup>faculty of physic, University of Tabriz, Tabriz, Iran      <sup>2</sup>Research Institute for Applied Physics and Astronomy, University of Tabriz, Tabriz, Iran      <sup>3</sup>Center of Excellence for photonics, University of Tabriz, Tabriz, Iran

<sup>4</sup>UNAM-National Nanotechnology Research Center, Institute of Materials Science and Nanotechnology, Bilkent University, Ankara, Turkey

[zahrado20@gmail.com](mailto:zahrado20@gmail.com) , [s\\_ahmadi@tabrizu.ac.ir](mailto:s_ahmadi@tabrizu.ac.ir) , [pouriyazanaziri@gmail.com](mailto:pouriyazanaziri@gmail.com) , [babak.olyaeefar@gmail.com](mailto:babak.olyaeefar@gmail.com)

In this paper, the fabrication of the zinc oxide inverse opal photonic crystals is investigated. To this end, the polymer microspheres with a diameter of approximately 355 nm were synthesized. To fabricate inverse opal, first the opal structure of these microspheres was prepared and then by injecting zinc oxide precursor and the calcination of polymer, the inverse opal was obtained. The structure of inverse opal was confirmed by scanning electron microscope (SEM) image and the average diameter of hollow spheres in the porous structure was measured at 327 nm. In addition, using the transmission spectrum, the photonic band gap was observed at 359 nm wavelength range. These inverse opals can be used as a biosensor to analysis enzymes, proteins, and so on.

Keywords: inverse opal, polymer microspheres, opal, zinc oxide, biosensor

## مقدمه:

بلورهای فوتونی موادی با ساختارهای متناوب و ساخته شده از مواد عایق هستند که خاصیت اپتیکی منحصر بفردی دارند و امکان کنترل نور را فراهم می آورند [۱]. بلورهای فوتونی دارای آرایش متناوب دوره ای از ضریب شکست های مختلفی هستند. از ویژگی های خاص بلورهای فوتونی، وجود باند گاف فوتونی در آنهاست. گاف باند، به محدوده ای از فرکانس ها اطلاق می شود که نور با طول موج خاصی نمیتواند از ماده عبور کند و فقط می تواند از ماده بازتابش نماید [۲]. بلورهای فوتونی که از ذرات کلوئیدی ساخته شوند، بلورهای کلوئیدی می گویند از طرفی بلورهای کلوئیدی سه بعدی را اوپال می نامند. جهت تولید اوپال با ابعاد بالا و یکنواخت و بدون نقص، باید ذرات کلوئیدی تک پخش باشند. برای تولید اوپال میتوان از میکروکره های پلی استایرن و پلی متیل متاکریلات (PMMA) استفاده کرد. اوپال های معکوس دارای ساختاری دقیقاً عکس ساختار اوپال ها هستند. اوپال های معکوس دارای آرایشی متخلخل، منظم و متشکل از حفره های هوا که در بستری از یک ماده عایق قرار دارند، هستند [۳]. این ماده دی الکتریک همان پیش ماده ای است که در واقع در فضای خالی بین حفره ها قرار میگیرد. پیش ماده میتواند از سیلیکا، اکسید روی و... ساخته شده باشد. یکی از ویژگی های مهم اوپال ها وجود شبه باند گاف فوتونی است یعنی باتوجه به عدم محدودیت جهت انتشار نور در باند گاف کامل فوتونی، در شبه باند گاف فوتونی، شکاف باند ایجاد شده به جهت انتشار آن بستگی دارد. برای رفع این حالت، باید اختلاف ضریب شکست بین اجزای سازنده آن یعنی میکروکره ها و هوا، بیشتر از ۲٫۸ باشد. این امکان در اوپال ها محدود است زیرا موادی که برای تولید آن استفاده می شود، محدود هستند اما می توان این حالت را در اوپال های معکوس با استفاده از موادی با ضریب شکست بالا، ایجاد کرد [۴]. در نهایت می توان از این

اوپال های معکوس، با تثبیت کردن آنزیم، پروتئین و... روی آن ها، آنالیز و مطالعه شان نمود. پیش از این در گروه فوتونیک دانشکده فیزیک، از اوپال های معکوس  $SiO_2$  به عنوان حسگر، مورد مطالعه قرار گرفته اند [۵].

## مواد و روش:

برای سنتز میکروکره ها از یک چیدمان تجربی متشکل از مبرد (کندانسور)، بالن دو دهانه ته گرد، هیتز-همزن، کپسول نیتروژن و اتصال یک سر مبرد به شیر آب برای گردش آن در درون مبرد، مطابق با شکل ۱، استفاده شده است. مقدار ۱۰ میلی لیتر آب دی یونیزه، در دمای ۸۳ درجه سانتی گراد روی هیتز-همزن، حرارت داده شده و بعد از ایجاد حباب بر روی آب، ۲ میلی لیتر متیل متاکریلات (MMA) به آن افزوده و توسط مگنت همزده می شود، سپس مقدار ۱۰ میلی گرم پتاسیم پرسولفات (KPS)، به مواد اضافه می شود و در حدود ۲ ساعت بر روی هیتز-همزن همزده می شود. در نهایت ماده سفید رنگی بدست می آید که همان میکرو کره های پلی متیل متاکریلات (PMMA) است.

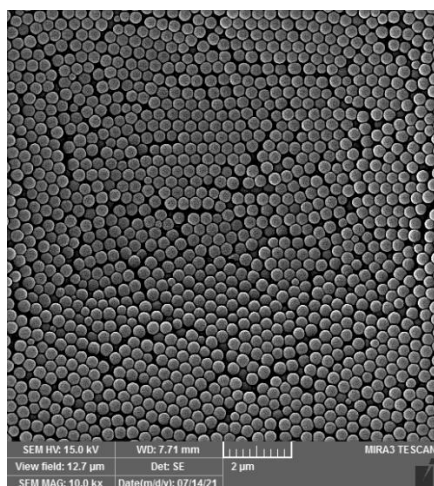


شکل ۱- تصویر شماتیک چیدمان کار جهت سنتز میکروکره های پلیمری پلی متیل متاکریلات

به دمای اتاق می رسد که باید در این مدت از بازکردن در آن خودداری شود. میکروکره‌های اوپال‌ها در اثر دمای بالا از بین رفته و اوپال‌های معکوس باقی می‌مانند.

## نتایج و تحلیل

آنالیز میکروکره‌ها با استفاده از دستگاه DLS مدل Nanotracer Wav بررسی شد؛ شاخص PDI برابر ۰,۲۱۲۱ و قطر میانگین ۳۵۵ نانومتر گزارش شد. شکل ۲ تصویر SEM میکروکره‌های سنتز شده را نمایش می‌دهد.



شکل ۲- تصویر SEM میکروکره‌های پلیمری پلی متیل متاکریلات سنتز شده با قطر ۳۵۵ نانومتر

شکل ۳ تصویر SEM اوپال معکوس اکسید روی ساخته شده را با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MIRA3 FEG-SEM نمایش می‌دهد. همچنان که از تصویر به روشنی قابل مشاهده است، متوسط قطر فضاهای خالی ابعادی در حدود ۳۲۷ نانومتر است. همانطور که قبلاً ذکر شد، قطر میکروکره‌ها حدوداً ۳۵۵ نانومتر سنتز یافته بود که این تغییر قطر، به دلیل انقباض میکروکره‌های پلیمری در اثر حرارت بالا صورت پذیرفته است [۶]. در گوشه‌ها، ساختارهای مثلثی شکل وجود دارند که در واقع این فضا بین سه میکروکره کنار هم که پیش ماده به نواحی متخلخل

همچنین مواد آب استریل، زینک استات (dihydrate)، دی‌اتانول‌آمین (Extra pure)، ۲-پروپانول (Merck)، اسید پیرانه‌ها تهیه شده و بدون هیچ خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. زیرلایه‌ها، جهت آبدوست شدن به مدت یک ساعت داخل اسید پیرانه‌ها در دمای ۸۰ درجه سلسیوس، در فضای هود، به مدت ۱ ساعت حرارت داده شده و سپس با کر دادن به وسیله آب مقطر و خشک کردن توسط گاز نیتروژن، آماده‌سازی می‌شوند. برای ساخت اوپال، با استفاده از مواد آب استریل و پلی متیل متاکریلات (PMMA) پالایش یافته، به ترتیب به نسبت حجمی ۹,۷ و ۰,۳ ترکیب نموده و به همراه لام داخل شیشه، در دستگاه کنترل دما-رطوبت چمبر قرار می‌دهیم. تا جایی که کل مواد کاملاً روی لام لایه نشانی شده باشند. باید توجه داشت پالایش میکروکره‌ها به جهت کیفیت بهتر جهت تولید اوپال‌ها توسط شستشوی ذرات میکروکره‌ها به وسیله دستگاه سانتریفیوژ انجام می‌پذیرد. برای ساخت پیش ماده جهت تولید اوپال معکوس، ۲-پروپانول، زینک استات و دی‌اتانول‌آمین به نسبت‌های حجمی به ترتیب ۹۵,۷٪، ۱,۳٪ و ۳٪ را روی استیر به آرامی و در زمان دو الی سه ساعت توسط مگنت ترکیب می‌شود. (با افزایش مقدار مواد، زمان جهت همگن و شفاف شدن ماده تولید شده، بیشتر خواهد بود). سپس به روش اسپین کوتینگ به میزان ۲ الی ۳ قطره روی اوپال ساخته شده ریخته می‌شود تا به طور کامل بستر مورد نظر را دربرگیرد. سپس با تعداد دور و زمان مشخص به ترتیب ۱۵۰۰ دور در زمان ۲۰ ثانیه روی دستگاه اسپین کوتینگ می‌چرخد تا فضای متخلخل اوپال را پوشش داده و پیش ماده اکسید روی، به طور کامل در فضاهای خالی نفوذ یابد. مرحله آخر مرحله کلسینه کردن توسط کوره است که باید به مدت ۴ ساعت از دمای اتاق به دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد برسد و به مدت ۵ ساعت نمونه داخل آن در این دما بماند. چون دمای کوره بسیار بالاست، بعد از خاموش کردن دستگاه، کوره طی ۴ ساعت

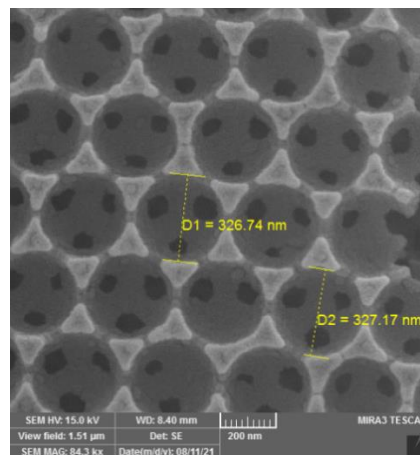
## نتیجه گیری

با استفاده از سنتز میکروکره‌های پلیمری پلی متیل متاکریلات، که با استفاده از DLS قطر تقریبی ۳۵۵ نانومتر آن به دست آمد، در ابتدا اوپال آن ها تهیه و سپس اوپال معکوس هابی با قطر میانگین ۳۲۷ نانومتر با استفاده از پیش ماده اکسید روی ساخته شد. تصویر فضای متخلخل آن با استفاده از الکتروسکوپ الکترونی روبشی آن ها ارائه و نیز بر اساس طیف عبوری ساختار، در ناحیه ۳۰۰-۴۰۰ نانومتر، باند گاف فوتونی مشاهده شد. می توان از این اوپال های معکوس ساخته شده، به عنوان حسگر زیستی استفاده کرده و با تثبیت نمودن آنزیم، پروتئین و... آن ها را مطالعه نمود.

## مرجع ها

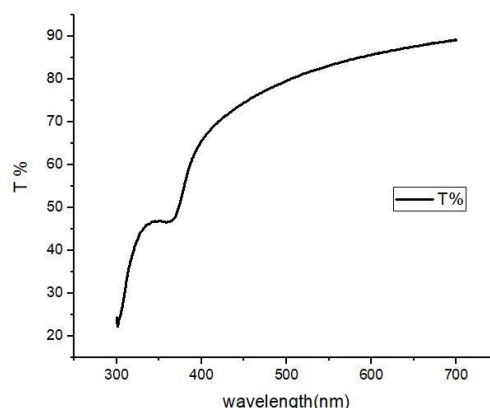
- [1] Zhang, H. F., Liu, S. B., Kong, X. K., & Li, B. X. (2013). Photonic band gap of three dimensional magnetized photonic crystal with Voigt configuration. The European Physical Journal D, 67(8), 169.
- [2] Joannopoulos. J.D, Johnson. S.G, Winn.J.N, and Meade.R.D, "Photonic crystals modeling the flow of light," New jersey : Princeton University Press, 2007.
- [3] چقامیرزایی، پوریا: «طراحی و ساخت حسگر زیستی مبتنی بر بلورفوتونی»، کارشناسی ارشد، دانشگاه تبریز، ۱۳۹۶
- [4] Waterhouse, G.I., Waterland, M.R., 2007, Opal and inverse opal photonic crystals: fabrication and characterization, Polyhedron, Vol. 26, pp: 356-36.
- [5] Chaghmirzaei Pouria, Raeyani Davoud, Khosravi Aynur, Shahin Allahveisi, et al. 2019. Real-Time Detection of Gas and Chemical Vapor Flows by Silica Inverse-Opals. IEEE Sensors Journal PP(99):1-1
- [6] Xuyang Zhang, Christian Weinberger, Sabrina Amrehn, Xia Wu, et al. 2020. Synthesis of Metal Oxide Inverse Opals from Metal Nitrates by PMMA Colloidal Crystal Templating. European Journal of Inorganic Chemistry. Eur. J. Inorg. Chem., 3402–3407.

آن نفوذ پیدا کرده و میکروکره‌ها در اثر دمای بالا از بین رفته است، مشاهده می شوند.



شکل ۳ - تصویر SEM اوپال معکوس اکسید روی با قطر تقریبی ۳۲۷ نانومتر

شکل ۴، طیف عبوری اوپال معکوس را با استفاده از دستگاه طیف سنج UV-visible 2450 مدل Shimadzu را نشان می دهد که گاف فوتونی در ناحیه ۳۰۰-۴۰۰ نانومتری و در طول موج ۳۵۹ نانومتر مشاهده می شود.



شکل ۵ - طیف عبوری از ساختار اوپال معکوس اکسید روی از میکروکره های پلیمری با قطر تقریبی ۳۵۵ نانومتر

همانطوری که مشاهده می شود، این بلورهای فوتونی، بلورهای فوتونی کاملی نیستند، زیرا بلورفوتونی سه بعدی بوده و گاف باندی فوتونی کاملی تشکیل نمی دهد. به همین دلیل در تصویر طیف عبوری، فروافت مشاهده می شود.