

AKÜ FEMÜBİD 20 (2020) 025701 (319-330)

AKU J. Sci. Eng. 20 (2020) 025701 (319-330)

DOI: 10.35414/akufemubid.604735

Araştırma Makalesi / Research Article

## Koloidal Tek Tabaka Transferine Dayalı Metalik Nano Şablonların Biyosensör Yüzeyler Olarak Hazırlanması

Numan GÖZÜBENLİ<sup>1</sup><sup>1</sup>Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, TürkiyeSorumlu Yazar: e-posta: gnuman@harran.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1897-9096>

Geliş Tarihi: 09.08.2019

Kabul Tarihi: 23.03.2020

### Öz

Kat-kat (LbL) transfer tekniği, nanoyapılı malzemelerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan basit, çok yönlü bir yaklaşım olarak dikkat çekmektedir. Bu süreç, polimerler, nanopartiküller, lipitler, proteinler veya organik boya molekülleri gibi bileşenlerin sırayla biriktirilmesi işlemine dayalı olup, bunların üç boyutlu kristal dizilimlerinden, serbest duran (iki boyutlu) şablonlar elde etmede kullanılan katmanların tek tek uzaklaştırılması sürecidir. Her ne kadar malzeme özelliklerinin (örn. boyut, bileşim, kalınlık, geçirgenlik, işlev, vb.) LbL transferinde hazırlanan malzemenin kendisi tarafından sağlanmasına rağmen, şablonların morfolojisi ve bileşimi de üretilen malzemelerin özelliklerinin ve dolayısıyla potansiyel uygulamaların belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Bu çalışmada, çok çeşitli yüzeylerde tek katmanlı, fonksiyonel silika koloidal kristallerin ölçeklenebilir bir şekilde imal edilmesini sağlayan basit bir koloidal transfer teknolojisi rapor edilmiştir. Olağandışı bir yapıya sahip iki boyutlu koloidal kristal dizilimlerin ilk önce cam bir yüzey üzerine bir döner (spin)-kaplama tekniği ile kaplanması sağlanır. Koloidal kristal tabakalar üzerine dökülen bir poliüretan (PÜ) filmi, üzerleri açık partikül dizilerini çeşitli yüzeylere aktarabilmek için kullanılmaktadır. Transfer edilen tek tabakalı koloidal kristalin birim aralığı, PÜ-silika kompozit filminin çeşitli süreler boyunca metalik kaplama ile veya termal olarak işlenmesiyle kolayca ayarlanabilir. Bu çalışmada; yapısal şablon olarak transfer edilen tek tabakalı temassız koloidal kristallerin, altın kaplanmış nano kürecikler olarak periyodik dizili sensör yüzeyler olarak geliştirilebileceği kanıtlandı. Elde edilen plazmonik dizinin, optiksel biyo algılayıcılarda sıkça kullanılmakta olan benzeniyol molekülleri için yüksek seçicilikte Raman saçılma piklerine sahip olduğu gösterilmiştir.

### Anahtar kelimeler

Döner (spin) kaplama;  
Koloidal silika kristali;  
Fotonik kristal;  
Nanoküreler;  
Nanokabuklar

## Preparation of Metallic Nano-Templates Based on Transfer of Colloidal Monolayer as Biosensor Surfaces

### Abstract

Layer-by-layer (LbL) transfer technique stands out as a simple, versatile approach commonly used in the preparation of nanostructured materials. This process is based on the sequential deposition of components such as polymers, nanoparticles, lipids, proteins, or organic dye molecules, and the process of removing individual layers from their three-dimensional crystal arrays to obtain free-standing templates. Although the material properties (eg size, composition, thickness, permeability, function, etc.) are provided by the material itself prepared in the LbL transfer, the morphology and composition of the templates also play an important role in determining the properties of the materials produced and hence in the potential applications. In this study, a simple colloidal transfer technology, which enables the scalable production of monolayer functional silika colloidal crystals on a wide variety of surfaces, is reported. The two-dimensional colloidal crystal arrays having an unusual structure are first coated onto a glass surface by a spin-coating technique. A polyurethane (PU) film cast over the colloidal crystal layer is used to transfer uncoated particle arrays into various surfaces. The unit spacing of the transferred monolayer colloidal crystal can be easily adjusted by thermal process or with metallic coating of the PU-silika composite film for various periods of time. In this study; it has been proved that

### Keywords

Spin coating; Colloidal silika crystal; Photonic crystal; Nanospheres; Nanoshells

monolayer non-close colloidal crystals transferred as structural templates can be developed as highly ordered array sensor surfaces containing gold-coated nanospheres. The resulting plasmonic array has been shown to have high selectivity Raman scattering peaks for benzenthioi molecules commonly used in optical biosensors.

## 1. Giriş

Kendinden montajlanabilir iki boyutlu (2-B), ve üç boyutlu (3-B) koloidal kristaller, hassas plazmonik biyosensörlerden, yüksek yoğunluklu manyetik kayıt ortamları gibi yüksek teknoloji uygulamalara kadar geniş bir alanda kullanılmaktadır. Bu koloidal litografi teknikleri, fonksiyonel periyodik nano yapı ürünlerinden elde edilen geniş spektrum eldesinde, koloidal litografi (veya nanoküre litografisi) ile başarılılabilmektedir (Askar *et al.*, 2013; Dahoumane *et al.*, 2014; Agarwal *et al.*, 2015; Amiri *et al.*, 2015). Fotolitografi ve elektron ışın litografisi gibi geleneksel yukarıdan aşağıya mikrofabrikasyon teknikleriyle karşılaştırıldığında, koloidal litografi çok daha basit, daha hızlı ve daha ucuzdur. Aşağıdan-yukarıya (Bottom-up) yaklaşımlar, standart yukarıdan-aşağı (Top-Down) mikrofabrikasyon tekniklerine kıyasla, daha karmaşık nano yapıları (örneğin, hiyerarşik nano kaseler, halkalar, vb.) mümkün kılabilir (Jiang *et al.*, 1999; Bardosova *et al.*, 2010). Koloidal litografide, koloidal kristal şablonlar, şablonlu periyodik nano yapıların geometrik parametrelerin nihai özelliklerini belirleme konusunda baskın bir rol oynar. Son zamanlarda, döner (Spin) kaplama (Askar *et al.*, 2013), elektriksel ve manyetik alanlı montaj (Grzybowski *et al.*, 2000), yerçekimi sedimentasyonu (Middleman, 1987), şablon destekli montaj (Jiang *et al.*, 2007), ve kılcal kuvvetlere dayalı çeşitli koloidal montaj teknikleri (Malet *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2013) geliştirilmiştir. 1-B, 2-B ve 3-B koloidal kristaller genellikle bu geleneksel koloidal kendi kendine montaj yaklaşımları kullanılarak elde edilmiştir.

Kontrol edilebilir örgü boşluklarına sahip, yakın (temas halinde) dizili koloidal kristaller, koloidal litografi ile hazırlanabilen periyodik nano yapısal kalıplarının çok yönlülüğünü ve ayarlanabilirliğine önemli ölçüde katkı sunabilir (Yang *et al.*, 2013).

Potansiyel enerji bariyeri engeli nedeniyle, temassız koloidal kristallerin üretimi için, bir dizi işlem sonrası ve doğrudan kendinden montaj teknikleri geliştirilmiştir (Tao *et al.*, 2003; Choi *et al.*, 2004). Bu teknikler arasında; plazma aşındırma, piroliz veya elektron ışınımı ile temas halindeki koloidal dizilerin uygulama sonrası işlemleri, temassız koloidal kristallerin oluşturulmasında, en yaygın kullanılan teknolojiler arasında olma ihtimali yüksektir (Fenollosa and Meseguer, 2003; Hur and Won, 2008). Partiküller arasındaki boşluklar, işlem sonrası koşullar ayarlanarak kontrol edilebilir. Bununla birlikte, orijinal koloidal kürelerin küresel şekilleri ve pürüzsüz yüzeyi genellikle kaplama sonrası yapılan işlemlerden sonra aşınmalardan korunamaz (Li *et al.*, 2010; Kim *et al.*, 2011). Bir kompozit yapıda olan koloidal kristal içerikli elastomerik substrat, örneğin polidimetilsiloksanın (PDMS) engellenemeyen çözücü şişmesi veya mekanik deformasyonu koloidal kristallerin ayarlanabilen kafes aralıklarında ve üretimlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Bowden *et al.*, 1999; Li *et al.*, 2009). Ne yazık ki, bu güçlü metodoloji; yukarıda belirtilen koloidal montaj teknolojileri ile temas halinde veya temassız tek katmanlı koloidal kristallerin küçük boyutlarıyla (genellikle birkaç  $\text{cm}^2$  lik alanla) sınırlıdır. Son yıllarda geliştirilen tekniklerinden biri olan civa yüzeyine aktarma yönteminde ( $> 80 \text{ cm}^2$ ) 2-D koloidal dizilerin üretiminde kullanılmış olan, basit ve hızlı bir yaklaşım olarak geliştirilmiştir (Holtz and Asher, 1997; Agarwal *et al.*, 2015). Güncel olarak kullanılan yaygın tekniklerden bir diğeri de hidrojel film tekniği olup, partikül dizilerini transfer etmek ve koloidal kristal kafes aralığını kontrol etmede kullanılabilmektedir (Holtz and Asher, 1997). Bununla birlikte, Holtz ve Asher in geliştirdiği yöntemin civaya dayalı olması, çevre toksisite seviyelerine etkisi, endüstri ölçeğinde üretim için çevresel etki değerlendirmesinde önemli bir kaygı oluşturabilir. Ayrıca yukarıda bahsedilen hidrojel film

teknîği, şablona dayalı temassız koloidal partikül dizilerin oluşturulmasında popülerdir (Zhang *et al.*, 2011). Ne yazık ki hem temas halindeki hem de temassız koloidal kristallerin üretilmesinde, mevcut tabandan-yukarı (bottom-up) teknolojilerin çoğunda olduğu gibi, büyük bir dezavantaja sahiptir, yani düşük verimlidir. Yalnızca küçük hacimli, laboratuvar ölçekli üretimler için elverişlidirler ve fonksiyonel cihazların seri üretimini ve çip üzerinde entegrasyonu ile sınırlıdır. Bu nedenle yüksek verimli ve geniş alanlı üretim elde etmek, geleneksel koloidal litografi için zorlu bir mücadele olmaya devam etmektedir. Sıradışı yapılardan olan temassız bir yapıya sahip hem 2-B hem de 3-B koloidal kristallerin yaklaşık 30 cm<sup>2</sup> lik alanlara monte edilmesini sağlayan basit ve hızlı bir döner kaplama teknoloji platformu daha önceden geliştirilmiştir (Yang and Jiang, 2010; Yang *et al.*, 2013). Bu metodoloji, standart bir döner-kaplayıcı kullanarak merkezkaç kuvvetine dayalı konsantre koloidal süspansiyonların kullanımına dayalı olup, yarı iletken teknolojilere ve devre elemanları mikro fabrikasyonlarına uyumludur. Ancak, çeşitli boyutlarda ölçeklendirilebilir bu teknolojinin iki ana sınırlaması bulunmaktadır. Birincisi, döner kaplanmış, temassız koloidal kristallerin kafes aralıkları, ~ 70 nm ila 1 mikronun üzerinde çeşitli büyüklüklerdeki partiküller için sabitlenir (yani ayarlanamaz). İkinci olarak, bu plazmonik özellikteki koloidal kristaller sadece silikon ve cam yüzeyler gibi çok sınırlı sayıdaki malzemeler üzerine döner kaplanabilirler. Koloidal süspansiyonlar ve kaplanacak yüzeyleri arasındaki etkileşimler, döner kaplı koloidal kristallerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynadığından, deneme-yanılma yöntemiyle belirli bir yüzey üzerinde yüksek kaliteli kristallerin en uygun koşullarını bulmak yorucu bir süreç olabilmektedir. Ayrıca, bu kristal dizilimler için, elastomerik yapıdaki filmleri; örneğin, polidimetil siloksan (PDMS) kullanılan kaplamalar, çok iyi uygulanabilen partikül transfer teknolojisini mümkün kılmakla beraber, koloidal dizilerin ince bir polimer ıslatma tabakası ile çeşitli yüzeyler üzerindeki kuvvetli yapışkan ve viskoz etkisinden dolayı döner kaplı koloidal kristallere uygulanamamaktadır (Choi *et al.*, 2004).

Bu çalışmada; tek tabakalı koloidal kristallerin çok çeşitli yüzeyler üzerine uygulanabilirliği ve ölçeklenebilir bir şekilde üretilebilmesini sağlayan yeni bir koloidal transfer yaklaşımı inceledik. Silika koloidal parçacıkları ve destek tabakası olan polimer matriks etoksile trimetilpropan triakrilat monomeri (ETPTA) arasında güçlü bir adhezyon etkileşimi bulunur. Ancak koloidal partikül üzerinde oksijen aşındırma sonrasında, poliüretan (PÜ) filmine karşı ıslatma katmanı zayıflayan ETPTA monomeri üzerinde, temassız koloidal partikülleri, PÜ çeşitli yüzeylere (Cam, Seramik, Plastik) aktarmada kullanılmıştır. Transfer edilen koloidal partiküllerin boyutları, transfer maddesi PÜ filmi içerisindeki partiküller ikinci kez reaktif iyon aşındırmaya maruz bırakıldı. Açığa çıkan partiküllerin üzerine farklı kalınlıklarda metal altın kaplama uygulanarak nanokabukların oluşumu kolayca sağlanmıştır. Yüksek kristal kaliteli çok geniş alanlara uygulanabilen koloidal diziler halihazırda mevcut koloidal kristallerin çoğundan yaklaşık 3 kat daha büyük (30 cm<sup>2</sup>'e kadar) mikrofabrikasyon ile uyumlu bir şekilde hazırlanmıştır. Ayrıca bu dizilimlerin şablonlarını kullanarak, hassasiyeti artırılmış Raman saçılımı (SERS) ve yüzey plazmon rezonans (SPR) yüzey olarak periyodik altın nano dizilimler hazırlandı. Transfer edilebilen bu temassız koloidal tek tabakalı film yüzeyler, biyosensör uygulamasının optimizasyonu için incelenmiştir.

## **2. Materyal ve Metot**

**2.1 Malzemeler** Tüm çözücüler ve kimyasallar reaktif kalitesinde olup, daha fazla saflaştırmadan kullanılmıştır. Öncesinde SEM görüntüleri ile çapı doğrulanmış 300 nm ( $\pm$  25 nm) çaplı homojen silika küreleri, standart Stöber metodu ile sentezlenmişlerdir (Stöber *et al.*, 1968). Tetraetil ortosilikat (%98) ve amonyum hidroksit (%28) dahil olmak üzere silis partiküllerinin sentezi için kullanılan reaktifler, Sigma-Aldrich den satın alınmıştır. Mutlak etanol (200 dereceli) Decon Labs'ten sipariş edilmiştir. Deiyonize su (5  $\mu$ S cm<sup>-1</sup>) doğrudan bir Milli-Q® Direct ters osmoz cihazı su arıtma sisteminden kullanılmıştır. Etoksile trimetilpropan triakrilat monomeri (ETPTA, SR 454) Sartomer firmasından sipariş edilmiştir. Foto başlatıcı, Darocur 1173 (2-hidroksi-2-metil-1-fenil-1-

propanon), BASF'den elde edilmiştir. Cam ve silikon levhaların kaplanarak tutturulması için primer (3-akriloksipropil) triklorosilan (APTCS) Gelest'den satın alınmıştır. Hidroklorik asit (%37), hidroflorik asit (%49) ve benzenetil (>%98) Sigma-Aldrich'ten elde edildi. Poliüretan optik yapıştırıcı (NOA 74) Norland'dan sipariş edilmiştir. Cam ve silikon levhalar (sırasıyla 16 cm lik; test sınıfı, n tipi, Wafernet markalı), bir "Pirana" çözeltisinde (%30 hidrojen peroksit içeren 3: 1 oranında konsantre sülfürik asit karışımı) yarım saat boyunca bekletilerek temizlenir, daha sonra iyonize su ve bir kuru azot akışında kurutulur. Temizlenmiş cam ve silikon levhalar, APTCS ile temiz oda Q-tip pamuk çubukları (Fisher) kullanarak levhaların yüzeyine sürerek astarlanır. Üç kez 200'lük etanol ile silinir ve 2 dakika boyunca 100 ° C'de sıcak bir plaka üzerinde ısıtılarak bekletilir.

## **2.2 Teçhizat**

Taramalı elektron mikroskopunda (SEM) görüntüleri bir JEOL 6335F FEG-SEM üzerinde gerçekleştirildi. Taramalı elektron mikroskoplarında yüzeylerin görüntüsünün alınabilmesi için, görüntülenecek yüzeyler çeşitli yöntemlerle iletken hale getirilirler. Bunlardan biri olan metal kaplama özellikle (Au, Cr) iletkenliği yüksek metaller kullanılarak elektron akımı sağlanmaktadır (Yang and Jiang, 2010; Yang *et al.*, 2013). Görüntüleme öncesinde numunelere öncesinde polimer bağlayıcılığı sağlamak amaçlı; 2 nm Cr (15 dk kaplama süresi) ve sonrasında ince bir altın tabakası yaklaşık 3-5 nm olarak, 30 dk kaplamada bekletildi (metal kaplama iletken yüzeylerde gerekmemektedir). Bir WS-3000, NPP-Lite programlayıcılı döner kaplama (Laurell) cihazı, tek tabakalı, temassız kolloidal kristalleri hazırlamak için kullanıldı. ETPTA monomerinin ve PÜ yapıştırıcısının fotopolimerizasyonu, bir Xenon RC-742 Darbeli UV aydınlatma sistemi üzerinde gerçekleştirildi. Oksijen plazma aşındırma ve klor reaktif iyon aşındırma (RIA), bir Unaxis Shuttlelock RIE / ICP reaktif iyon aşındırıcı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Silisyum ve cam levhalar üzerine ince krom ve altın tabakaları biriktirmek için Kurt J. Lesker CMS-18 çoklu hedef spreyi kullanıldı. Raman spektrumları, bir Renishaw inVia konfokal Raman mikroskobu ile elde edilmiştir.

## **2.3 Tek tabakalı, temassız kolloidal kristallerin döner-kaplama ile hazırlanması**

Bir ETPTA monomerine gömülü, tek tabaka halinde temassız silika kolloidal kristal dizilerin üretimi, uygulanan döner-kaplama prosedürleri izlenerek gerçekleştirdi (Jiang and Mcfarland, 2004; Ren and Adeyeye, 2009; Cabrera *et al.*, 2013; Hou *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2013). Stöber yöntemiyle, sentezlenmiş silika küreleri, 200'lük etanol içerisinde çoklu (1) santrifüj / yeniden dağılıma çevrimleri ile (en az 4 kez) yıkanarak saflaştırıldı. Hesaplanan miktarda saflaştırılmış silika çözeltisinin santrifüj edilmesinin ve süpernatant etanolün uzaklaştırılmasından sonra, silika parçacıkları bir Thermodyne Solution Mixer kullanılarak ETPTA monomerlerinde yeniden homojenize edildi. Nihai silika parçacık hacminin %20 olacak şekilde hazırlanmış olan kolloidal süspansiyon, APTCS ile astarlanmış bir cam levha üzerine dağıtılmıştır. Cam yüzey, daha sonra kaplama cihazına (Laurell WS-3000, NPP-Lite programlayıcılı döner kaplama) yerleştirilerek koruma kapağı kapatıldı. Cihazın program bilgisine 120 s'de 200 rpm'de, 120 s'de 300 rpm'de, 60 s'de 1000 rpm'de, 20 s'de 3000 rpm'de, 20 s'de 6000 rpm ve 360 s için 8000 rpm de çeşitli hızlar ve bu hızların süreleri, sırayla kaplama yapacak cihaza girildi. ETPTA matrisi daha sonra 4 saniye boyunca UV lambası (100 W, 200 nm) altında radyasyona maruz bırakılarak foto-polimerize edildi. Merkez kaç kuvveti ile tek tabakalı silika kolloidal kristal nihayet 5.33 Pa oksijen basıncında, 40 sccm akış hızı, 90 s, 100 W'lık güçte çalışan oksijen plazma dağılama işlemine (1. Plazma aşındırma) maruz bırakılarak ETPTA matris filmi üzerindeki kristal dizilimler açığa çıkarılır.

## **2.4 Tek tabakalı, temassız kolloidal kristallerin yeni yüzeylere aktarılması**

NOA 74 marka PÜ monomer 90 s oksijen-plazma ile muamele edilmiş tek tabakalı kolloidal kristal film üzerine döküldü (Bakınız Şekil 1-Sol). PÜ monomer daha sonra oda sıcaklığında UV lambası altında 4 s bekletilerek PÜ polimer filmin katılmasını ve daha sonrada cam levha yüzeyinden kaldırılarak yüzeyden ayırma işlemi gerçekleştirildi (Bakınız Şekil 1-Sağ). Yukarıda tarif edilmiş aynı koşullarda uygulanan 2. oksijen plazma dağılama işlemi, gömülü silika

kürelerin üzerinde bulunan ve onları kaplayan PÜ matrisinin kısmen uzaklaştırılması için tekrardan cam yüzeye aktararak uygulanmıştır. Verilmekte olan dağlama işlem süreleri de polimer matrisin ne kadar uzaklaştırılacağına bir göstergesi olup, elde edilen cam-PÜ-silika küre içerikli kompozit film daha sonra bir iyon aşındırıcı Unaxis Shuttlelock'a yerleştirildi. 90 s süre boyunca aşındırmaya bırakıldı. PÜ-silika küreler kompozit film 90 s oksijen aşındırma sürecinden sonra cam-poliüretan taşıyıcı-transfer tabakası olarak yeni film yüzeyin alt destekleyici kısmını oluşturmuştur (Bakınız Şekil 1-Sağ). Bu transfer polimer film tabakası daha sonra üstündeki koloidal partikül kürelerinin metalizasyonu için yüzeydeki tozlardan ve nemin uzaklaştırılması amacıyla 1-2 dakika boyunca kurutulmuş hava akışına maruz bırakıldı.

### **2.5 Altın kaplı periyodik nano küre (kabuk) dizilerin hazırlanması**

Tüm silika partikülleri üzerine 2 nm krom ve kaplama sonrasında, sırasıyla 2 nm, 4 nm, 8 nm, 16 nm ve 32 nm altından oluşan ince filmler sırayla, 2.0 A / s'lik tipik bir biriktirme hızında Lesker çoklu hedef spreyi kullanılarak 16 cm'lik bir cam levha üzerinde kaplamalar gerçekleştirildi. Bölüm 2.1 de anlatılmış olunan SEM görüntüsü alınmadan önceki metalizasyon işlemi ile bu aşamada takip edilen prosedür aynı olup; Kurt J. Lesker CMS-18 çoklu hedef spreyi polimer-cam kompoziti kaplamada, aynı süreç uygulandı. Kaplama kalınlığı bu cihazlar için süreye dayalı bir işlem olması nedeniyle hata payları  $\pm 0.2$  nm dir. Partikül yüzeylerindeki her 2 nm lik kalınlık için sırasıyla, her bir numuneye en az 15 dk (2 nm Au kalınlık için), en fazlada 240 dk lık (32 nm Au kalınlık için) kaplama süreleri uygulandı. Yukarıda tarif edildiği gibi aynı koloidal transfer prosedürleri,  $300 \pm 30$  nm silika kürelerinden oluşan bir döner kaplı tek tabakalı koloidal kristal yüzeylere uygulandı. Yukarıda belirtilen koşullarla aynı olan bir oksijen plazma dağlama süreci, en az 1 dakika boyunca transfer sürecinde 100 nm kalınlığa sahip olan yüzeyde bulunan poliüretanın uzaklaştırılması için plazmaya maruz bırakıldı (yani, silika kristal tabakanın üstündeki polimer tabaka alanları). Argon / klor RİA işlemi (0.27 Pa basınç, 5 sccm argon akış hızı, 10 sccm klor akış hızı ve 90 s boyunca 100 W da)

daha sonra kalıp fazlalıklarını uzaklaştırmada metal tabakaları oymak için uygulandı. Kalan herhangi bir poliüretan fazlalığı olduğunda 2 dakikalık bir oksijen plazma işlemiyle uzaklaştırıldı.

### **2.6 Yüzey plazmonik rezonans (SPR) spektrumları ölçümleri**

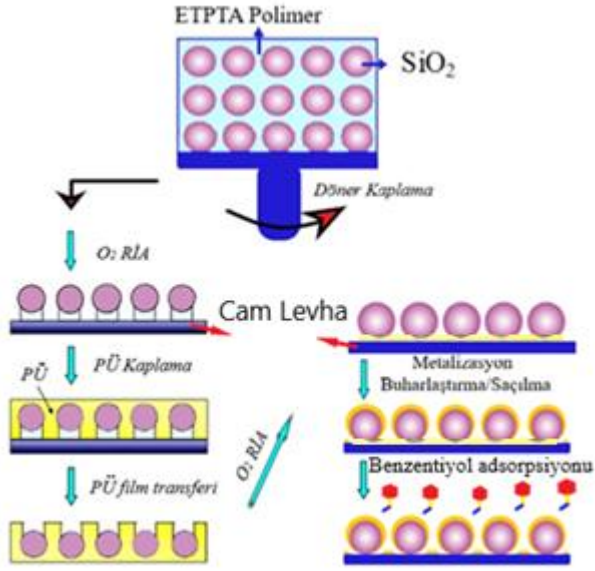
Silika küreleri üzerine kalıplanmış altın nano kabukların dizisi, 45 dakika boyunca 200'lük saf etanol içinde 5 mM'lık bir benzotiyol çözeltisine batırıldı. Bu işlemin gerçekleştirilmesinde Yang ve arkadaşlarının (Yang *et al.*, 2013) takip etmiş olduğu protokol uygulandı. Daha sonra 2 dakika boyunca 50 mL 200'lük etanol içinde durulandı. Nanokabuk film numuneler sonunda bir azot akımı altında kurutuldu. Raman spektrumları, 50 X objektif bir mercek ve 48 mW'da 785 nm diyot lazer kullanılarak elde edildi. Spektral entegrasyon süresi 3 saniyedir ve aydınlatıcı lazerin nokta büyüklüğü  $40 \mu\text{m}^2$  dir.

### **2.7 İstatistik analizleri**

Bütün deneysel ölçümler, en az üç kez tekrarlanarak ölçümleri alınmıştır. Partikül çaplarındaki sapmalar ( $\pm$ SE) değerlerinde ve dalga boylarında kırmızıya kaymalarda, standart sapmaların grafiksel olarak barlar üzerinde ifade edilmiştir.

## **3. Bulgular**

Çeşitli yüzeyler üzerine kontrollü kafes boşlukları ile aktarılabilen tek tabakalı, temassız koloidal kristalleri üretebilmek için koloidal transfer prosedürlerinin şematik gösterimi, Şekil 1'de verilmiştir (Jain *et al.*, 2008; Bartlett *et al.*, 2012; Burrs *et al.*, 2015). Önceki çalışmalarımızda gösterildiği gibi (Liu *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2013), ince bir ETPTA polimer ıslatıcı üst tabaka ( $\sim 100$  nm kalınlığında) silika parçacıklarını kaplayarak hava ile temasını ortadan kaldırdı. ETPTA matrisi, kısa bir oksijen plazma dağlama işlemiyle kısmen uzaklaştırıldı. Silis parçacıkları bu işlemde aşındırma maskeleri olarak işlev görür ve hemen altındaki ETPTA ıslatma katmanını aşınmaya karşı korur, bu da altta polimer yapıları ETPTA sapsarı olan üst silika küre başlıklarından oluşan olağandışı mantar benzeri özelliklerin oluşmasına neden olmuştur. Bir poliüretan monomeri daha sonra aşındırılmış bu numune yüzeyine kaplanmıştır.

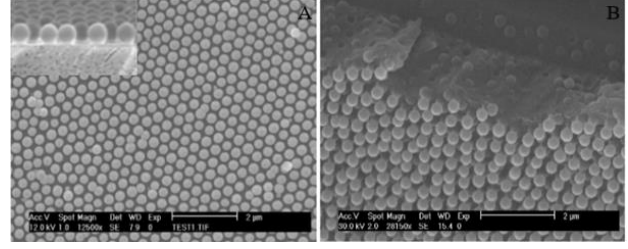


**Şekil 1.** Çeşitli yüzeyler üzerine aktarılabilen ve kontrollü kafes aralıklarına sahip, tek tabakalı temassız koloidal kristal filmlerin üretimi için nano partikül dizilimleri ve onların transfer prosedürlerinin şematik gösterimi.

Laboratuvar ortam koşulları altında esnek PÜ monomeri fotopolimerize edilerek levha yüzeyinden soyuldu. Oluşan PÜ film ile sadece kristal yapıdan silika diziliminin ilk tabakası çıkarılır ve küreler altındaki gövdeler (ETPTA polimer sap) hala cam yüzeyi üzerindeydi. PÜ filmi içerisinde gömülü silika parçacıklarının kısmen açığa çıkarılması için, kısa süreli kısmi oksijen plazma dağlama işlemi gerçekleştirildi. PÜ filmi üzerindeki tek tabakalı koloidal dizi daha sonra aralarında ince bir yapışkan katman (örneğin döner kaplı poliüretan ve epoksi yapıştırıcı) kullanılarak çok çeşitli yüzeylere (örneğin plastik, silikon, ZnO veya metaller) aktarılabilmektedir. PÜ destek filmi transfer edilen silika kolloidlerin tek tabakasını tamamen serbest bırakılması istenirse, oksijen plazmasına en az 2 dakika maruz bırakılmıştır.

Şekil 2A ve 2B, 90 s lik oksijen plazma aşındırma işleminden sonra bir döner kaplı tek tabakalı koloidal kristalin transferi öncesi üstten görünüşü ve yandan kesit SEM görüntüleri verilmiştir. Geniş bir alanı kaplayan (~ 16 cm) altıgen dizimli temas halinde olmayan silis kürelerinin kristal düzeninin yapısı bu görüntülerden açıkça anlaşılabilir. ETPTA polimeri, oksijen plazma dağlama koşullarının (örn., aşındırma gücü ve süresi) (Choi *et al.*, 2004; Jang *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2010; Wu *et al.*, 2012)

ayarlanmasıyla boyutları kolayca kontrol edilebilecek olan saplı veya sapsız kısımları, eğimli ve enine kesit görüntülerde kolayca seçilebilmektedir.

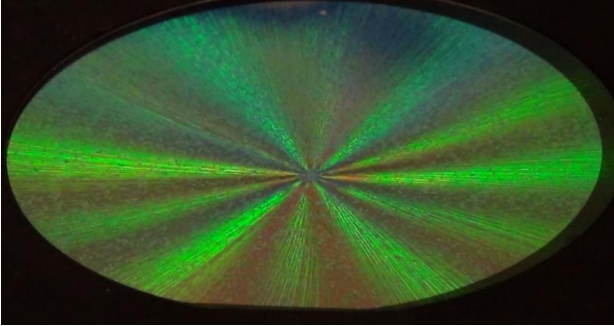


**Şekil 2.** Üstteki ETPTA polimerinin; 40 sccm, 90 s oksijen plazma aşındırması sonrası oluşan periyodik mantar görümlü 300 nm çaplı koloidal nano partikül dizilerinin (polimer film tabakanın ilk transferi öncesi) silika küre başlıkları ve ETPTA polimer gövdelerinden oluşan, döner kaplama ile hazırlanan (A) Üstten görünümü (ilave yan görünümü) ve (B) 300 eğimli SEM görüntüleri.

Bu silika kürelerinin altında kalan ETPTA polimer destek gövdeleri, ETPTA polimer matriksi ile levha yüzeyine kimyasal olarak tutturulmuş APTCS astar tabakası arasında oluşturulan kovalent bağlar nedeniyle silikon levha üzerine kuvvetlice tutturulur. Buna karşılık, silis küreleri ve ETPTA gövdeleri arasındaki bağlanma zayıftır, koloidal parçacıkların alttan saplardan etkili bir şekilde ayrılmasını kolaylaştırır. İnce bir PÜ katmanı daha sonra tek katmanlı, temassız koloidal kristal üzerine dökülür. Silika küreler ve PÜ makromolekülleri üzerindeki hidroksil grupları arasında asit-baz reaksiyonları yoluyla kovalent bağların oluşumu foto polimerizasyonu başlatacak bir UV lambasıyla desteklenir.

Şekil 3 (90 s lik oksijen plazma aşındırması sonrası); 300 nm silika kürelerden oluşan döner kaplamayla oluşturulan tek katmanlı bir koloidal kristalin 16 cm çapında bir ETPTA -silika kolloidal matriks filminin yüzey fotoğrafı gösterilmiştir. Beyaz ışık dalga boyu altında, bu döner kaplı silika koloidal kristal yüzeyi üzerinde karşılaşılan neredeyse karakteristik altı kollu Bragg kırınım deseniyle aynı olan renkli kırınım ortaya çıkmaktadır (Holtz and Asher, 1997; Imura *et al.*, 2009; Toma *et al.*, 2012; Gözübenli *et al.*, 2018). Bu Bragg kırınım deseni; kaplama sırasında 3000 rpm hızı geçildiğinde açığa çıkmakta olup, kaplama tamamladıktan sonra ETPTA içerisindeki koloidal matriksin düşük seviyeli enerji yönelimi nedeniyle, 15 saniye sonra kaybolmaktadır. Bu sürede foto

polimerizasyon işlemine tabi tutulması gerekmekte olup, aksi takdirde heksagonal kristal yapı kaybolmaktadır. Transfer işleminde kullanılan PÜ filmdeki silika kürelerinin altıgen dizilimide film transferi sonrasında korunmaktadır.



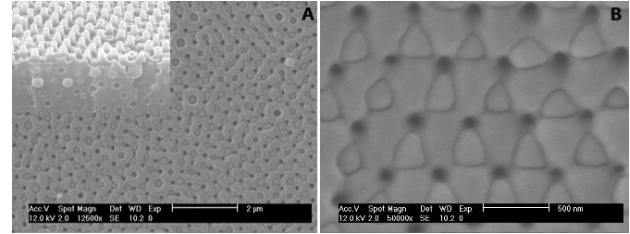
**Şekil 3.** Beyaz ışık altında aydınlatılmış 300 nm silika dizilimli 16 cm çapında bir ETPTA kompozit filmin 90 s lik 100 W gücündeki oksijen iyon aşındırma süreci sonrası fotoğrafı.

Şekil 1, 2 ve 4'ten görüleceği üzere gösterilen üst tabakadaki koloidal partikülleri transfer etmek için hazırlanmış olan kompozit film poliüretan – silika kürelerini içerir. Poliüretan film içerisine gömülü kürelerin etrafında bulunan üçlü delikler oksijen aşındırmasında oluşan küreciklerin altında kalan ETPTA polimerinin arta kalan kök saplarının kalıp boşluklarıdır.

Şekil 4A ve 4B'de plazmayla aşındırılmış silikon levha üzerindeki koloidallerin PÜ polimer filme transferi sonrası PÜ filmin üstten ve yakın ayrıntılı SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerden, silika parçacıklarının PÜ filmine düzgün bir şekilde gömüldüğü ve orijinal tek tabakalı koloidal kristalin temassız yapısının iyi bir şekilde korunduğu açıktır. ETPTA polimerinin sap kısımlarının kalıp olarak periyodik nano delikler oluşturduğu PÜ yüzeyinde açıkça görülmektedir. Kapsamlı SEM görüntü karakterizasyonu, silikon ve cam levha üzerindeki hemen hemen tüm partiküllerin PÜ filme aktarılabilirliğini gösterirken, ETPTA polimer saplar, Şekil 4A (ilave görüntü) ve Şekil 5'deki üstten ve yandan eğimli SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere cam levha üzerinde kaldığını gösterir.

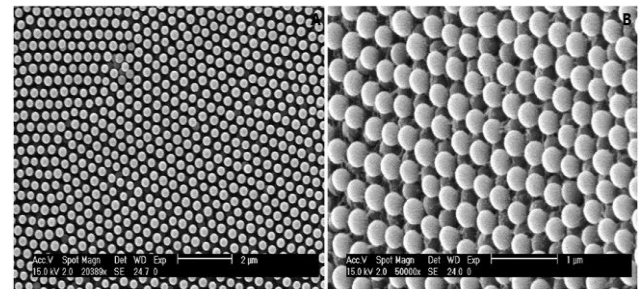
Silika kürelerini saran üst PÜ katmanını uzaklaştırmak için kısa bir oksijen plazma dağlama işlemi gerçekleştirilir. Elde edilen film numunesi bir

fırına koyularak çeşitli süreler boyunca 35C<sup>0</sup>'de kurumaya bırakılır. PÜ makromoleküler ağında sıkışmış suyun buharlaşmasından dolayı, film düzgün bir şekilde büzülür, bağlı olmayan temassız koloidal kristallerin kafes aralığının kontrol edilebilmesini sağlar.



**Şekil 4.** PÜ-silika kürelerinin (A) üstten ve (B) yakınlaştırılmış detaylı SEM görüntüleri. (A) da verilen ilave görüntü transfer sonrası cam levha üzerinde geride kalmış ETPTA (Silika partikülleri altta ve onların üstünde ETPTA sap kolonlar) koloidal matrisi filmi gösterilmiştir.

Transfer sırasında ve sonrasında transfer filmi üzerindeki orijinal altı kollu Bragg kırınım modeli korunur (bkz. Şekil 3) ve ısı işlem görmüş olsa dahi numune yapısında bir değişiklik söz konusu olmayıp, transfer sonrası aynı bakış açısında daha mavimsi / morumsu hale gelir. Esnek PÜ destek filmi üzerinde olduğu gibi, büzölmüş koloidal mono tabaka daha sonra aralarında ince bir UV ve ısı işlem yapılabilen yapışkan tabaka (örneğin PVA polivinil alkol) kullanılarak çok çeşitli alt tabakalara aktarılabilir. PÜ destek filmi nihayet transfer sonrası plazma veya kalsinasyon yapılarak tamamen uzaklaştırılabilir.

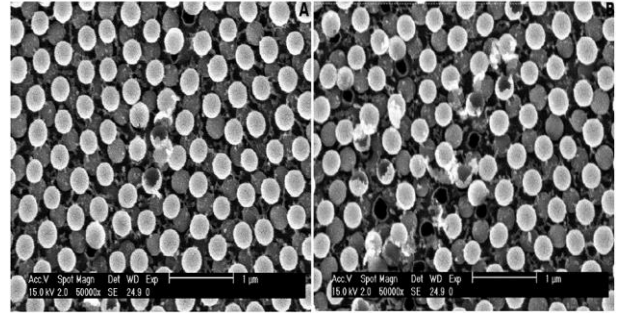


**Şekil 5.** PÜ polimer yapının, ikinci oksijen iyon aşındırma işlemiyle uzaklaştırılması sonucu cam levha üzerindeki koloidal dizilimlerin (A) üst- ve (B) 300 eğimli yandan SEM görüntüleri.

Şekil 6A ve 6B, aynı silika-PÜ kompozit filminin oda sıcaklığında hazırlanan 300 nm silika kürelerinden oluşan arka arkaya 4. kez transfer edilmiş tek katmanlı koloidal kristalin SEM görüntüleri verilmiştir. Tüm parçacık transfer işlemleri boyunca

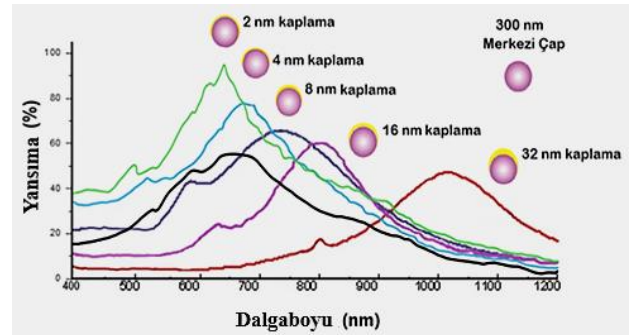
orijinal koloidal kristalin yüksek kristal kalitesinin korunması tüm numuneler için belirgindir. Temas halinde olmayan koloidal dizilerin kafes boşluklarının da altın metali ile kaplanması SEM görüntülerinde açıkça görülebilir. Bu görüntülerdeki partiküller üzerindeki kaplamaların (kabukların) yüzeyde kazıma yapıldığında partiküllerden kolayca ayrılabilirdiği ve tek tabakalı partiküllerin diziden koparılabilirdiği açıktır (bknz. Şekil 6A ve 6B).

Yukarıda, basit koloidal transfer teknolojisini, transfer edilebilen tek tabakalı, temassız koloidal kristallerin kafes aralıklarının korunabildiğini gösterdik. Bu teknolojinin bir diğer önemli avantajı, bu tek tabakalı temassız koloidal partiküllerin çok çeşitli önemli yüzeylere monte edilebilme kabiliyetidir. Önceki çalışmalarımızda gösterildiği gibi, yüksek kaliteli tek katmanlı koloidal kristaller, silika-ETPTA koloidal süspansiyonları arasındaki yüzeye özgü etkileşimler nedeniyle, geleneksel döner kaplama yaklaşımı ile ancak sınırlı sayıda alt destekleyici tabaka yüzeyler (örneğin silikon ve cam) üzerine monte edilebilir (Jiang *et al.*, 1999; Jiang, 2006). Buna karşılık, bu yeni koloidal transfer teknolojisi, üst tabakanın PÜ 'nın plazma ile uzaklaştırılmasını sağlayabilmesi koşuluyla, hemen hemen her türlü alt tabaka üzerinde yüksek kaliteli koloidal tekli ve çoklu tabakaları mümkün kılmaktadır. Fonksiyonel tanı ve algılama spektrumlarında bu çok yönlülük; periyodik nano yapılarında oldukça talep gören özelliklerdendir. Örnek olarak; burada periyodik altın nano kaplamaların yüzey plazmonik rezonans (SPR) ve hassasiyeti artırılmış Raman saçılımlı (SERS) sensör yüzeyleri olarak uygulamaları, aktarılabilen koloidal dizilerin yapısal şablonlar olarak kalıplanabildiği gösterilmiştir. Altının hidrofobik özelliği nedeniyle, standart film kaplama teknolojisi ile altın filmlerde sadece düzensiz tek tabakalı koloidal diziler yapılabilir (Kim *et al.*, 2011).



Şekil 6. (A) Üstten altın kaplanmış nano küreler ve (B) altın kaplanmış nano küre dizisinin bir keskin neşter ucuyla kazınarak kürelerin yandan ve üstten detaylı SEM görüntüleri.

Temassız koloidal tek tabakaları altınla kaplamak için, ilk önce transfer edilen PÜ koloidal film matriksi üzerine kısa süreliğine (en fazla 60 s kadar) bir oksijen plazması uygulanır. PÜ içine gömülü silika küreler (bakınız Şekil 5) bu sayede açığa çıkarılır ve daha sonra poliüretan kaplanarak istenilen yapışkan özellikteki tabakaya aktarılır. Aktarılan silika parçacıkları daha sonra altındaki poliüretan film ile, periyodik nano dizileri biçimlendirmede metalizasyon veya bir oksijen plazma yardımıyla aşındırma maskeleri elde edilebilmektedir. Şekiller 4, 5 ve 6'nın A ve B görüntülerinden de anlaşılacağı üzere; üst tabakadaki silika küreler ve alt poliüretan filmle oluşturulabilen teknoloji potansiyeli yüksek; şablon nano yapıların üstten ve yandan SEM görüntüleriyle, bu ortaya konmuştur.

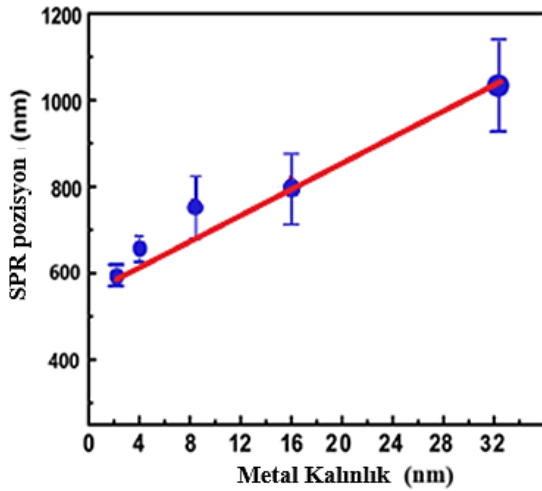


Şekil 7. Çekirdek / kabuk oranının bir fonksiyonu olarak silika çekirdekli-altın nano kabukların optik rezonansları (yansıma yüzdeleri olarak) verilmiştir. Altın kontrol numunesi (siyah orta çizgi) ve birde şablonlanmış altın kaplanmış nano küre dizisi üzerine adsorbe edilmiş benzotiyol moleküllerinin SPR spektrumları. Spektrumlar, 3 saniyelik bir entegrasyon süresi ile 48 mW'da bir 785 nm diyot lazer kullanılarak alınır. İlgili spektrum tepeleri, yukarıda gösterilen nano parçacıklara karşılık gelir.



Nihayet periyodik altın nano kabuklar, silika ve poliüretan içinde altıgen düzenlenmiş yapının altın katmanla kaplanabilmesi için bir oksijen RİA işlemi gerçekleştirildikten sonra silika ve polimer şablonlarının azot gazında kurulanması ve partikül transferi sonrasında ikinci oksijen plazma aşındırmaya maruz bırakılmalıdır. İkinci plazma (oksijen) aşındırmada; 5.33 Pa oksijen basıncında, 40 sccm akış hızı, 90 s, 100 W'lık koşullarda uygulanmaktadır.

Şekil 6 B deki SEM görüntüsünden, yandan, şablonlanmış altın nanokabukların, kenarları boyunca yeniden biriktirilmesinin neden olduğu çıkıntılı kenarlara sahip olduğu açıktır bu nedenle de yukarıda detayları verilen klor RİA aşındırma koşulları uygulanarak fazladan altın kaplamaların tercihli olarak uzaklaştırılabilmesi sağlanmaktadır.



Şekil 8. Önceki şekilde verilen yansıma değerlerinin fonksiyonu olarak altın yüzey kalınlıklarının SPR maksimum pozisyonları.

Poliüretan filmin üst koloidal dizilim gösteren yapıların adhezyon etkileşimi oksijen plazma koşulları ile tamamen giderilmektedir. SEM görüntüsündeki kalıplanmış altın nanokabuklar ve cam yüzey arasındaki poliüretan film kontrastın, altın metal kaplamalı koloidal partiküller ve camın farklı elektron yoğunluklarından kaynaklandığı söylenebilir.

Benzentiylol molekülünün kullanım nedeni, altın metal yüzeylere olan mükemmel donör ligand özelliği taşıması ve geniş Raman saçılım kesiti sunması nedeniyle bir plazmonik kesit üzerinde modüle edilebilmektedir. Geliştirdiğimiz altın nanokabukların SPR ve SERS 'e dayalı biyosinyallerin geliştirilmesinde model (bağlayıcı ajan) molekül olarak değerlendirilebilmekteyiz (Yang *et al.*, 2013). Bir diğer önemli özellik ise benzentiylol moleküllerin biyolojik mekanizmalarda önemli makro moleküllere ve anahtar-kilit rolü üstlenen aptamere karşı spesifik bağlayıcı özellikleri taşımasıdır. Şekil 7, düz altın kontrol film yüzeyini (siyah eğri) içeren periyodik altın nanokabuk dizilerinin SPR spektrumları (yeşilden kırmızıya olan eğriler) karşılaştırılmaktadır. Kontrol amaçlı kullanılan altın yüzey, net bir SPR tepe sinyali göstermemiştir. Fakat periyodik altın nanokabuk dizileri, yapılandırılmış (Şablonlar) Au yüzeylerinde adsorbe edilmiş benzentiylol molekülleri için literatürdeki değerlerle ve göreceli genlikle eşleşen belirgin SERS pikleri göstermiştir (Yang *et al.*, 2013); (Lee *et al.*, 2010)

SERS arttırma faktörü G, literatürde tarif edilen metot kullanılarak hesaplanabilir (Yang *et al.*, 2013; Srivastava and Gupta, 2011). Saf bir benzentiylol çözeltisinden (I kütle- absorbans birim) ve altın nanokabuk dizisinden (I yüzey-absorbans birim) elde edilen çeşitli titreşimsel tepeler için Raman saçılma yoğunluğunun (taban çizgisi düzeltilmesinden sonra) karşılaştırılmasıyla hesaplanabilir (Yang *et al.*, 2013). Ancak, çok keskin uçlara sahip nanoyapılar, kesin sinyaller sağlayabildiği için SERS sinyallerindeki artışlar biyomoleküllerin kantitatif tayininde gerçek bir sonuç vermeyebilir. Bunu, daha da basitleştirmek için Şekil 8'deki SPR maksimum pozisyonları tercih edilebilir. Kabuk kalınlığının arttırılması, dizilerdeki bitişik nano üniteler arasındaki boşluğun azalmasına karşılık gelir. Bitişik Au kabuklarının elektromanyetik plazmonik kuplajını indükleyen boşluk azalır. Böyle bir yakınlaşma etkisi nano boşluk bölgelerinde elektromanyetik alanları artırabilir (Chung *et al.*, 2006; Breault-Turcot and Masson, 2012). Genellikle, SPR tepe noktaları, aşağıdaki denkleme göre bitişik nano üniteler üzerindeki metal kaplama azaldığında

kırmızıya kayacaktır (Homola, 2006; Srivastava and Gupta, 2011).

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = a e^{-d/bD} \quad (1)$$

Eşitlik (1) de  $\Delta\lambda$ ; kırmızıya kayma değeri,  $\lambda_0$ ; elektromanyetik SPR dalga boyu, a, b sıfır dan büyük sabitler, D; parçacık boyutu olup, d; kaplama kalınlığı olarak uygulanır. Bu denklemden kırmızıya kayma değeri  $\Delta\lambda$ , d; kaplama kalınlığının azalışıyla ters orantılı olarak artacaktır. Buda Şekil 8 de verilen

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Sonuç olarak, potansiyeli yüksek, teknolojik açıdan önemli yüzeylerde kullanılabilecek tek tabakalı, temassız koloidal kristallerin genişletilebilir levha ölçekli üretimlerini sağlayan yeni bir koloidal transfer teknolojisi geliştirdik. Elde edilen koloidal dizilerin tabaka ve kafes aralıkları, kullanılmakta olan transfer ajanı PÜ filmlerinin büzülme oranları veya kaplama kalınlıkları kontrol edilerek kolayca ayarlanabilir. Aktarılmış tek tabakalı, temassız koloidal kristal, hassas SERS ve SPR yüzeyleri olarak altın nano kabukların periyodik dizilerinin üretilmesinde yapısal altın kalıp (şablonlar) olarak kullanılmıştır. Geleneksel koloidal kendinden montajlı yaklaşımlarla karşılaştırıldığında, bu yeni aşağıdan yukarıya (Bottom-up) teknolojisi, endüstriyel ölçekte üretim ve koloidal litografiye dayalı pratik taşınabilir sensör cihazların entegrasyonu için umut verici, ölçeklenebilir boyutlu standart mikrofabrikasyon ile uyumludur.

#### Teşekkür

Bu proje, Harran Üniversitesi, HÜBAP tarafından, 18206 nolu proje ile desteklenmiştir. Ayrıca makalede destek veren Harran Üniversitesi Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Biyoteknoloji A.B.D. mensuplarına teşekkür ederim.

#### 5. Kaynaklar

Agarwal, S.; Ray, B.; Mehrotra, R., 2015. SERS as an advanced tool for investigating chloroethyl nitrosourea derivatives complexation with DNA. *International Journal of Biological Macromolecules*, **81**, 891-897.

kayma değerleri ile olan ilişkiyi doğrulamaktadır. Altınla kaplı plazmonik yüzeylerin bilinen dalga boylarındaki bu artışı ve ona karşılık gelen optik yoğunluk veya yansıma değerlerinden, moleküler düzeyde, yüzeye tutunmuş biyomoleküllerin kantitatif değerleri hakkında ip uçları sağlamaktadır. Böylelikle, kırmızıya kayma değerlerindeki SPR tepe noktalarından metal kaplama üzerindeki adsorplanmış moleküllerin konsantrasyonu hesaplanabilir ve elde edilen sinyallerden bu moleküllerin nitel tayinleri gerçekleştirilebilir.

Amiri, A.; Shanbedi, M.; Ahmadi, G.; Eshghi, H.; Chew, B. T.; Kazi, S. N., 2015. Microwave-assisted direct coupling of graphene nanoplatelets with poly ethylene glycol and 4-phenylazophenol molecules for preparing stable-colloidal system. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, **487**, 131-141.

Askar, K.; Phillips, B. M.; Fang, Y.; Choi, B.; Gozubenli, N.; Jiang, P.; Jiang, B., 2013. Self-assembled self-cleaning broadband anti-reflection coatings. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, **439**, 84-100.

Bardosova, M.; Pemble, M. E.; Povey, I. M.; Tredgold, R. H., 2010. The Langmuir-Blodgett Approach to Making Colloidal Photonic Crystals from Silica Spheres. *Advanced Materials*, **22**, 3104-3124.

Bartlett, A. P.; Pichumani, M.; Giuliani, M.; Gonzalez-Vinas, W.; Yethiraj, A., 2012. Modified Spin-coating Technique to Achieve Directional Colloidal Crystallization. *Langmuir*, **28**, 3067-3070.

Bowden, N.; Choi, I. S.; Grzybowski, B. A.; Whitesides, G. M., 1999. Mesoscale self-assembly of hexagonal plates using lateral capillary forces: Synthesis using the "capillary bond". *Journal of the American Chemical Society*, **121**, 5373-5391.

Breault-Turcot, J.; Masson, J.-F. , 2012. Nanostructured substrates for portable and miniature SPR biosensors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **403**, 1477-1484.

Burrs, S. L.; Vanegas, D. C.; Bhargava, M.; Mechulan, N.; Hendershot, P.; Yamaguchi, H.; Gomes, C.; McLamore, E. S., 2015. A comparative study of graphene-hydrogel hybrid bionanocomposites for biosensing. *Analyst*, **140**, 1466-1476.

Cabrera, E. J.; Jaller, L. M.; Amade, R.; Portal, S. M.; Pascual, E.; Bertran, E., 2013. Photonic Characteristics of Langmuir-Blodgett Self-Assembled Monolayers of

- Colloidal Silica Particles. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, **5**, 41-45.
- Choi, D. G.; Yu, H. K.; Jang, S. G.; Yang, S. M., 2004. Colloidal lithographic nanopatterning via reactive ion etching. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 7019-7025.
- Chung, J. W.; Bernhardt, R.; Pyun, J. C., 2006. Sequential analysis of multiple analytes using a surface plasmon resonance (SPR) biosensor. *Journal of Immunological Methods*, **311**, 178-188.
- Dahoumane, S. A.; Wijesekera, K.; Filipe, C. D. M.; Brennan, J. D., 2014. Stoichiometrically controlled production of bimetallic Gold-Silver alloy colloids using micro-alga cultures. *Journal of Colloid and Interface Science*, **416**, 67-72.
- Fenollosa, R.; Meseguer, F., 2003. Non-close-packed artificial opals. *Advanced Materials*, **15**, 1282.
- Gozubenli, N.; Yasun, E.; Boskic, L., 2018. Fabrication of nanoporous film by transfer of colloidal particles and application to biomacromolecules. *Applied Nanoscience*, **8**, 739-750.
- Grzybowski, B. A.; Stone, H. A.; Whitesides, G. M., 2000. Dynamic self-assembly of magnetized, millimetre-sized objects rotating at a liquid-air interface. *Nature*, **405**, 1033-1036.
- Holtz, J. H.; Asher, S. A., 1997. Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing materials. *Nature*, **389**, 829-832.
- Homola, J., 2006. Surface plasmon resonance (SPR) biosensors and their applications in food safety and security. *Frontiers in Planar Lightwave Circuit Technology Design, Simulation, and Fabrication*, **216**, 101-118.
- Hou, Y. H.; Han, X. Y.; Chen, J.; Li, Z. L.; Chen, X. C.; Gai, L. G., 2013. Isolation of PCR-ready genomic DNA from *Aspergillus niger* cells with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> microspheres. *Separation and Purification Technology*, **116**, 101-106.
- Hur, J.; Won, Y.-Y., 2008. Fabrication of high-quality non-close-packed 2D colloid crystals by template-guided Langmuir-Blodgett particle deposition. *Soft Matter*, **4**, 1261-1269.
- Imura, Y.; Nakazawa, H.; Matsushita, E.; Morita, C.; Kondo, T.; Kawai, T., 2009. Characterization of colloidal crystal film of polystyrene particles at the air-suspension interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, **336**, 607-611.
- Jain, S.; Cwang, C.; Adeyeye, A. O., 2008. Magnetoresistance behavior of ferromagnetic nanorings in a ring-wire hybrid configuration. *Nanotechnology*, **19**.
- Jang, S. G.; Choi, D.-G.; Heo, C.-J.; Lee, S. Y.; Yang, S.-M., 2008. Nanoscopic Ordered Voids and Metal Caps by Controlled Trapping of Colloidal Particles at Polymeric Film Surfaces. *Advanced Materials*, **20**, 4862.
- Jiang, H.; Yu, K.; Wang, Y., 2007. Antireflective structures via spin casting of polymer latex. *Optics Letters*, **32**, 575-577.
- Jiang, P., 2006. Large-Scale Fabrication of Periodic Nanostructured Materials by Using Hexagonal Non-Close-Packed Colloidal Crystals as Templates. *Langmuir*, **22**, 3955-3958.
- Jiang, P.; Bertone, J. F.; Hwang, K. S.; Colvin, V. L., 1999. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness. *Chemistry of Materials*, **11**, 2132-2140.
- Jiang, P.; Mcfarland, M. J., 2004. Large-Scale Fabrication of Wafer-Size Colloidal Crystals, Macroporous Polymers and Nanocomposites by Spin-Coating. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 13778-13786.
- Kim, J. J.; Li, Y.; Lee, E. J.; Cho, S. O., 2011. Fabrication of Size-Controllable Hexagonal Non-Close-Packed Colloidal Crystals and Binary Colloidal Crystals by Pyrolysis Combined with Plasma-Electron Coirradiation of Polystyrene Colloidal Monolayer. *Langmuir*, **27**, 2334-2339.
- Kim, S.-H.; Lim, J.-M.; Lee, S.-K.; Heo, C.-J.; Yang, S.-M., 2010. Biofunctional colloids and their assemblies. *Soft Matter*, **6**, 1092-1110.
- Lee, C. K.; Tseng, H. Y.; Lee, C. Y.; Wu, S. Y.; Chi, T. T.; Yang, K. M.; Chou, H. Y. E.; Tsai, M. T.; Wang, J. Y.; Kiang, Y. W.; Chiang, C. P.; Yang, C. C., 2010. Characterizing the localized surface plasmon resonance behaviors of Au nanorings and tracking their diffusion in bio-tissue with optical coherence tomography. *Biomedical Optics Express*, **1**, 1060-1074.
- Li, N.; Schwartz, M.; Ionescu-Zanetti, C., 2009. PDMS Compound Adsorption in Context. *Journal of Biomolecular Screening*, **14**, 194-202.
- Li, X.; Wang, T.; Zhang, J.; Yan, X.; Zhang, X.; Zhu, D.; Li, W.; Zhang, X.; Yang, B., 2010. Modulating Two-Dimensional Non-Close-Packed Colloidal Crystal Arrays by Deformable Soft Lithography. *Langmuir*, **26**, 2930-2936.

- Liu, X.; Choi, B.; Gozubenli, N.; Jiang, P., 2013. Periodic arrays of metal nanorings and nanocrescents fabricated by a scalable colloidal templating approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, **409**, 52-58.
- Malet, F.; Pi, M.; Barranco, M.; Lipparini, E.; Serra, L., 2006. Optical response of two-dimensional few-electron concentric double quantum rings: A local-spin-density-functional theory study. *Physical Review B*, **74**.
- Middleman, S., 1987. The effect of induced air -flow on the spin coating of viscous liquids: *Journal of Applied Physics*. **62**.
- Ren, Y.; Adeyeye, A. O., 2009. Magnetic spin states and vortex stability control in elongated Ni(80)Fe(20) nanorings. *Journal of Applied Physics*, **105**.
- Srivastava, S. K.; Gupta, B. D., 2011. A Multitapered Fiber-Optic SPR Sensor With Enhanced Sensitivity. *Ieee Photonics Technology Letters*, **23**, 923-925.
- Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E., 1968. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, **26**, 62-69.
- Tao, A.; Kim, F.; Hess, C.; Goldberger, J.; He, R. R.; Sun, Y. G.; Xia, Y. N.; Yang, P. D., 2003. Langmuir-Blodgett silver nanowire monolayers for molecular sensing using surface-enhanced Raman spectroscopy. *Nano Letters*, **3**, 1229-1233.
- Toma, M.; Knoll, W.; Dostalek, J., 2012. Bragg-Scattered Surface Plasmon Microscopy: Theoretical Study. *Plasmonics*, **7**, 293-299.
- Wu, H.-C.; Chien, H.-H.; Ma, K.-J.; Bao, M.-D.; Ho, Y.-H., 2012. Fabrication of Cr nanoring arrays by nanosphere lithography for light extraction. *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, **6**, 1019-1025.
- Yang, H.; Gozubenli, N.; Fang, Y.; Jiang, P., 2013. Generalized Fabrication of Monolayer Nonclose-Packed Colloidal Crystals with Tunable Lattice Spacing. *Langmuir*, **29**, 7674-7681.
- Yang, H.; Jiang, P., 2013. Large-Scale Colloidal Self-Assembly by Doctor Blade Coating. *Langmuir*, **26**, 13173-13182.
- Zhang, J.-T.; Wang, L.; Luo, J.; Tikhonov, A.; Kornienko, N.; Asher, S. A., 2011. 2-D Array Photonic Crystal Sensing Motif. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 9152-9155.