

مهندسی ریخت‌شناسی اوپال معکوس دوبعدی TiO_2 از طریق اصلاح ماسک‌های پلیمری به کمک تابش جت پلاسمای آرگون

فرزانه بیات^{*}، زهرا صادقی فرشی، و محسن محمدنژاد

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

پست الکترونیکی: f.bayat@azaruniv.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۸/۲۰؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۴/۱۲/۰۷)

چکیده:

در این مطالعه، تأثیر تابش جت پلاسمای آرگون بر اوپال‌های پلیمری دوبعدی و نقش آن در مهندسی ساختار اوپال معکوس TiO_2 مورد بررسی قرار گرفت. اوپال‌های دوبعدی از میکروکره‌های پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) از طریق روش خودآرایی در سطح مشترک هوا-مایع ساخته شدند و سپس در معرض پلاسمای آرگون با فشار اتمسفری قرار گرفتند. اثر فاصله بین نمونه و پلاسما و زمان تابش بر تغییر ریخت‌شناسی ساختار به‌طور نظام‌مند مورد مطالعه قرار گرفت. پیش‌ماده TiO_2 پیش و پس از فرآیند پلاسما در قالب‌های اوپال نفوذ داده شد و پس از حذف ماسک پلیمری، ساختارهای بلور معکوس TiO_2 به‌دست آمدند. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نشان داد که در فاصله ۴ میلی‌متری، افزایش زمان تابش از ۳ تا ۸ دقیقه موجب کاهش پیوسته قطر میکروکره‌ها و تخریب تدریجی نظم شش‌وجهی شد؛ درحالی‌که در فاصله ۶ میلی‌متری، تغییرات ملایم‌تر بوده و تنها کاهش جزئی اندازه ذرات مشاهده گردید. بررسی ساختارهای نهایی TiO_2 نشان داد که قالب‌هایی که تحت تابش پلاسما قرار گرفته‌اند، حفره‌های کوچک‌تر و دیواره‌های ضخیم‌تری ایجاد می‌کنند که منجر به افزایش کسر پرشوندگی TiO_2 می‌شود؛ با این حال، تابش بیش از حد موجب بی‌نظمی شبکه و آسیب به دیواره‌ها می‌شود. این نتایج نشان می‌دهد که تنظیم دقیق پارامترهای پلاسما، شامل فاصله و زمان تابش، ابزار مؤثری برای کنترل ریخت‌شناسی و ساختار اوپال معکوس دوبعدی فراهم می‌کند. نانو ساختارهای حاصل، با ویژگی‌های نوری و سطحی قابل تنظیم، پتانسیل کاربرد در افزاره‌های فوتونیک، حسگرهای زیستی و شیمیایی، کروماتوگرافی، سامانه‌های زیست‌پزشکی، سلول‌های خورشیدی و فرآیندهای فوتوکاتالیزوری را دارند.

واژه‌های کلیدی: اوپال‌های معکوس دوبعدی، لایه‌نشانی در سطح مشترک هوا-آب، میکروکره‌های پلیمری تک‌پخشی، پلاسما سرد، اصلاح سطح

۱. مقدمه

فراهم می‌آورد. از بین ساختارهای متنوع در این مقیاس می‌توان به نانوکره‌ها، نانوسیم‌ها، نانولوله‌ها، نانوصفحات، ساختارهای متخلخل و بلورهای فوتونی^۱ اشاره کرد [۱]. بلورهای فوتونی که نخستین بار در سال ۱۹۸۷ توسط یابلونوویچ^۲ و جان^۳ معرفی شدند، نوعی ساختار تناوبی با تغییرات دوره‌ای در ثابت دی‌الکتریک هستند که ثابت شبکه آن‌ها در محدوده طول‌موج

با گسترش سریع نانو فناوری، اهمیت رابطه مستقیم بین ساختار و خواص مواد بیش از پیش آشکار شده است. مهندسی و کنترل ساختار مواد در ابعاد نانو و میکرو نه تنها کارایی آن‌ها را بهبود می‌بخشد، بلکه زمینه را برای گسترش کاربردهای نوآورانه نیز

۱. Photonic crystals (PCs)

۲. Eill. Yablonovich

۳. S. John

نور مرئی قرار دارد [۲]. این بلورها به دلیل ویژگی‌هایی مانند وجود باند گاف فوتونی^۱، جهت‌مندی انتشار، اثر ضریب شکست منفی و اثر نور آهسته، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند. مهم‌ترین ویژگی این بلورها، ایجاد باند گاف فوتونی است که در آن‌ها انتشار موج الکترومغناطیسی در بازه بسامدی معینی ممنوع می‌شود [۱].

در میان انواع مختلف بلورهای فوتونی، بلورهای کلئیدی^۲ اهمیت ویژه‌ای یافته‌اند. این بلورها در ابعاد میکرو یا نانو ساخته می‌شوند و از طریق فرایندهای خودآرایی و بدون نیاز به پیوندهای شیمیایی، به صورت منظم در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند [۳]. معمولاً برای ساخت این بلورها از کره‌های پلی متیل متاکریلات (PMMA)، پلی استایرن یا سیلیکا با اندازه یکنواخت استفاده می‌شود که بر روی یک بستر به صورت شبکه شش وجهی آرایش می‌یابند [۴]. در شرایط کنترل‌شده، ذرات کلئیدی می‌توانند به صورت منظم کنار هم قرار گرفته و ساختارهای شش‌وجهی دوبعدی یا سه‌بعدی ایجاد کنند [۵]. فرایند تشکیل ساختارهای اوپال دوبعدی نسبت به ساخت ساختارهای سه‌بعدی ساده‌تر و سریع‌تر انجام می‌شود [۶]. برای ساخت اوپال‌های دوبعدی، روش‌های گوناگونی مانند روش لانگمویر-بلاجت، لایه‌نشانی غوطه‌وری، خودآرایی در فصل مشترک هوا-آب و لایه‌نشانی چرخشی به کار گرفته می‌شوند [۳ و ۷]. خودآرایی ذرات کلئیدی در فصل مشترک هوا-آب، راه‌کاری کارآمد است که تنها در عرض چند ثانیه انجام شده و نسبت به دیگر روش‌ها بسیار سریع‌تر است. علاوه بر آن، امکان ساخت بلورهای دوبعدی با حداقل تجهیزات را فراهم می‌کند [۸]. یکی از عوامل کلیدی تشکیل ساختار منظم این ذرات بر سطح آب، یکنواختی توزیع اندازه یا تک‌پخشی بودن آن‌ها است. یعنی میکروکره‌های کلئیدی باید توزیع اندازه باریکی داشته باشند به گونه‌ای که مقدار شاخص چندپخشی (PDI^3) کمتر از ۱ باشد. این شاخص به پارامترهایی چون اندازه ذرات، شکل هندسی، غلظت و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی محلول کلئیدی وابسته است. در این روش، ذرات پلیمری به آرامی بر

سطح آب قرار می‌گیرند و در نتیجه، ساختار منظم شش‌وجهی اوپال دوبعدی ایجاد می‌شود. در این فرایند خودآرایی، مجموعه‌ای از نیروها از جمله نیروی موینگی عرضی میان ذرات کلئیدی، کشش سطحی آب، دافعه الکترواستاتیکی، نیروی گرانش و سایر برهم‌کنش‌های فیزیکی به طور هم‌زمان، وارد عمل می‌شوند و با ایجاد تعادل میان این نیروها، شرایط لازم برای تشکیل اوپال‌های دوبعدی منظم در فصل مشترک هوا-آب فراهم می‌گردد. همچنین، برای دستیابی به اوپال‌های منظم، لازم است میکروکره‌های پلیمری دارای پتانسیل زتای منفی بالایی باشند تا دافعه الکترواستاتیکی میان آن‌ها افزایش یافته و از تجمع ذرات و تشکیل ساختارهای نامنظم جلوگیری شود. این شرایط، امکان تشکیل اوپال‌های دوبعدی منظم را فراهم می‌سازد [۹].

اوپال‌های دوبعدی به واسطه توانایی عملکرد به عنوان بلورهای فوتونی دوبعدی، اهمیت ویژه‌ای یافته‌اند. دامنه گسترده کاربردهای آن‌ها شامل اپتوالکترونیک، حسگرهای شیمیایی و زیستی، اصلاح سطح، سلول‌های خورشیدی و لیزرها می‌شود [۵، ۱۰، ۱۱].

در میان رویکردهای مختلف مهندسی ساختار، تغییر مستقیم اندازه و شکل ذرات کلئیدی روشی همه‌کاره و مؤثر محسوب می‌شود. کاهش اندازه ذرات باعث برهم خوردن آرایش شش‌وجهی منظم و ایجاد آرایه‌هایی با چگالی کمتر می‌شود که برای ساخت ساختارهای نانوحفره‌ای مناسب هستند. هنگامی که این روش با لایه‌نشانی زاویه‌دار یا شیب‌دهی زیرلایه ترکیب شود، می‌توان نانو ساختارهایی متنوع از جمله نانو هلال‌ها و نانوسیم‌ها را ایجاد کرد [۱۱].

کوچک‌تر شدن ابعاد ذرات، تغییر شکل آن‌ها و افزایش فاصله بین ذرات کلئیدی از طریق روش‌های مختلف حکاکی منجر به تشکیل ساختارهای غیرفشرده می‌شود که از منظر کاربردی اهمیت قابل توجهی دارند. این رویکرد امکان کنترل هندسه نانو ساختارها و خواص نوری آن‌ها را فراهم می‌کند. به عنوان مثال، تغییر ضخامت دیواره‌ها در ساختارهای معکوس منجر به تنظیم ضریب

۱. Photonic bandgap (PBG)

۲. Colloidal crystals (CCs)

۳. Polydispersity index (PDI)

پرشوندگی و ضریب شکست مؤثر ساختار می‌شود. از این‌رو، مهندسی خواص نوری، کنترل موقعیت و پهنای باند گاف فوتونی از طریق فرایند حکاکی پلاسما میسر می‌شود.

حکاکی خشک^۱ با استفاده از پلاسما، یکی از روش‌های غالب ایجاد خوردگی است که برای کاهش اندازه ذرات به کار می‌رود. اگرچه هدف اصلی این روش کنترل اندازه ذرات است، اما اغلب تغییرات ریخت‌شناسی پیچیده و ناهمسانگردی در سطح ایجاد می‌کند که این تغییرات به نوع حکاکی، محیط پلاسما و شرایط فرآیند وابسته‌اند که منجر به تشکیل اشکال منحصر به فردی مانند نانوحلقه‌ها و ساختارهای نامتقارن می‌شود [۱۲]. روش‌های مبتنی بر پلاسما، به‌ویژه در حکاکی خشک، نقش مهمی در شکل‌دهی و اصلاح کره‌های کلئیدی PMMA دارند. نتایج ریخت‌شناسی حاصل از این روش‌ها تحت تأثیر عوامل متعددی از جمله نوع راکتور، ویژگی‌های منبع توان (بسامد، ولتاژ و توان مصرفی)، نوع و جریان گاز ورودی، هندسه محفظه راکتور و پارامترهای عملیاتی مانند فشار و دمای زیرلایه قرار دارند [۱۳، ۱۴]. این عوامل، در مجموع ویژگی‌های پلاسما از جمله چگالی یون، انرژی یون و دمای الکترون را تعیین می‌کنند [۱۱، ۱۲] که همگی بر شتاب‌دهی یون‌ها در طول فرآیند خوردگی تأثیرگذار هستند [۱۵، ۱۶]. ذرات کلئیدی PMMA در معرض تابش پلاسما رفتارهایی منحصر به فرد و پیچیده از خود نشان می‌دهند. ویژگی خاصی که آن‌ها را به موادی جذاب اما در عین حال چالش‌برانگیز برای ساخت انواع آرایه‌های متنوع تبدیل می‌کند. به دلیل ماهیت پلیمری، این ذرات نسبت به شرایط پلاسما حساس هستند. پلاسماهای غنی از اکسیژن عمدتاً باعث حکاکی شیمیایی می‌شوند، در حالی که پلاسماهای مبتنی بر آرگون اثرات فیزیکی‌تری دارند. تحت این شرایط، کره‌های PMMA معمولاً دچار تغییر شکل ناهمسانگرد می‌شوند [۱۷، ۱۸]. بنابراین، تنظیم دقیق پارامترهای پلاسما، برای دستیابی به نانوساختارهای یکنواخت، تکرارپذیر و قابل تنظیم مبتنی بر ذرات کلئیدی PMMA ضروری است. در نهایت، نتیجه فرآیند حکاکی به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی زیرلایه و خود ذرات کلئیدی وابسته است. همچنین، انتخاب ترکیب گاز نقش تعیین‌کننده‌ای در

سازوکار حکاکی (فیزیکی، شیمیایی یا ترکیبی)، نرخ حکاکی و ریخت‌شناسی سطح دارد. از این‌رو، برای طراحی کارآمد و بهینه‌سازی نانوساختارهای پیشرفته مبتنی بر ماسک‌های کلئیدی PMMA، لازم است شرایط فرآیند پلاسما به‌طور دقیق کنترل شود [۱۹].

به عنوان مثال، پلتل و همکاران در سال ۲۰۰۹، آرایه‌های شش‌وجهی منظم از ذرات کلئیدی پلی‌استایرن را ساختند. این کار با استفاده از حکاکی همسانگرد پلاسما در دماهای محیط و پایین‌تر (حدود منفی ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد) روی بلورهای کلئیدی پلی‌استایرن لایه نشانی شده روی زیرلایه سیلیکونی انجام شد. این روش به‌عنوان ماسک برای ساخت نانوساختارهای کاربردی مانند نانوذرات استوانه‌ای در سیلیکون مورد استفاده قرار گرفته است [۲۰].

همچنین، در سال ۲۰۱۱ وگل و همکاران اوپال‌های دوبعدی ساخته شده از جنس پلی‌استایرن را تحت پلاسما فشار پایین سرد قرار دادند. گازهای مورد استفاده شامل اکسیژن، آرگون و مخلوط‌های آن‌ها بودند. فرآیند حکاکی پلاسما موجب کاهش اندازه ذرات شد [۲۱].

در مطالعه‌ای دیگر در سال ۲۰۱۹ نشان داده شد که با استفاده از حکاکی پلاسما با بسامد ۴۰ کیلوهرتز می‌توان اوپال‌های غیرفشرده با تنظیم زمان یا توان حکاکی از کره‌های پلی‌استایرن ساخت [۲۲].

در این کار، اثر تابش جت پلاسما اتمسفری با گاز کاری آرگون بر اوپال‌های دوبعدی و اوپال‌های معکوس TiO_2 ساخته شده از اوپال‌های دوبعدی تابش داده شده، به عنوان ماسک پلیمری، بررسی می‌شود. تابش پلاسما در فواصل مختلف نمونه تا منبع اعمال شده و تغییرات ریخت‌شناسی اوپال و معکوس آن‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. استفاده از جت پلاسما مزیت‌های قابل توجهی دارد، از جمله امکان اعمال پلاسما بدون نیاز به خلأ کامل و دسترسی آسان به مناطق کوچک و حساس نمونه، که همه این ویژگی‌ها باعث می‌شوند تغییرات سطحی و ساختاری بلورها به وفور مشاهده شوند.

جدول ۱. مقادیر مواد اولیه و شرایط واکنش برای سنتز ذرات کروی PMMA.^z

DPMMA (nm)	۱۰۲۸
DI (mL)	۵۰
MMA (mL)	۵
KPS (gr)	۰/۰۳۷۸
Methanol (mL)	۱۲۶
Temp (°C)	۷۰
Rotation (rpm)	۱۵۰۰
Reaction Time (h)	۱۰

۲. مواد و روش‌ها

۲.۱. مواد

در این کار، هیدروژن پراکساید (H_2O_2)، سیگما-آلدیچ، ۳۰٪، متانول (CH_3OH)، سیگما-آلدیچ، ۹۹/۹۹٪، سولفوریک اسید (H_2SO_4)، سیگما-آلدیچ، ۹۸٪، هیدروکلریک اسید (HCl)، سیگما-آلدیچ، ۳۷٪، متیل متاکریلات (MMA)، سیگما-آلدیچ، ۹۹٪، پتاسیم پرسولفات (KPS)، سیگما-آلدیچ، ۹۹٪، تیتانیوم تترا ایزو پروپوکساید ($C_{12}H_{28}O_4Ti$)، سیگما-آلدیچ، ۹۷٪، کلروفرم ($C_1H_1Cl_3$)، سیگما-آلدیچ، ۹۹/۹۹٪ و اتانول (C_2H_5OH)، کیمیا الکل زنجان، ۹۹/۸٪ مورد استفاده قرار گرفتند.

۲.۲. سنتز کره‌های پلیمری پلی متیل متاکریلات

میکروکره‌های پلیمری PMMA با قطر ۱۰۲۸ نانومتر با توزیع اندازه یکنواخت با استفاده از روش بسپارش (پلیمریزاسیون) امولسیون آزاد سنتز شدند. فرآیند بسپارش در یک بالن ته‌گرد ۲۵۰ میلی‌لیتری انجام شد. در ابتدا، مخلوطی از آب مقطر و متانول به بالن اضافه و تحت جریان نیتروژن هم زده شد تا اکسیژن از محیط حذف شود. سپس، متیل متاکریلات به‌عنوان مونومر افزوده و مخلوط شد. در ادامه، پتاسیم پرسولفات حل‌شده در آب مقطر به‌عنوان آغازگر برای شروع بسپارش اضافه گردید. پس از اتمام واکنش، میکروکره‌های سنتز شده سه بار به مدت ۱۰ دقیقه با دور ۵۵۰۰ دور در دقیقه (rpm)

سانتریفیوژ شده و با آب دیونیزه شسته شدند تا هرگونه مونومر باقی‌مانده حذف شود [۲۳، ۲۴]. جزئیات مربوط به مقادیر مواد اولیه مورد استفاده و شرایط سنتز در جدول ۱ آمده است.

۲.۳. ساخت اوپال‌های دوبعدی و معکوس TiO_2

۲.۳.۱. ساخت اوپال‌های دوبعدی به روش خودآرایی در فصل مشترک هوا-آب

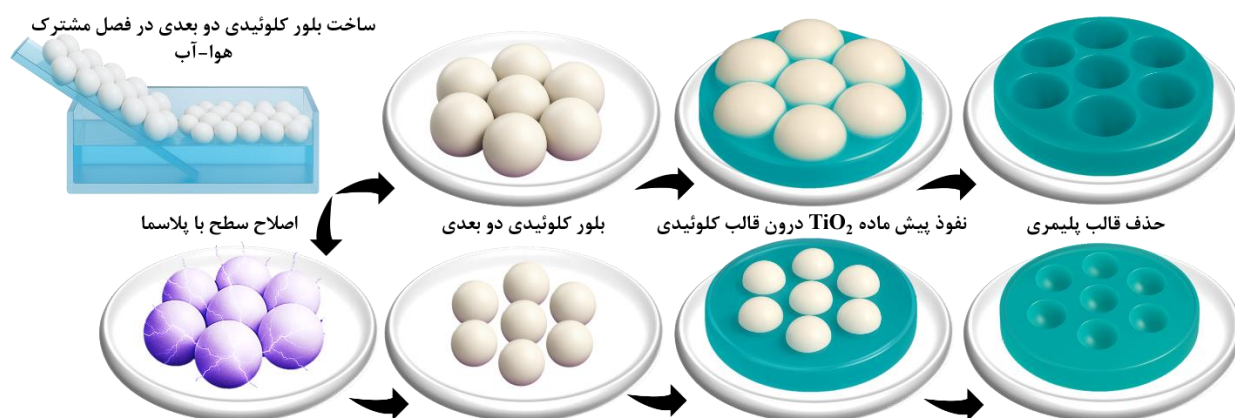
برای ساخت اوپال‌های دوبعدی، ابتدا زیرلایه‌های شیشه‌ای با آب و صابون و سپس با آب دیونیزه شسته می‌شوند. برای افزایش آب‌دوستی، لام‌های شیشه‌ای به مدت یک ساعت در محلول پیرانها^۱ ($H_2SO_4:H_2O_2=3:1$) در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌گیرند. پس از شست‌وشوی مجدد با آب دیونیزه، زیرلایه به‌صورت افقی درون پتری دیش^۲ قرار داده می‌شود و ۲ میلی‌لیتر آب دیونیزه بر روی آن اضافه می‌شود. سپس، با استفاده از سرنگ، آب روی زیرلایه به‌آرامی برداشته می‌شود. ۲۰۰ میکرولیتر محلول کلونیدی PMMA با غلظت ۴wt٪ با ۱۰۰ میکرولیتر اتانول ۹۹/۸٪ مخلوط می‌شود. محلول کلونیدی نهایی به‌آرامی بر روی زیرلایه تزریق می‌شود. سپس کره‌های کلونیدی به‌سرعت روی سطح آب پخش شده و منجر به تشکیل اوپال دوبعدی منظم در مرز مشترک هوا-آب می‌شود. در نهایت، اوپال دوبعدی تشکیل شده روی سطح آب را می‌توان به آرامی به روی زیرلایه شیشه‌ای دیگری انتقال داد [۲۵، ۲۶].

۲.۳.۲. اصلاح ریخت‌شناسی اوپال‌های دوبعدی با تابش جت پلاسمای اتمسفری گاز آرگون

اوپال‌های دوبعدی ساخته شده در معرض جت پلاسمای آرگون قرار گرفتند. گاز آرگون با شار جریان ۳ لیتر بر دقیقه تنظیم شد تا پایداری تخلیه پلازما حفظ شود. تابش پلازما در زمان‌های مختلف و دو فاصله متفاوت ۴ و ۶ میلی‌متری، میان منبع پلازما و سطح نمونه اعمال گردید تا اثر این عوامل بر ویژگی‌های سطحی و ریخت‌شناسی اوپال‌های دوبعدی و معکوس TiO_2 مورد بررسی قرار گیرد.

۱. Piranha

۲. Petri dish



شکل ۱. طرح‌وارهٔ مراحل ساخت اوپال‌های دوبعدی و اوپال‌های معکوس TiO_2 با و بدون تابش پلاسما.

۲.۳.۳. ساخت اوپال‌های معکوس دوبعدی TiO_2 با استفاده

از ماسک اوپال‌های دوبعدی

برای تهیهٔ پیش مادهٔ تیتانیوم دی اکسید به‌ترتیب ۲۵۰۰ میکرولیتر اتانول ۹۹/۸٪، ۱۲۵ میکرولیتر تیتانیوم تترا ایزو پروپوکساید و ۲۰۰۰ میکرولیتر هیدروکلریک اسید به بشر اضافه کرده و به مدت ۱ ساعت با دور چرخش ۱۵۰۰ دور در دقیقه با همزن مغناطیسی مخلوط می‌شود. سپس، محلول شفاف به‌دست آمده از فیلتر سرسرنگی ۰/۲۲ میکرون عبور داده می‌شود [۲۷]. ۲۰ میکرولیتر از محلول پیش مادهٔ TiO_2 به اوپال‌های دوبعدی پیش و پس از تابش پلاسما، تزریق می‌شود. پس از تزریق، جهت نفوذ کامل محلول پیش مادهٔ TiO_2 به ساختار اوپال‌های دوبعدی، نمونه‌ها به مدت دو ساعت درون انکوباتور^۱ با دمای ۱۰ درجهٔ سانتی‌گراد و رطوبت ۸۰٪ قرار داده می‌شوند. در مرحلهٔ بعد، قالب‌های پلیمری طی فرآیند کلسیناسیون در کوره حذف می‌شوند تا میکروکره‌های پلیمری از بین رفته و اوپال‌های معکوس دوبعدی از جنس TiO_2 باقی بمانند. برای این منظور، نمونه‌ها درون کوره قرار داده می‌شوند. تغییرات دمایی کوره طوری تنظیم می‌شود که در مدت ۳ ساعت از دمای اتاق به دمای ۴۲۰ درجهٔ سانتی‌گراد برسد. سپس، ۲ ساعت در دمای ۴۲۰ درجهٔ سانتی‌گراد باقی بماند. در نهایت در مدت ۳ ساعت از دمای ۴۲۰ درجهٔ سانتی‌گراد به دمای اتاق برسد [۲۸]. در

نهایت، به منظور حذف کامل کره‌های پلیمری، نمونه‌ها به مدت یک دقیقه در کلروفرم قرار داده می‌شوند. طرح‌وارهٔ روش ساخت اوپال‌های معکوس دوبعدی در این مقاله در شکل ۱ نمایش داده شده است.

۳. بحث و بررسی نتایج

برای دستیابی به ساختارهای منظم متشکل از ذرات کلونیدی، بررسی خصوصیات ذرات و پایداری آن‌ها در محیط پراکندگی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. به‌منظور تشکیل آرایه‌های منظم از ذرات کلونیدی، توزیع اندازهٔ ذرات و پتانسیل زتای محلول کلونیدی با استفاده از روش پراکندگی نور دینامیکی (DLS^۲) (Blue Lab, Malvern, United Kingdom) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این اندازه‌گیری‌ها به‌ترتیب در شکل‌های ۲. (الف) و ۲. (ب) نمایش داده شده‌اند. میانگین قطر ذرات حدود ۱۰۲۸ نانومتر و مقدار عامل چندپخشی ۰/۰۲ به‌دست آمد که نشان‌دهندهٔ یکنواختی قابل‌قبول اندازهٔ ذرات است. علاوه‌بر این، مقدار منفی زتای پتانسیل گزارش شده، ۴۰/۹۴- میلی ولت، بیانگر وجود دافعهٔ الکترواستاتیکی کافی بین ذرات است که برای جلوگیری از تجمع ذرات کلونیدی و تشکیل اوپال‌های دوبعدی منظم ضروری است. شکل ۳، تصاویر FESEM^۳ از اوپال‌های دوبعدی پیش و پس از تابش جت پلاسمای اتمسفری با گاز کاری آرگون با شار جریان ۳ لیتر بر دقیقه، در فاصلهٔ ۴ میلی‌متری و زمان‌های تابش ۳، ۶ و

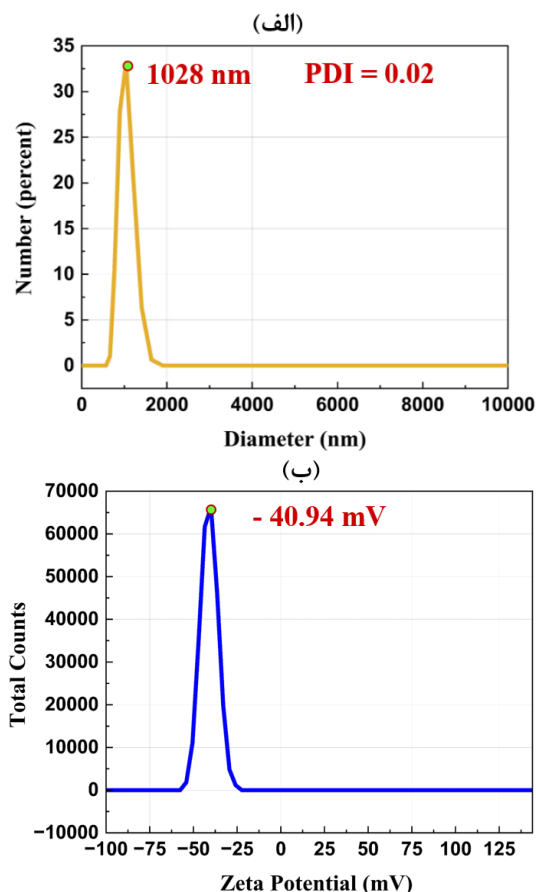
۱. Incubator

۲. Dynamic light scattering

۳. SEM-TESCAN MIRA3-FEG

برهم کنش‌های فیزیکی و شیمیایی یون‌ها، الکترون‌ها، رادیکال‌های فعال و فوتون‌های پرنانرژی با سطح ذرات منجر به گسسته شدن پیوندهای شیمیایی سطحی، خوردگی ماده و تشکیل گروه‌های شیمیایی جدید می‌شود. این برهم کنش‌ها علاوه بر کاهش اندازه ذرات، باعث تغییر شکل و اصلاح هندسه سطحی آن‌ها نیز می‌گردد. در طی حکاکی پلاسما، سطح کره‌های PMMA تحت تأثیر یون‌های پرنانرژی دچار کاهش سهم پیوندهای C-C و تغییر نسبت پیوندهای C=O و C-O می‌شود و یک مؤلفه جدید مربوط به گروه کربوکسیل (COOH) ظاهر می‌گردد که بیانگر شکستن زنجیره‌های پلیمری و بازآرایی شیمیایی سطح است. این تغییرات شیمیایی می‌تواند به تغییرات ریخت‌شناسی قابل توجهی در هندسه کره‌ها و ابعاد آن‌ها منجر شود. با افزایش زمان تابش تا ۶ دقیقه، افزایش دمای موضعی سطح و تشدید فرایند حذف ماده موجب کاهش محسوس اندازه کره‌های PMMA و افزایش فاصله بین آن‌ها شده و در نتیجه آرایه‌ای غیرفشرده تشکیل می‌شود، به‌طوری‌که میانگین قطر ذرات به حدود $0.83 \mu\text{m}$ میکرومتر با انحراف معیار $0.10 \mu\text{m}$ میکرومتر کاهش می‌یابد [۳۰]. در نهایت، پس از ۸ دقیقه تابش، میکروکره‌های پلیمری ریخت‌شناسی اولیه خود را از دست داده و نظم آرایش شش‌وجهی به‌طور کامل از بین رفته و توزیع تصادفی پیدا کردند. میانگین قطر ذرات در این حالت برابر با $0.65 \mu\text{m}$ میکرومتر با انحراف معیار $0.11 \mu\text{m}$ میکرومتر است.

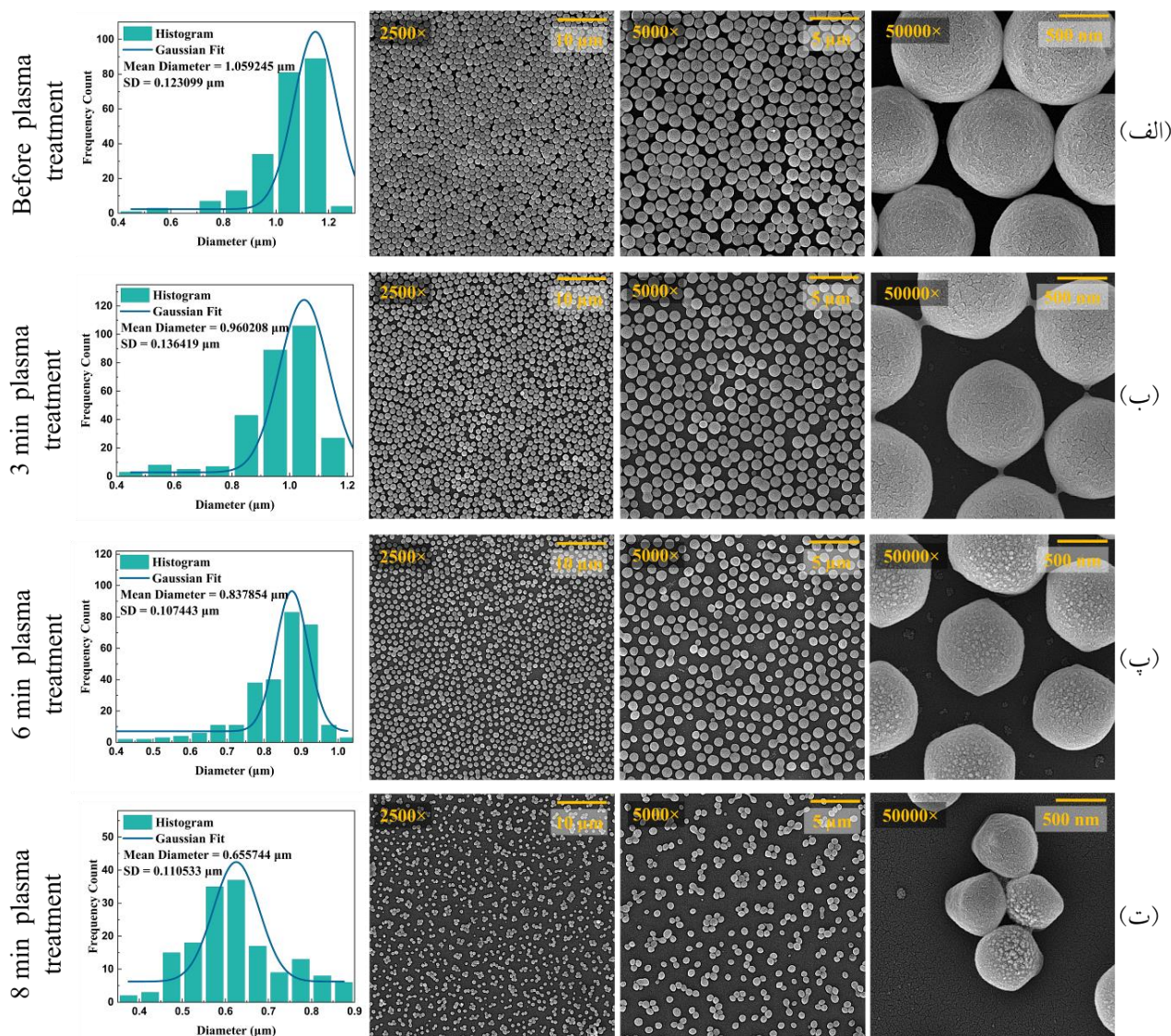
شکل ۴، تصاویر FESEM از اوپال‌های دوبعدی پیش و پس از تابش پلاسما در فاصله ۶ میلی‌متری از منبع پلاسما و به مدت ۶ و ۸ دقیقه در شرایط فشار اتمسفر و شار جریان گاز آرگون (۳ لیتر بر دقیقه) نشان می‌دهد. پس از ۶ دقیقه تابش، تنها کاهش جزئی در قطر میکروکره‌های کلونیدی مشاهده می‌شود و میانگین قطر ذرات و انحراف معیار محاسبه شده برابر با $0.97 \mu\text{m}$ میکرومتر و با $0.12 \mu\text{m}$ میکرومتر است. با افزایش زمان تابش به ۸ دقیقه، کاهش بیشتری در اندازه ذرات رخ داده و شکل آن‌ها به صورت شش‌وجهی تغییر یافته است. در این حالت، میانگین قطر ذرات برابر با $0.72 \mu\text{m}$ میکرومتر و انحراف معیار $0.39 \mu\text{m}$ میکرومتر به‌دست آمد. در مقایسه با نمونه‌های تابش‌شده در فاصله ۴ میلی‌متری، تأثیر پلاسما بر میکروکره‌های کلونیدی در فاصله ۶ میلی‌متری کمتر بوده و فرآیند تغییر ریخت‌شناسی با



شکل ۲. (الف) نمودار توزیع اندازه ذرات به‌دست آمده از تحلیل پراکندگی نور دینامیکی، (ب) پتانسیل زتای محلول کلونیدی.

۸ دقیقه را نشان می‌دهد.

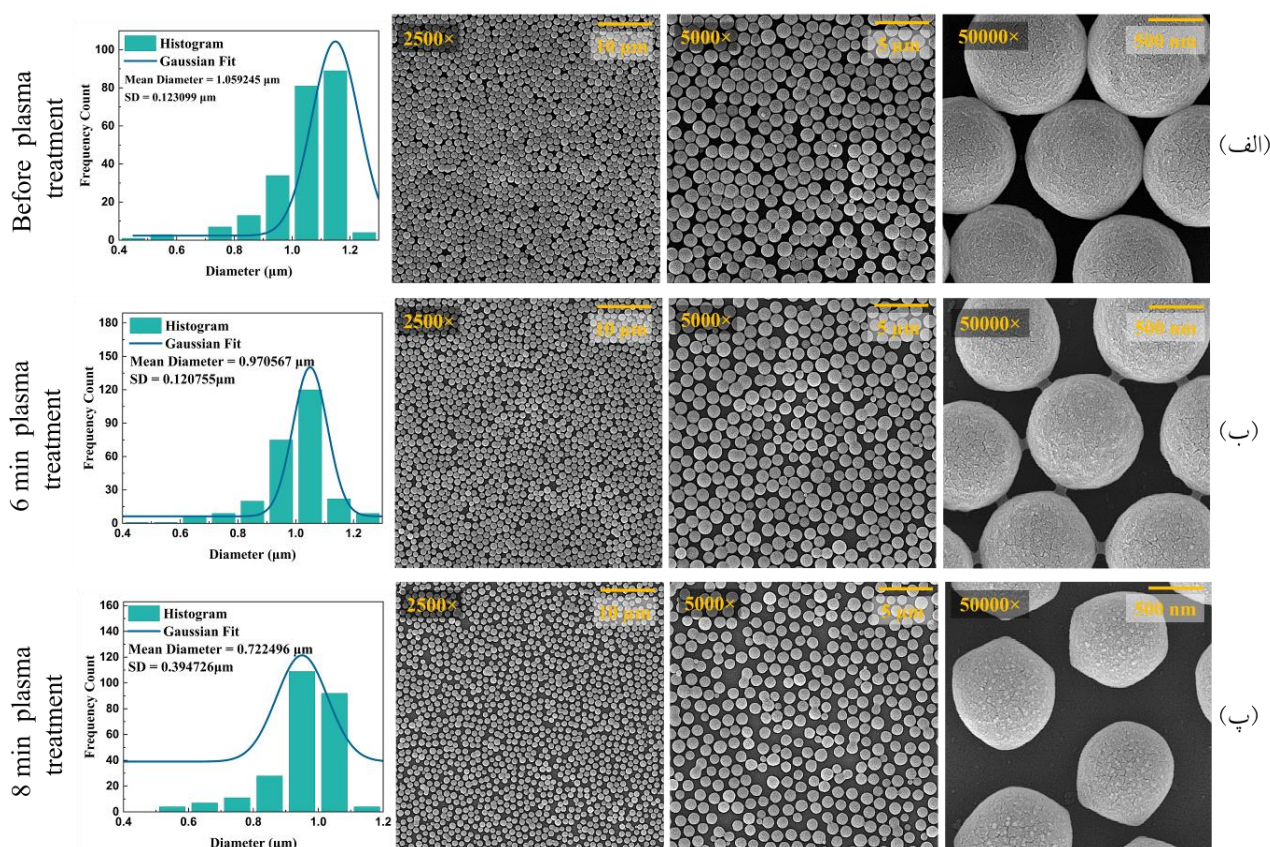
در نمونه قبل از تابش، میکروکره‌های پلیمری به‌صورت منظم و فشرده در یک آرایش شش‌وجهی قرار گرفته‌اند. با استفاده از نرم‌افزار ImageJ [۲۹]، میانگین قطر ذرات و انحراف معیار (SD) برای تمامی نمونه‌ها محاسبه شد. مطابق نتایج به‌دست آمده برای نمونه قبل از تابش پلاسما، میانگین قطر ذرات و انحراف از معیار به ترتیب عبارت است از $1.05 \mu\text{m}$ میکرومتر و $0.12 \mu\text{m}$ میکرومتر. این نتایج بیانگر توزیع اندازه باریک و یکنواخت ساختاری آرایش اولیه است. پس از ۳ دقیقه تابش پلاسما، کاهش جزئی در اندازه و تغییر شکل اولیه میکروکره‌های کلونیدی مشاهده می‌شود. با این وجود، آرایش شش‌وجهی ذرات همچنان حفظ شده است. میانگین قطر ذرات در این مرحله $0.96 \mu\text{m}$ میکرومتر و انحراف معیار $0.13 \mu\text{m}$ میکرومتر است. تابش پلاسما یکی از روش‌های مؤثر برای اصلاح سطح و ریخت‌شناسی پلیمرها به شمار می‌رود. در این فرایند،



شکل ۳. تصاویر FESEM و توزیع فراوانی اندازه ذرات متناظر از اوپال‌های دوبعدی پیش و پس از تابش با جت پلاسمای اتمسفری آرگون با شار جریان گاز ۳ لیتر بر دقیقه در فاصله ۴ میلی‌متری برای نمونه (الف) بدون تابش، و زمان‌های تابش (ب) ۳ دقیقه، (پ) ۶ دقیقه و (ت) ۸ دقیقه.

قله ظاهر شده در طول موج ۵۳۵ نانومتر، کاهش یافته است. از طرف دیگر، در فاصله ۶ میلی‌متری پلاسما و نمونه، نسبت به فاصله ۴ میلی‌متری، همان‌طور که انتظار می‌رود، قله جذبی در زمان طولانی‌تر تابش پلاسما، یعنی ۶ دقیقه، در طول موج ۶۷۵ نانومتر ظاهر شده است. پس از ۸ دقیقه نیز شدت قله در طول موج ۶۵۴ نانومتر افزایش یافته است. با افزایش زمان تابش تا ۱۰ دقیقه، شدت قله کاهش می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهند که کاهش فاصله بین پلاسما و نمونه شدت خوردگی را افزایش داده و همچنین تابش طولانی مدت می‌تواند به تخریب کامل نظم ساختار اوپال منجر شود.

شدت کمتری رخ داده و به زمان بیشتری نیاز دارد. شکل ۵، طیف جذبی گرفته شده توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis (AURORA UV-VIS-NIR, Bloor Azama Sanjesh Noor, Iran)، از اوپال‌های دوبعدی پیش و پس از تابش پلاسما در دو فاصله ۴ و ۶ میلی‌متری را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، در فاصله ۴ میلی‌متر، یک قله جذبی واضح پس از ۲ دقیقه تابش در طول موج حدود ۶۷۰ نانومتر ظاهر شده است. با افزایش زمان تابش تا ۶ دقیقه، شدت قله افزایش یافته و به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر (۶۲۰ نانومتر) جابه‌جا شده است. پس از ۸ دقیقه، شدت



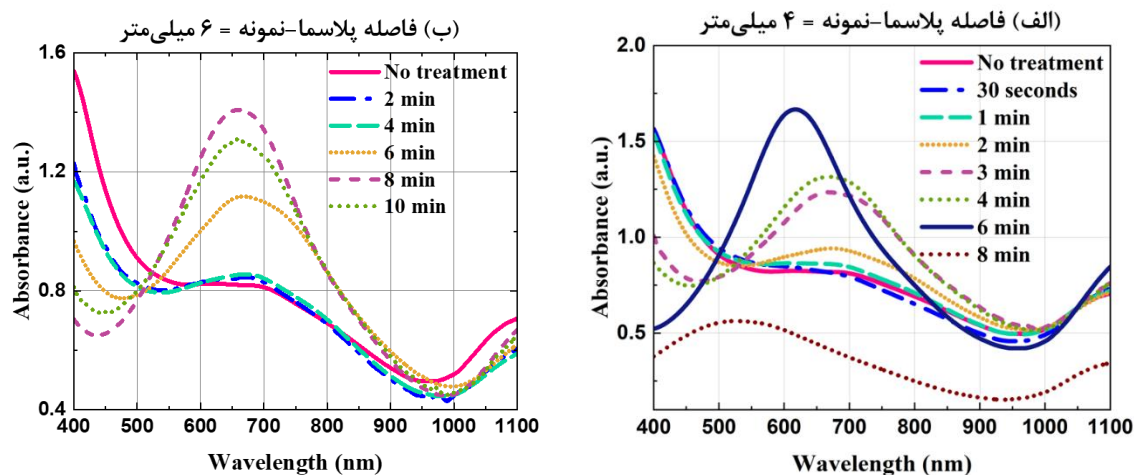
شکل ۴. تصاویر FESEM و توزیع فراوانی اندازه ذرات متناظر از اوپال‌های دوبعدی پیش و پس از تابش پلاسمای اتمسفری آرگون با شار جریان گاز ۳ لیتر بر دقیقه در فاصله ۶ میلی‌متری برای نمونه (الف) بدون تابش و زمان‌های تابش (ب) ۶ دقیقه و (پ) ۸ دقیقه.

به صورت کوچک‌تر شدن حفره‌ها و افزایش ضخامت دیواره‌ها نمایان شده است. این تغییرات نشان‌دهنده کاهش حجم حفره‌ها و افزایش کسر پرشوندگی پیش‌ماده TiO_2 در ساختار بلور اوپال معکوس است. با افزایش زمان تابش به ۸ دقیقه، نظم شش‌وجهی ساختار از بین رفته و دیواره‌ها دچار تخریب قابل توجهی شده‌اند که در اثر تابش بیش از حد پلاسما بر روی ماسک پلیمری است. در این حالت، زنجیره‌هایی از حفرات به هم پیوسته تشکیل می‌شوند که به صورت تصادفی بر روی سطح قرار گرفته‌اند. بدین ترتیب، کنترل ریخت‌شناسی ماسک پلیمری با استفاده از تابش پلاسما، امکان مهندسی ریخت‌شناسی ساختارهای اوپال معکوس TiO_2 را فراهم می‌کند.

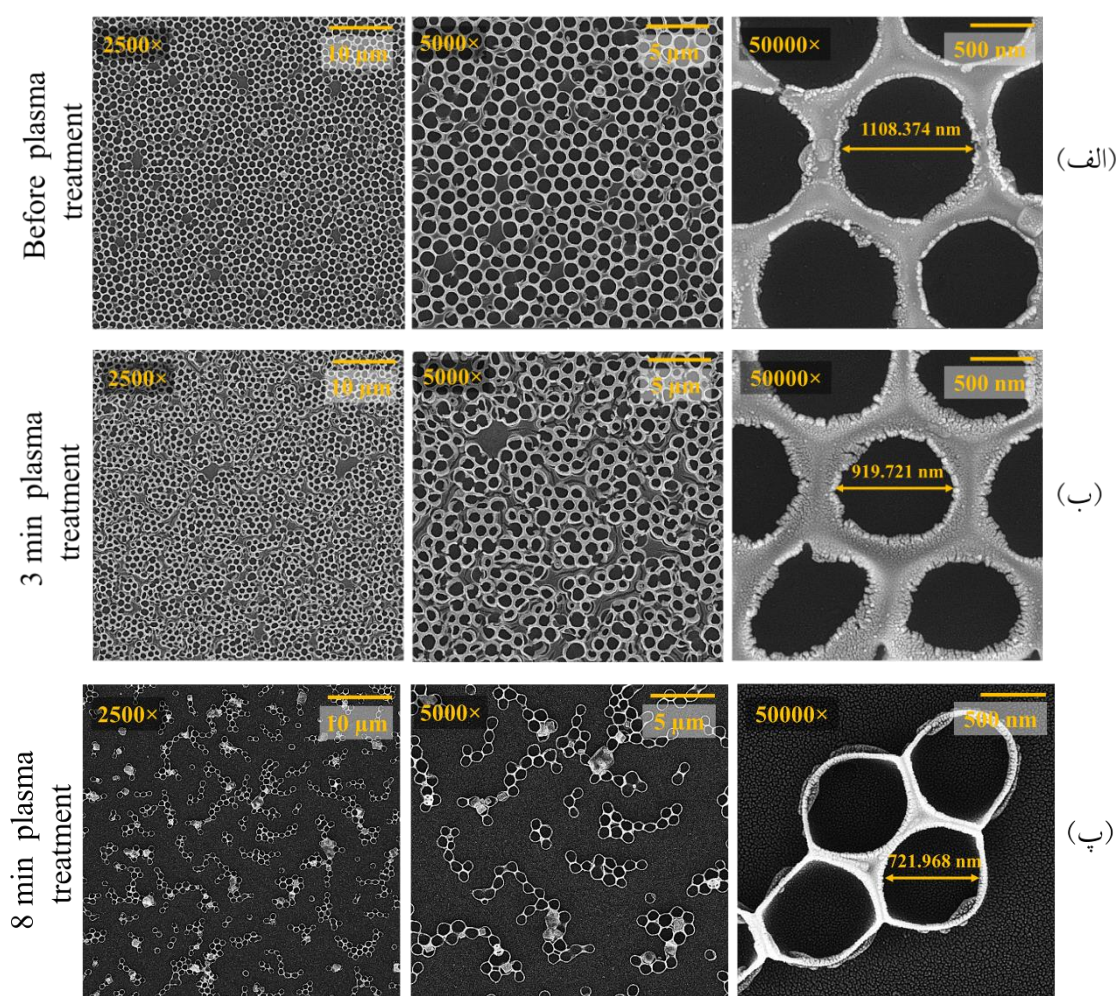
میانگین قطر ذرات/حفره‌ها و تغییرات ریخت‌شناسی ساختارهای اوپال و اوپال معکوس TiO_2 حاصل از اوپال‌های دوبعدی تابش داده شده با جت پلاسمای اتمسفری گاز آرگون، در جدول ۲ ارائه شده است.

در نتیجه، مدت زمان تابش و فاصله نمونه تا پلاسما به طور قابل توجهی بر یکپارچگی ریخت‌شناسی و پاسخ نوری اوپال‌های دوبعدی تأثیر می‌گذارند. جابه‌جایی قله جذبی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر ناشی از کاهش قطر کره‌های کلونیدی است. دلیل ظهور این قله می‌تواند با رفتار تداخلی نور در ساختار منظم میکروکره‌های پلیمری و شرایط پراش براگی مرتبط باشد که توسط آشکارساز طیف‌سنج، اندازه‌گیری می‌شود.

شکل ۶، تصاویر FESEM از اوپال‌های معکوس دوبعدی TiO_2 ساخته شده از اوپال‌های دوبعدی قبل و پس از تابش جت پلاسمای اتمسفری با گاز کاری آرگون با شار جریان گاز آرگون ۳ لیتر بر دقیقه در فاصله ۴ میلی‌متری و به مدت ۳ و ۸ دقیقه را نشان می‌دهد. در نمونه بدون تابش اوپال دوبعدی، ساختار منظم شش‌وجهی اوپال معکوس TiO_2 تشکیل شده است. با توجه به این که پس از تابش پلاسما به ماسک پلیمری به مدت ۳ دقیقه، اندازه کره‌های در ساختار اوپال کاهش یافته و فاصله بین آن‌ها افزایش پیدا کرده بود، تغییر در نمونه اوپال معکوس



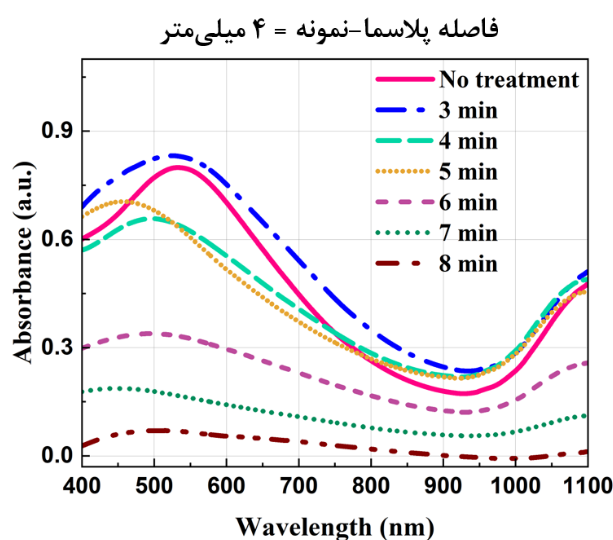
شکل ۵. طیف جذبی اندازه‌گیری شده با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis، از اوپال‌های دوبعدی پیش و پس از تابش جت پلاسمای آرگون در فواصل (الف) ۴ میلی‌متر، و (ب) ۶ میلی‌متر منبع پلاسمای نمونه.



شکل ۶. تصاویر FESEM از اوپال‌های معکوس دوبعدی TiO_2 ساخته شده با اوپال‌های دوبعدی تابش داده شده با جت پلاسمای اتمسفری با گاز کاری آرگون و با شار جریان گاز ۳ لیتر بر دقیقه در فاصله ۴ میلی‌متری برای نمونه (الف) بدون تابش، و زمان‌های تابش (ب) ۳ دقیقه و (پ) ۸ دقیقه.

جدول ۲. میانگین قطر ذرات/حفره‌ها و تغییرات ریخت‌شناسی ساختارهای اوپال و اوپال‌های معکوس دوبعدی TiO_2 ساخته شده با استفاده از ماسک اوپال‌های دوبعدی.

ساختار	فاصله نمونه از پلاسما (mm)	زمان تابش (دقیقه)	میانگین قطر ذرات/ حفره‌ها (μm)	تغییرات ریخت‌شناسی
اوپال دوبعدی PMMA	۴	۰	۱/۰۵	آرایش شش‌وجهی فشرده
		۳	۰/۹۶	کاهش جزئی قطر کره‌ها
		۶	۰/۸۳	کاهش محسوس اندازه و افزایش فاصله کره‌ها
		۸	۰/۶۵	از بین رفتن نظم و توزیع تصادفی
اوپال دوبعدی PMMA	۶	۶	۰/۹۷	کاهش جزئی قطر کره‌ها
		۸	۰/۷۲	کاهش بیشتر اندازه
		۰	۱/۱۰۸	آرایش شش‌وجهی منظم
اوپال معکوس دوبعدی TiO_2	۴	۳	۰/۹۱۹	کاهش جزئی قطر حفره‌ها و افزایش ضخامت دیواره‌ها
		۸	۰/۷۲۱	از بین رفتن نظم؛ حفره‌های به هم پیوسته



شکل ۷. طیف جذبی اندازه‌گیری شده از اوپال‌های معکوس دوبعدی TiO_2 با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis.

UV-Vis از اوپال‌های معکوس دوبعدی TiO_2 مبتنی بر اوپال‌های دوبعدی تابش داده شده با تابش جت پلاسمای اتمسفری با گاز کاری آرگون در فاصله ۴ میلی‌متری از نمونه در زمان‌های ۳ الی ۸ دقیقه را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، قله جذبی نمونه، پس از ۳ دقیقه تابش پلاسما، شدت بیشتری یافته است. با افزایش زمان تابش به تدریج قله جذبی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر جابه‌جا شده و در نهایت از بین رفته است. این نتایج نشان می‌دهند که تابش

مطابق نتایج، اثر پلاسما بر روی ساختار اوپال دوبعدی در فاصله ۴ میلی‌متری از منبع، قوی‌تر از فاصله ۶ میلی‌متری بوده و تغییرات ریخت‌شناسی در زمان کوتاه‌تری رخ داده است. همچنین با افزایش زمان تابش روی ساختار اوپال دوبعدی، قطر کره‌ها در ساختار اوپال و قطر حفره‌ها در ساختار اوپال معکوس TiO_2 کاهش یافته و این امر نشان‌دهنده تغییرات ریخت‌شناسی قابل توجه ناشی از تعامل پلاسما با ساختار اوپال است.

شکل ۷، طیف جذبی گرفته شده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر

طولانی‌تر جت پلاسمای اتمسفری بر روی ماسک اوپال‌های دوبعدی می‌تواند به تخریب کامل نظم اوپال معکوس TiO_2 منجر شود.

کنترل و مهندسی ساختار اوپال معکوس TiO_2 ، تغییر کسر پرشوندگی، ضخامت دیواره‌ها و قطر روزنه‌ها می‌تواند منجر به کاربردهای متعدد ساختارهای بالا شود.

۴. نتیجه گیری

پژوهش حاضر نشان داد که تابش جت پلاسمای آرگون می‌تواند به‌عنوان روشی مؤثر برای مهندسی ریخت‌شناسی اوپال‌های دوبعدی و به‌تبع آن ساختارهای اوپال معکوس TiO_2 مورد استفاده قرار گیرد. تحلیل دقیق تصاویر FESEM بیانگر آن است که فرآیند پلاسمای با کنترل پارامترهایی نظیر فاصله تابش و زمان، امکان تنظیم ابعاد، یکنواختی و آرایش

مراجع

میکروکره‌های پلیمری را فراهم می‌کند. این تغییرات مستقیماً بر هندسه حفره‌ها و ضخامت دیواره‌های TiO_2 تأثیر گذاشته و از این طریق، کسر پرشوندگی و تخلخل مؤثر را قابل کنترل می‌سازد.

در مقایسه با روش‌های متداول اصلاح قالب‌های اوپال، استفاده از پلاسمای مزایایی همچون سرعت بالا، عدم نیاز به واکنش‌های شیمیایی مرطوب و توانایی تنظیم دقیق اثر سطحی را فراهم می‌آورد.

نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که بهینه‌سازی شرایط پلاسمای (شامل توان، زمان و فاصله) می‌تواند راه را برای طراحی هدفمند ساختارهای اوپال معکوس با قابلیت تنظیم دقیق در بازتاب، پراکندگی و جذب نور هموار سازد. این قابلیت‌ها افق‌های جدیدی برای استفاده از این ساختارها در زمینه‌هایی چون حسگرهای نوری و شیمیایی، بهبود بازده سلول‌های خورشیدی، و فتوکاتالیزورهای با کارایی بالا فراهم می‌سازد.

1. J Yu, J Lei, L Wang, J Zhang, and Y Liu, *J. Alloys Compd* **769** (2018) 740.
2. G I Waterhouse and M R Waterland, *Polyhedron* **26** (2007) 356.
3. H Li, J Robichaud, and Y Djaoued, *Biocompat. Hybrid Oxide Nanopart. Hum. Health* (2019) 209.
4. G Collins, E Armstrong, D McNulty, S O'Hanlon, H Geaney, and C O'Dwyer, *Sci. Technol. Adv. Mater* **17** (2016) 563.
5. X Ye and L Qi, *Sci. China Chem* **57** (2014) 58.
6. F Xue et al, *Analyst* **139** (2014) 6192.
7. E Armstrong, M Osiak, H Geaney, C Glynn, and C O'Dwyer, *CrystEngComm* **16** (2014) 10804.
8. J Yu, Q Yan, and D Shen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2** (2010) 1922.
9. N Jose, G Deshmukh, M Ravindra, *Acta Sci. Nutr. Health* **3** (2019) 50.
10. S Utech, K Bley, J Aizenberg, and N Vogel, *J. Mater. Chem. A* **4** (2016) 6853.
11. V Lotito and T Zambelli, *Adv. Colloid Interface Sci* **246** (2017) 217.
12. N Posseme, *Plasma Etching Processes for CMOS Devices Realization*, Elsevier (2017).
13. A J Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, Wiley-Interscience (2005).
14. C Mogab, *J. Electrochem. Soc* **124** (1977) 1262.
15. P L Ventzek, S Rauf, and T Sparks, *In Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology*: CRC Press (2016) 21.
16. E M Akinoglu and M Giersig, *In Encyclopedia of Plasma Technology*: CRC Press (2016) 953.
17. O H Asnaz, H Jung, F Greiner, and A Piel, *Phys. Plasmas* **24** (2017) 083701.
18. N Vogel, *Surface patterning with colloidal monolayers*, Springer Science & Business Media (2012).
19. T Blättler, A Binkert, M Zimmermann, M Textor, J Vörös, and E Reimhult, *Nanotechnology* **19** (2008) 075301.
20. A Plettl et al, *Adv. Funct. Mater* **19** (2009) 3279.
21. N Vogel, S Goerres, K Landfester, and C K Weiss, *Macromol. Chem. Phys* **212** (2011) 1719.
22. Y Chen et al, *Nanomaterials* **9** (2019) 605.
23. M S A Jafari, F Bayat, K Jamshidi-Ghaleh, A R Amani-Ghadim, *Macromol. Res* **33** (2025) 1709.

24. Z S Farshi, F Bayat, P Chaghamirzaei, M Jawad, A R. Amani-Ghadim, *Microchem. J* **208** (2025) 112532.
25. F Bayat, Z Sadeghi Farshi, A R Amani-Ghadim, K Jamshidi-Ghaleh, *Iran. J. Phys. Res* **23** (2023) 419.
26. Z S Farshi and F Bayat, *Microchem. J* (2025) 11598.
27. F Bayat, S Ahmadian Kordasht, A R Amani-Ghadim, M Mohammadnejad, *Mater. Chem. Phys* **299** (2023) 127514.
28. F Bayat et al, *Mater. Chem. Phys* **332** (2025) 130206.
29. N Moreno, *Image Processing with ImageJ*, Taylor & Francis (2006) 249.
30. A Sikora et al, *Sci. Rep* **11** (2021) 9270.