



بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران  
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران  
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



## بررسی اثر غلظت در خودآرایی تک لایه هگزاگونال بلور کلوییدی به روش تبخیر حلال و کاربرد آن در ساخت بلور فوتونی فلزی دوبعدی

نفیسه رجب<sup>۱</sup>، امیرحسین برادران قاسمی<sup>۲</sup> و حمید لطیفی<sup>۱،۲</sup>

<sup>۱</sup> پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

<sup>۲</sup> دانشکده فیزیک، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

امروزه بلورهای کلوییدی متشکل از میکرو و نانو ذرات کروی سیلیکا و پلی استایرن مورد توجه زیادی واقع شده‌اند، این ساختارها در حسگرها، سلول‌های خورشیدی و ادوات اپتیکی به کار می‌روند. تهیه بلور کلوییدی تک لایه به‌منظور ایجاد ماسک در لیتوگرافی کلوییدی حائز اهمیت است. روش تبخیر حلال ساده‌ترین روش موجود برای ساخت آن‌ها است. در این مقاله اثر غلظت محلول سیلیکا و پلی استایرن در ایجاد تک لایه به‌منظور ساخت شبکه هگزاگونال از ذرات نقره‌ای روی بستر شیشه‌ای بررسی شده است.

کلیدواژه: بلور فوتونی فلزی، ذرات کلوییدی، فرآیند خودآرایی، لیتوگرافی کلوییدی.

## The Impact of Concentration on Hexagonal-close-packed Monolayer Colloidal Crystals Self-assembly Process in Fabrication of 2D Metallic Photonic Crystal

Nafiseh Rajab<sup>1</sup>, Amir H. Baradaran Ghasemi<sup>2</sup>, and Hamid Latifi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Laser & Plasma Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

<sup>2</sup>Department of Physics, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Keywords: Metallic photonic crystals, Colloidal particles, Self-assembly process, Colloidal lithography

The research on colloidal crystals (CCS) made of micro and nanospheres of silica and polystyrene has attracted much attention. Many practical materials based on CCs with possible applications in sensors, solar cells and optical devices have been developed. Monolayer colloidal crystal arrays are more attractive for their importance in colloidal lithography. The solvent-evaporation method is a simple method to growing colloidal crystals (CCs). In this paper the impact of particle concentration of silica and polystyrene on structure of hexagonal-close-packed monolayer Colloidal Crystals in fabrication of metallic photonic crystal on glass has been studied.

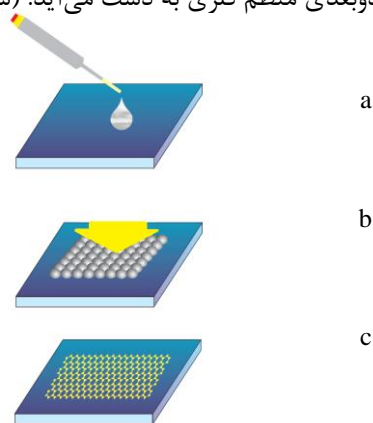
## ۱- مقدمه

غوطه‌وری [4]، لانگمویربلاکت [5] وجود دارد. کنترل ابعاد شبکه بلوری و ایجاد شبکه بلوری در ابعاد چند ده میکرومتر از چالش‌های روش لیتوگرافی کلوییدی می‌باشند. در این مقاله به بررسی تشکیل بلورهای کلوییدی دوبعدی به روش تبخیر حلال پرداخته شده و تلاش می‌گردد تا با کنترل غلظت کلویدهای هم‌اندازه پلی استایرن و سیلیکا، ساختار بلوری از نانو ذرات فلزی نقره در ابعاد بزرگ تولید شود. همچنین ثابت شبکه بلور تولیدشده، مناسب برای ایجاد یک گاف فوتونی عریض در طیف اپتیکی و مادون‌قرمز نزدیک است. در این روش مهم‌ترین عامل در تشکیل دوبعدی بلور کلوییدی نیروی کپیلاری است. بعد از چکاندن قطره باگذشت زمان غلظت ذرات روی زیرلایه افزایش می‌یابد ذرات به هم نزدیک می‌شوند و تشکیل یک‌لایه هگزاگونال می‌دهند. خودآرایی ذرات پلی استایرن به غلظت، نوع حلال، دما، نرخ تبخیر و نوع زیرلایه وابسته است [6].

## ۲- روش انجام آزمایش

ذرات هم‌اندازه سیلیکا به قطر ۹۰۰ نانومتر و پلی استایرن به قطر ۸۰۰ نانومتر تهیه شدند. از لامل (mm)  $0.15 \times 18 \times 18$  به‌عنوان زیرلایه استفاده شد. به‌منظور ایجاد یک‌لایه یکنواخت، سطح زیرلایه باید کاملاً تمییز و آبدوست باشد. ابتدا لامل‌ها به مدت ۱۵ دقیقه به ترتیب در استون، اتانول و آب دی یونیزه داخل التراسونیک قرار داده شدند، سپس به مدت ۴۵ دقیقه در محلول پیرانها قرار داده شدند، سپس با آب دی یونیزه شستشو داده و با گاز نیتروژن خشک شدند. بعد از آماده‌سازی زیرلایه، ابتدا سه غلظت ۵٪، ۱۷٪ و ۹٪ وزنی از سیلیکا و همچنین دو غلظت ۲/۵٪ و ۲٪ وزنی از پلی استایرن با آب تهیه شدند. به‌منظور منظم نمودن ذرات پلی استایرن و افزایش خیسی سطح از ترکیب Triton X-100 و متانول با نسبت حجمی یک به چهارصد استفاده شد. نسبت حجمی یکسان ترکیب حاصل از Triton X-100 و متانول با محلول ۲/۵٪ و ۲٪ وزنی پلی استایرن ترکیب گردید. ۲۰ میکرو لیتر از محلول‌ها را بر روی زیرلایه‌های تمییز شده ریخته تا خشک شوند. به روش تبخیر گرمایی لایه نشانی نقره روی نمونه‌ها انجام شد. به‌منظور برداشتن ماسک کلوییدی، نمونه سیلیکا در آب و نمونه پلی استایرن در

یک بلور کلوییدی آرایه منظم از ذرات هم‌اندازه کلوییدی است و در یکی از سه گروه یک‌بعدی، دوبعدی و سه‌بعدی قرار می‌گیرد. امروزه بلورهای کلوییدی متشکل از میکرو و نانو ذرات پلیمری و معدنی مورد توجه زیادی واقع شده‌اند و در ساخت بلورهای فوتونی، ادوات اپتیکی، حسگرها، باتری‌های لیتیومی و ابر خازن‌ها به کار گرفته می‌شوند [1]. یکی از کاربردهای این بلورها استفاده آن‌ها در لیتوگرافی کلوییدی است. روش لیتوگرافی کلوییدی یک روش ساده و کم‌هزینه به‌منظور ایجاد ساختارهایی متشکل از نانو مثلث، نانوسیم، نانو حفره و نانو نقطه است [1]. به‌منظور ایجاد نانو ساختارها روش‌های مختلفی از جمله لیتوگرافی باریکه الکترونی و لیتوگرافی اشعه ایکس به کار گرفته می‌شوند؛ اما این روش‌ها بسیار پرهزینه و دور از دسترس می‌باشند [2]. در نتیجه روش لیتوگرافی کلوییدی بسیار مورد توجه قرار گرفته است و از ساختارهای به‌دست‌آمده از آن در اپتیک، فوتونیک و میکروالکترونیک بهره می‌گیرند. در این روش ابتدا زیر لایه آماده می‌شود. سپس یک‌لایه هگزاگونال از ذرات کلوییدی بر روی آن ایجاد می‌شود که نقش ماسک را ایفا می‌کند (شکل ۱a) و بعد از آن لایه نشانی فلز انجام می‌گردد. ذرات فلزی از فضای خالی بین ذرات کروی کلوییدی عبور کرده و به سطح زیر لایه می‌رسند (شکل ۱b) سپس لایه کلوییدی توسط حلال مناسب برداشته می‌شود و ساختار دوبعدی منظم فلزی به دست می‌آید. (شکل ۱c).

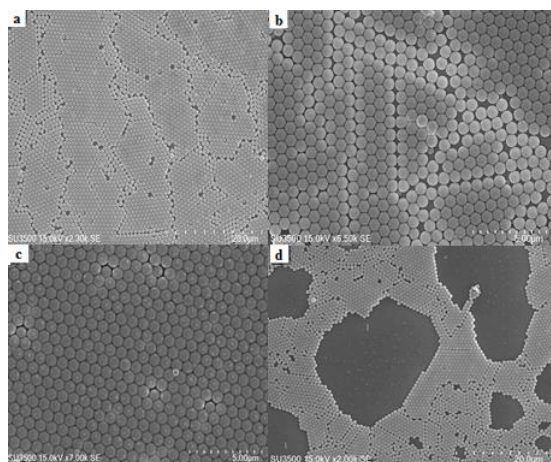


شکل ۱: روش لیتوگرافی کلوییدی. (a) خودآرایی ذرات کلوییدی، (b) لایه نشانی فلزی، (c) برداشتن ماسک کلوییدی.

روش‌های مختلفی به‌منظور ایجاد یک‌لایه هگزاگونال دوبعدی از ذرات کلوییدی از جمله روش چرخشی [3]،

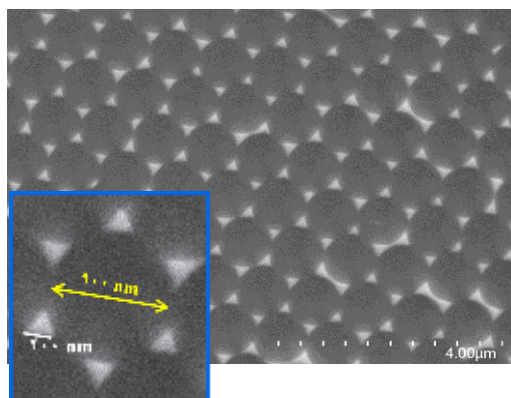
مساحت بزرگ‌تری از خودآرایی ذرات دست‌یافتیم. در نمونه رقیق‌شده با آب در شکل ۴d، ایجاد جزیره‌های خالی از ذرات مشاهده می‌شود و محلول روی تمام سطح پخش نمی‌گردد. همان‌طور که در شکل ۴c مشاهده می‌شود چند ذره کوچک‌تر از بقیه ذرات است. این عدم یکنواختی در قطر ذرات، نظم ساختار را به هم می‌زند، در نتیجه باعث ایجاد نقص‌هایی در قالب کلوییدی می‌شود.

شکل ۴: (a و b) ترکیب ۲/۵٪ وزنی پلی استایرن، Triton X-100 و



متانول (c و d) ترکیب ۲٪ وزنی پلی استایرن Triton X-100 و متانول.

تصویر نمونه‌های ۰/۹٪ و ۲٪ رقیق‌شده با آب بعد از برداشتن ماسک به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده‌اند. ساختار مثلثی ایجادشده توسط پلی استایرن به دلیل کوچک‌تر بودن قطر ذرات، نسبت به نمونه سیلیکا کوچک‌تر است. همچنین اضلاع مثلثی شکل در نمونه سیلیکا انحنای بیشتری نسبت به پلی استایرن دارد.

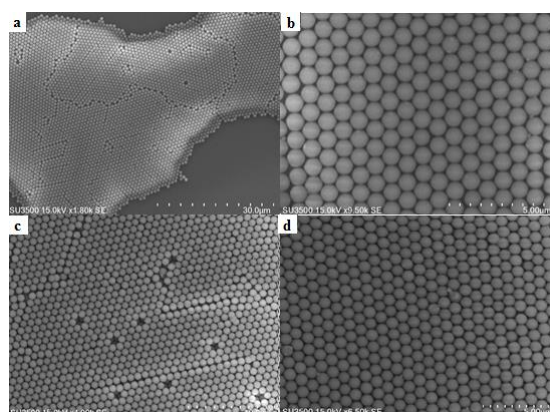


شکل ۵: ساختار دوبعدی بلور فوتونی نقره بعد از برداشتن سیلیکا.

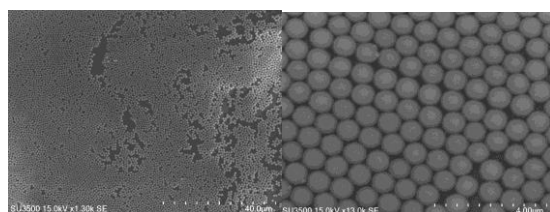
کلروفرم در مدت‌زمان کمتر از یک دقیقه در التراسونیک قرار داده شدند.

### ۳- بحث و نتایج

عکس‌های حاصل از میکروسکوپ الکترونی (SEM) از نمونه‌های تهیه شده در زیر نمایش داده شده‌اند. شکل‌های ۲a و ۲b مربوط به نمونه ۵٪ سیلیکا است. به دلیل غلظت زیاد، ذرات روی هم انباشته شده‌اند و ساختار چندلایه‌ای ایجادشده است (شکل ۲a) و مساحت تک لایه (شکل ۲b) کمتر در نمونه مشاهده می‌شود. در شکل‌های ۲c و ۲d با کاهش غلظت، ایجاد فضای چندلایه در نمونه کم شده (شکل ۲c) و فضای تک لایه (شکل ۲d) افزایش پیدا کرده است و مساحت تک لایه و یکنواخت بزرگ‌تری نسبت به حالت قبل ایجاد می‌گردد. با کم‌تر کردن غلظت به ۰/۹٪ در شکل ۳ فضای خالی زیادی در ساختار به چشم می‌خورد و فضای مرتب کم‌تر مشاهده می‌شود، زیرا ذرات قبل از مرتب شدن به سطح می‌چسبند.



شکل ۲: (a و b) ترکیب ۵٪ وزنی سیلیکا، (c و d) ترکیب ۱/۷٪ وزنی سیلیکا.



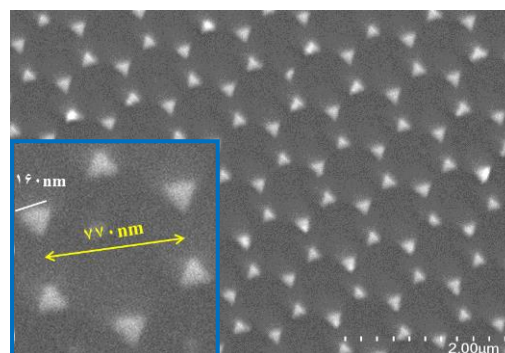
شکل ۳: ترکیب ۰/۹٪ وزنی سیلیکا با خودآرایی تک لایه‌ای.

عکس‌های مربوط به قالب ایجادشده با ذرات پلی استایرن در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. در شکل‌های ۴a و ۴b از ترکیب ۲/۵٪ وزنی استفاده شده است که ساختار مرتب و منظمی تشکیل نداده است. بعد از رقیق کردن نمونه با آب در شکل‌های ۴c و ۴d مشاهده می‌گردد که به

فلزی از جنس نقره ساخته شد. شبیه‌سازی انجام‌شده نشان داد که گاف نواری بلور فوتونی تولیدشده از قالب پلی استایرن در ناحیه مرئی طیف الکترومغناطیسی قرار می‌گیرد.

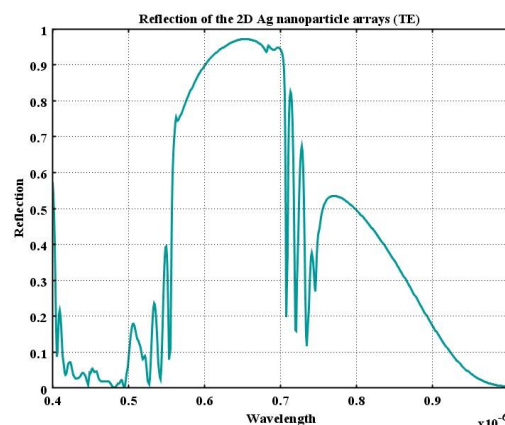
## مراجع

- [1] Hailin Cong, Bing Yu, Jianguo Tang, Zejing Li and Xuesong Liu. *Current status and future developments in preparation and application of colloidal crystals*. **Chem. Soc. Rev.** (2013) 42, 7774-7800.
- [2] John C. Hulteen, David A. Treichel Matthew T. Smith, Michelle L. Duval, Traci R. Jensen, and Richard P. Van Duyne. *Nanosphere Lithography: Size-Tunable Silver Nanoparticle and Surface Cluster Arrays*. **J. Phys. Chem. B** (1999) 103, 3854-3863
- [3] Jian Chen, Peitao Dong, Di Di, Chaoguang Wang, Haoxu Wang, Junfeng Wang, Xuezhong Wu. *Controllable fabrication of 2D colloidal-crystal films with polystyrene nanospheres of various diameters by spin-coating*. **Applied Surface Science** 270 (2013) 6–15
- [4] Erik Garnett and Peidong Yang, *Light Trapping in Silicon Nanowire Solar Cells*. **Nano Lett.** (2010) 10, 1082–1087
- [5] RUAN Wei-dong, LÜ Zhi-cheng, Nan, WANG Chun-xu, ZHAO Bing and ZHANG Jun-hu, *Facile Fabrication of Large Area Polystyrene Colloidal Crystal Monolayer via Surfactant-free Langmuir-Blodgett Technique*. **CHEM. RES. CHINESE.** (2007) 23(6), 712-714
- [6] Hind Kadiri, Serguei Kostchev, Daniel Turover, Rafael Salas-Montiel, Komla Nomenyo, Anisha Gokarna and Gilles Lerondel *Topology assisted self-organization of colloidal nanoparticles: application to 2D large-scale nanomastering* **Beilstein J. Nanotechnol.** (2014)



شکل ۶: ساختار دوبعدی بلور فوتونی نقره بعد از برداشتن پلی استایرن

به منظور بررسی ساختار بلور فوتونی فلزی تولیدشده، ضریب بازتاب ساختار شکل ۷ برای قالب‌های مربوط به نمونه‌های پلی استایرن با استفاده از نرم‌افزار کامسول شبیه‌سازی شد. نتایج شبیه‌سازی در شکل (۷) نمایش داده شده است.



شکل ۷: طیف انعکاسی نمونه بلور فوتونی فلزی ساخته‌شده از قالب پلی استایرن. باند گاف فوتونی کامل در بازه طیفی ۵۷۰-۷۰۰ nm تشکیل شده است.

با توجه به شکل فوق ساختار بلور فوتونی ایجادشده در بازه ۵۷۰ nm تا ۷۰۰ nm از طیف الکترومغناطیسی دارای گاف فوتونی کامل و در ۷۸۰ nm تا ۸۲۰ nm دارای گاف جزئی است.

## ۴- نتیجه‌گیری

ابتدا اثر غلظت محلول برای ایجاد یک‌لایه هگزاگونال کلوییدی بررسی شد. شکل‌ها نشان دادند که غلظت ۱/۷٪ سیلیکا و ۲٪ پلی استایرن به‌منظور ایجاد یک مساحت تک لایه با حداقل نقص در شبکه خودآرایی شده مناسب است. سپس به کمک روش ساده، سریع و کم‌هزینه لیتوگرافی کلوییدی یک بلور فوتونی دوبعدی با المان‌های