

کاربرد نیمه‌هادی‌ها در نانویو حسگرها

میثم کریمی^۱، محمد ربیعی^۱، مسعود بداغی^۲

^۱ دانشگاه امیرکبیر، ^۲ پژوهشگاه مواد و انرژی
msm.karimi@gmail.com

چکیده: با توجه به اهمیت نانویو حسگرها در صنایع و مراکز تحقیقاتی در این مقاله سعی شده است روش‌های عملکرد و تولید نانویو حسگرها مورد بررسی قرار گیرد. به دلیل استفاده گسترده از نانو بیو حسگرهایی که بر اساس آشکارسازی نوری فعالیت می‌کنند کاربرد نیمه‌هادی‌هایی مانند ZnS ، ZnO ، CdS و... و یا ترکیبات دوپ شده آنها با یکدیگر، گسترش روزافزونی پیدا کرده است. سنتز این مواد با روش شیمیایی به دلیل سهولت این فرآیند و هزینه پایین آن از اهمیت خاصی برخوردار بوده و در این مقاله به مثال‌هایی از آن اشاره شده است.

کلمات کلیدی: نیمه‌هادی، بیو حسگر، نانو.

مقدمه

نانو فناوری یک روش مناسب برای ساخت و سرهم بندی ساختارهای کارآمد دارای حداقل یک بعد نانومتری است. چنین مواد و سیستم‌هایی می‌توانند به طور منطقی طراحی شوند که به خاطر اندازه‌شان دارای خصوصیات و رفتارهای زیستی، فیزیکی و شیمیایی بهبود یافته می‌باشند [۱]. نانوساختارهای آشنای امروزی شامل قطعاتی نظیر نانولوله‌های کربنی، پروتئین‌های DNA، ترانزیستورهای تک الکترونی فعال در دمای اتاق و حسگرهای بیولوژیکی هستند. حسگرهای بیولوژیکی از جمله ابزارهای می‌باشند که کاربردهای گسترده‌ای در سنجش‌های بیولوژیکی دارند که معمولاً برای شناسایی پارامتری که در محیط بیولوژیک وجود دارند، اندازه‌گیری غلظت و مواردی از این نوع به کار می‌روند. این حسگرها وابسته به پارامترهای مورد اندازه‌گیری، محیط اندازه‌گیری، دقت اندازه‌گیری و مدت زمان اندازه‌گیری به گونه‌های متفاوتی تقسیم می‌شوند. به هر حال یک سیستم بیولوژیکی میبایستی توانایی داشته باشد که اطلاعات مورد نیاز در رابطه با ساختار مورد نظر، غلظت و تغییرات و... را از طریق ارسال علائمی مثل سیگنال‌های الکتریکی، علائم نوری و غیره را به ما بدهد. [۱] گسیل نانو بلورهای نیمه‌هادی، به ویژه نیمه‌هادی‌های گروه II-VI، در دو قرن گذشته به علت خواص و استعداد کاربردشان بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. خواص نوری نانو بلور می‌تواند به وسیله کنترل دقیق اندازه ذرات، توزیع اندازه ذرات یا به وسیله استفاده از دو پنت (یون‌های با قابلیت گسیل) کنترل شود. نانو بلورهایی که در سیستم‌های بیولوژیکی استفاده می‌شوند باید ویژگی‌هایی داشته باشند که عبارتند از: راندمان گسیل بالا، زیست سازگاری و گروه‌های سطحی ویژه برای اتصال (جفت شدن) با بیوملکول‌ها. [۲]

پدیده لومینسنس: نور حاصل از تبدیل منابع دیگر انرژی که در دماهای پایین می‌تواند اتفاق افتد. در لومینسنس، تعدادی از منابع انرژی یک الکترون را از حالت پایه (انرژی پایین) به حالت برانگیخته (انرژی بالا) می‌فرستند، سپس الکترون انرژی را به شکل فوتون نور از دست می‌دهد و به حالت پایه باز می‌گردد. [۲]

فتولومینسنس^۱ به نشر حاصل از حالت برانگیخته ای اطلاق می‌شود که در اثر جذب انرژی تابشی ایجاد شده است. فتولومینسنس معمولاً به تابش در اثر هر گونه ای از نور الکترومغناطیس گفته می‌شود. در فتولومینسنس نور جذب شده در یک مدت زمان معین، نوری تولید می‌کند که دارای فرکانسی پایین‌تر

1. Photoluminescence



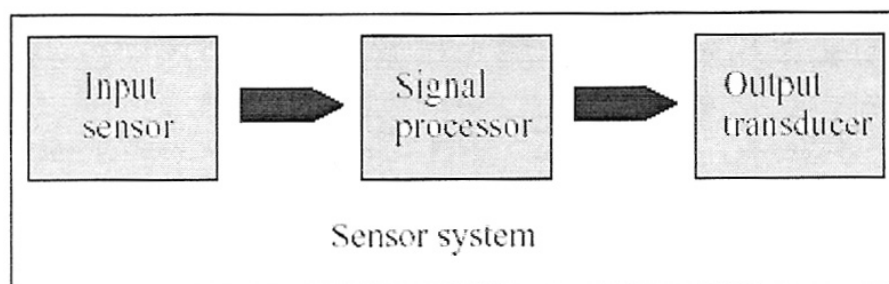
است، اما در موارد دیگر نور تولید شده مستقل از فرکانس نور جذب شده می باشد [۳]. فتولومینسنس را می توان همانند گونه های دیگر لومینسنس بر اساس اختلاف زمانی بین دریافت انرژی و تابش نور به دو دسته تقسیم کرد: فلورسنس^۲ و فسفرسنس^۳. انتشار نور در حین برانگیختگی و تا 10^{-8} ثانیه پس از آنرا فلورسنس می نامند و تابشی را که بیش از 10^{-8} ثانیه به طول انجامد را تابش تأخیری یا فسفرسنس گویند [۳]. فسفرسنس و فلورسنس پدیده هایی هستند که در آنها یک ماده خاص که به طور عام به آنها فسفر گفته می شود پس از قرار گرفتن در مقابل نور مرئی یا غیر مرئی یا حرارت، تحریک شده و این انرژی را در خود ذخیره می کند و سپس آن انرژی را به صورت طیفی از امواج مرئی در طول مدت زمانی منتشر می کند. اگر این به عنوان شباهت دو پدیده باشد، تفاوت آنها در اختلاف زمانی بین دریافت و تابش یا به عبارت دیگر دوام تابش است. در حالت فتولومینسنس، فوتون های کم انرژی عامل تحریک فسفر می باشند. بنابراین می توان گفت فسفرسنس، لومینسنس به تأخیر افتاده^۴ است. وقتی که یک الکترون به یک تراز^۵ انرژی بالاتر پرتاب می شود، ممکن است برای مدتی در یک دام^۶ گرفتار شود. در برخی موارد الکترون ها از دام فرار می کنند و در موارد دیگر، آنها به دام افتاده باقی می مانند تا زمانی که برخی محرک ها آنها را رها کنند [۳]. حسگرهای بیولوژیکی از جمله ابزاری می باشند که کاربردهای گسترده ای در تشخیص های بیولوژیکی دارند که معمولاً برای تعقیب یک فرایند بیولوژیکی یا شناسایی پارامتری که در محیط بیولوژیکی وجود دارد، اندازه گیری غلظت و مواردی از این قبیل به کار برده می شوند [۴]. طبقه بندی حسگرها براساس کاربرد، نشانه ورودی، مکانیزم های تبدیلی، مواد استفاده شده، تکنولوژی تولید، دقت یا محدوده اندازه گیری انجام می شود [۵]. حسگرهای بیولوژیکی از ترکیب حسگرهای موجود (مثل حسگرهای آمپرسنج، پتانسیل سنج، گرمایی، پیزوالکتریکی، آکوستیکی و اپتیکی) و سیستم های بیولوژیکی (مثل آنزیم ها، سلول ها، میکروارگانیسم ها، عوامل ایمنی و ...) به وجود آمدند و به دنبال این تحقیقات نانوبلورهای فسفرسنت جهت کاربرد در حسگرهای بیولوژیکی جهت تشخیص های بیولوژیکی مطرح گردیدند. این حسگرها وابسته به پارامتر مورد اندازه گیری، محیط اندازه گیری، دقت اندازه گیری و مدت زمان اندازه گیری به گونه های متفاوتی تقسیم می شوند. به هر حال یک حسگر بیولوژیکی می بایستی توانایی داشته باشد که اطلاعات مورد نیاز در رابطه با ساختار ماده مورد نظر، غلظت، تغییرات و ... را از طریق ارسال علائمی مثل سیگنال های الکتریکی، علائم نوری و ... به ما بدهد.

تعریف حسگر

حسگر وسیله ای است که یک سیگنال یا یک اثر را دریافت می کند و با یک سیگنال الکتریکی پاسخ می دهد [۵]. طبق این تعریف، حسگر را می توان به عنوان یک تبدیل کننده در نظر گرفت زیرا سیستمی است که یک مقدار فیزیکی را به نوعی دیگر که تابعی از مقدار اولی است، تبدیل می کند، این تعریف محدود کننده است زیرا یک مبدل وسیله ای کمی است در حالیکه حسگر ظرفیت های خیلی بیشتری دارد. حسگر در ابتدا، محیط را به روش خاص شناسایی کرده و آن را به یک خاصیت قابل اندازه گیری ترجمه می کند که بعداً توسط مبدل به یک سیگنال الکتریکی تبدیل می شود [۴]. هر چند یک حسگر ممکن است خیلی پیچیده باشد ولی دارای سه قسمت اساسی است، همانطور که در شکل ۱-۳ ملاحظه می شود، قسمت اول ورودی، قسمت دوم اصلاح کننده یا عمل کننده سیگنال و قسمت سوم خروجی می باشد. در بخش ورودی حسگر مشخصه ای از محیط اطراف خود را به صورت مکانیکی، گرمایی، الکتریکی، مغناطیسی، نوری، تابشی و

2. Flurescence
3. Phosphorescence
4. Afterglow
5. State
6. Trap

شیمیایی دریافت می‌کند. در قسمت دوم سیگنال ورودی تقویت می‌شود و یا تبدیل به مقادیر عددی و ... می‌شود و در بخش سوم که اصطلاحاً خروجی حسگر نامیده می‌شود سیگنال‌ها به علائم قابل شناسایی تبدیل می‌شوند [۴ و ۵].



شکل ۱- ساختار شماتیکی یک حسگر [۵].

در یک حسگر بیولوژیکی دو بخش مهم وجود دارد که عبارت است از: الف) گیرنده زیستی و ب) مبدل. گیرنده‌های زیستی معمولاً آنزیم‌ها، آنتی‌بادی‌ها، میکروارگانیسم‌ها و سلول‌ها می‌باشند و مبدل‌ها، وابسته به روش و کمیت مورد اندازه‌گیری (مواد الکترواکتیو، تغییرات pH، گرما، نور، تغییرات جرم و ...) از روش‌های متفاوت استفاده می‌شود. بنابراین، نانوبلورهای فسفرسنت به روش نوری کار می‌کنند که در روی سطح آنها می‌بایستی یک گیرنده مناسب (گروه‌های فعال) جهت جذب پارامتر بیولوژیکی مورد نظر قرار گیرد که ایجاد این کمپلکس روی خصوصیات نوری ماده مورد نظر تاثیر می‌گذارد و از تغییرات ایجاد شده می‌توان به نوع ماده و میزان آن پی برد [۶].

انواع حسگرها

تقسیم‌بندی حسگرها بر اساس نوع علائم ورودی

حسگرها بر اساس نوع انرژی ورودی به ۷ قسمت تقسیم می‌شوند که بر اساس جدول ۱ عبارتند از: حسگرهای مکانیکی، حسگرهای حرارتی، حسگرهای الکتریکی، حسگرهای مغناطیسی، حسگرهای نوری، حسگرهای تابشی و حسگرهای شیمیایی.

جدول ۱- طبقه‌بندی حسگرها بر اساس نوع علائم ورودی [۵].

حسگرهای مکانیکی	ممکن است برای اندازه‌گیری طول، سیلان، نیرو، فشار، طول موج آکوستیک، شتاب و ... بکار روند.
حسگرهای گرمایی	از این حسگرها جهت اندازه‌گیری دما، گرمای ویژه، جریان گرما، آنتروپی و ... استفاده می‌شود.
حسگرهای الکتریکی	از این حسگرها به عنوان مثال جهت اندازه‌گیری بار، جریان، ولتاژ، مقاومت، ظرفیت و ... استفاده می‌شود.
حسگرهای مغناطیسی	جهت اندازه‌گیری شدت میدان مغناطیسی، دانسیته، دانسیته جریان مغناطیسی، نفوذ پذیری مغناطیسی و ... از این نوع حسگرها استفاده می‌شود.
حسگرهای نوری	که بعضی مواقع به نام حسگرهای تابشی شناخته می‌شوند، برای اندازه‌گیری خواص نور مثل شدت، فاز، طول موج یا قطبش و یا برای اندازه‌گیری خواص اپتیکی یک ماده مثل گسیل یا قابلیت انعکاس، زمانی که طول موج تابش الکترومغناطیسی در محدوده طول موجهای بیشتر و یا کمتر از مقادیر طول موج مرئی می‌باشد به کار می‌رود که در این صورت در گروه حسگرهای تابشی قرار می‌گیرد.
حسگرهای شیمیایی	برای اندازه‌گیری خواص شیمیایی ماده مثل ترکیب مخلوط، غلظت مواد، pH، سرعت واکنش‌های شیمیایی و ... از این حسگرها استفاده می‌شود.

تقسیم‌بندی حسگرها بر اساس نوع مبدل

حسگرها بر اساس نوع مبدل به چند دسته تقسیم می‌شوند که عبارتند از: حسگرهای الکتروشیمیایی، حسگرهای نوری، حسگرهای حرارتی و حسگرهای پیزوالکتریک.

آشکار سازی الکتروشیمیایی

آشکار سازی الکتروشیمیایی از طریق روش‌های پتانسیومتری و آمپرومتری انجام می‌شود که به بررسی هر کدام می‌پردازیم.

الف) روش‌های پتانسیومتری

روش پتانسیومتری، اختلاف پتانسیل بین دو الکترود غوطه‌ور در محلول را می‌سنجد. یکی از الکترودها برای بررسی محلول و دیگری به عنوان الکترود مرجع می‌باشد. الکترود مرجع یک پتانسیل ثابت و قابل تجدید شونده دارد که مستقل از محیط آن است. پتانسیل الکترود پروب^۷ پتانسیل سطوح تماس بین فازهای جامد و مایع است که واکنش‌های اکسیداسیون و احیا اتفاق می‌افتند [۴ و ۷].

ب) روش‌های آمپرومتری

آمپرسنجی عبارت است از تعیین شدت جریان عبور کرده از یک سلول الکتروشیمیایی تحت یک پتانسیل اعمال شده. این شدت تابعی از غلظت گونه‌های فعال الکتروشیمیایی در نمونه می‌باشد. اکسیداسیون یا احیا، یک گونه، معمولاً توسط یک الکترود کار نشان داده شده و الکترود دوم به عنوان مرجع عمل می‌کند. در طول الکترولیز، الکترود کار بسته به طبیعت جسم در حال تجزیه می‌تواند به عنوان یک آند یا کاتد عمل کند. استفاده از ساختارهای نیمه‌هادی مثل ترانزیستورهای اثر میدان حساس به یون^۸ نتایج روش‌های الکتروشیمیایی را می‌توان مورد استفاده قرار داد و مشکل امپدانس قوی ایجاد شده مبدل‌های پتانسیومتری را حل کرد. می‌توان pH و غلظت یون‌ها یا هر ترکیب گازی را با سنجش جریان مصرفی در حضور یک الکترود مرجع، تعیین کرد. در اینجا سیستم بیولوژیکی روی یک لایه اکسید تثبیت شده است که جزء حساس ترانزیستور را تشکیل می‌دهد [۴].

آشکار سازی گرمایی

یک حسگر بیولوژیکی می‌تواند از آشکار سازی گرمایی اختلاف آنتالپی‌های واکنش استفاده نماید. روش‌های زیادی برای تعیین دما وجود دارند (اپتیکی، مکانیکی یا الکتریکی). روش‌های الکتریکی برای ساخت حسگرهای بیولوژیکی گرمایی مفیدتر هستند زیرا سیگنال الکتریکی در اثر تغییرات دما را می‌توان مستقیماً به دست آورد. ترموکوپل‌های ساده به اندازه کافی حساس نیستند که تفاوت آنتالپی‌های واکنش‌های آنزیمی را آشکار کنند. برای جفت‌های معمول ترموکوپل، جواب‌ها در محدوده $10^{-80} \mu V/^{\circ}C$ هستند. می‌توان ترموکوپل‌هایی خیلی کوچک با زمان پاسخ‌دهی در حد میلی ثانیه ساخت. ترمیستورها (مواد حساس حرارتی و نیمه‌رسانا که مقاومت آنها با افزایش درجه حرارت تغییر می‌یابد) و پیل‌های ترموالکتریک می‌توانند تغییرات خیلی کم دما را آشکار کنند. ترمیستورها ترکیبی از اکسیدهای فلزی و نیمه‌هادی‌های چندبلوری هستند. مقاومت بالای این مواد، با توجه به اندازه کوچک و ظرفیت گرمایی کاهش یافته‌شان، یک زمان پاسخ‌دهی سریع ایجاد می‌کند. مقاومت ترمیستور تابعی از دما است. ترموپیل‌ها از اتصال ترموالکتریک‌های متناوب ساخته شده‌اند و برای ساخت حسگرهای بیولوژیکی استفاده می‌شوند. آنها سیگنال تولید می‌کنند و بنابراین به طور ویژه برای سنجش مولکول‌های در حال حرکت مناسب هستند [۴ و ۸].

7 Probe

8 Ion-sensitive field-(ISFET)effect transistors



آشکارسازی پیزوالکتریک

سنجش‌های پیزوالکتریک، از به وجود آمدن یک قطبش الکتریکی یا تغییر در قطبش موجود در مواد دی‌الکتریک غیرایزوتروپ (برای مثال کوارتز) استفاده می‌کنند. وقتی نیرویی در جهت مناسب اعمال شود، این قطبش به وجود می‌آید. پدیده پیزوالکتریک بازگشت‌پذیر است زیرا که ماده می‌تواند تغییر شکل دهد یا وقتی که میدان الکتریکی به کار رفته در جهت مناسب باشد، بلرزد. از وسایل پیزوالکتریک در فرکانس تشدیدشان برای مشخص کردن تغییرات کوچک در جرم استفاده می‌شود. این تغییرات می‌توانند در اثر واکنش‌های بیولوژیکی که شامل اتصال یا جفت شدن باشد نتیجه شوند؛ مثل اتصال^۹ و جفت شدن^{۱۰} [۴ و ۹]

آشکارسازی فتومتریک

در ساخت حسگرها می‌توان از فیبرهای نوری استفاده کرد. یک ماده فعال روی یک فیبر نوری تثبیت شده و تغییرات شدت نور در اثر جذب، فلورسانس، لومینسانس را مورد سنجش قرار می‌دهد. در حالت جذب، آشکارساز کاهش در شدت نور منبع را می‌سنجد. این کاهش به وسیله یک محصول جاذب ناشی از واکنش بین ماده تثبیت شده و جسم مورد تجزیه به وجود می‌آید. در لومینسانس شدت نور بیشتری به دست می‌آید. روش‌های جذبی معمولاً تک‌فام هستند و چون رفت و برگشت نور در یک طول موج می‌باشد، تفکیک آنها و محاسبه کاهش شدت نور بازگشتی ممکن نیست. بنابراین برای روش‌های جذبی از دو فیبر استفاده می‌کنند. در روش‌های فلورسانس، طول موج نور گسیل شده و نور منبع متفاوت بوده و یک فیبر کافی است. بیشتر روش‌های فتومتریک ساده، از آشکارسازی مستقیم نور گسیل شده حاصل از تغییرات شیمیایی و بیولوژیکی استفاده می‌کنند. این واکنش‌ها می‌توانند توسط آنتی‌بادهای تثبیت شده در انتهای فیبرهای اپتیکی، کاتالیزه شوند. البته در سیستم‌های نوری از مواد آلی و غیر آلی و بهره‌گیری از خصوصیات فلورسانس و فسفرسانس مواد خاص به شکل مستقیم بدون استفاده از فیبرهای نوری یا با استفاده از فیلم‌های نازک حاوی مواد فوق و تاثیر ماده مورد آزمایش در هنگام تماس با مواد فلورسانس و فسفرسانس بر روی شدت گسیل آنها استفاده می‌شود. به عنوان مثال برخی از رنگزاهای فلورسنت در اثر وجود اکسیژن در محیط کاهشی در شدت گسیل از خود نشان می‌دهند که میزان این کاهش وابسته به غلظت اکسیژن می‌باشد. گاهی با قرار دادن گیرنده‌های زیستی بر روی یک پیگمنت فسفرسنت توانایی اندازه‌گیری یک پارامتر خاص را از طریق اندازه‌گیری شدت گسیل آن ایجاد می‌نماید. [۱۰].

ساخت نانوبلورهای فسفرسنت

به طور کلی فرایند سنتز نانوبلورها به دو دسته کلی تقسیم می‌شود:

۱- **خرد کردن**^{۱۱}: ایجاد ذرات در ابعاد نانومتر با ریز کردن ذرات بزرگ توسط روشهایی مثل کلئید میل و بال میل.

۲- **تجمع دادن**^{۱۲}: فراهم کردن شرایط برای انجام واکنش تولید ذرات مورد نظر و کنترل رشد ذرات با استفاده از مواردی مانند پتانسیل زتا و pH.

با توجه به هزینه‌های بالای تولید ذرات نانو با استفاده از روش اول و مشکل بودن این فرایند، معمولاً سنتز نانوذرات با استفاده از روش دوم انجام می‌شود. امروزه تحت فرایند دوم از روش‌های

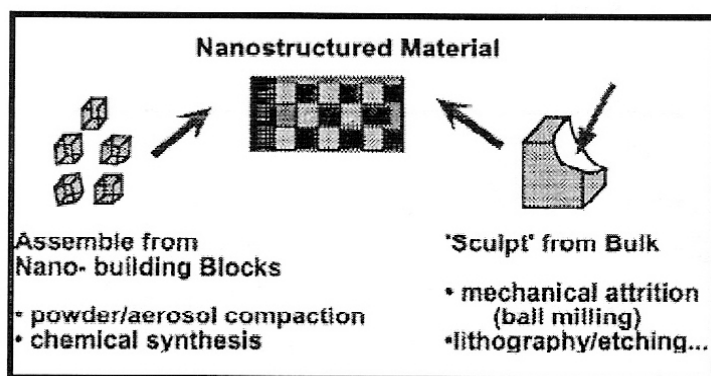
⁹ enzyme-inhibitor

¹⁰ antigen-antibody

¹¹ dispersion

¹² condensation

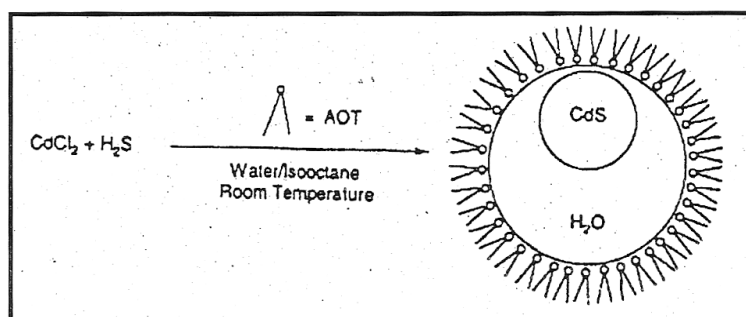
مختلفی جهت ایجاد ذرات نانو استفاده می‌شود مثل لیتوگرافی به وسیله پرتو الکترونی^{۱۳}، لیتوگرافی به وسیله اشعه X^{14} ، کاشت یون و ... که می‌توان با کنترل‌های مناسب رشد ذرات را در اندازه مورد نیاز متوقف کرد. البته این روش‌ها به سه روش عمده استفاده از میسل‌ها، رسوب‌گیری شیمیایی و به کار بردن ترکیبات ارگانومتالیک تقسیم می‌شوند. در شکل ۲ نمایشی از این دو فرایند سنتز نانوبلورها به صورت شماتیک دیده می‌شود.



شکل ۲- نمایش فرایند سنتز نانوبلورها با استفاده از دو روش خرد کردن و تجمع دادن [۱۱]

استفاده از میسل‌ها

در این روش از آب و روغن به همراه یک سطح فعال مثل Triton X-100 استفاده می‌شود که با تغییر درصد آب در مخلوط اندازه قطرات آب در روغن تغییر می‌کند و هر کدام از این ذرات به عنوان یک راکتور کوچک برای واکنش در مقیاس نانو عمل می‌کنند. حال افزودن نمک فلزات به قطرات آب می‌تواند جوانه‌زنی و رشد ذرات بلوری کلوئیدی گردد. از مزیت‌های این روش می‌تواند به عملکرد در دمای اتاق، شیمی ساده، عدم نیاز به ایجاد فشار بالا و یا کنترل دما، سادگی تحویل و جابجا کردن، عدم نیاز به ابزار ویژه و یا گران و ایزوله شدن نانو بلورها بعد از سنتز اشاره کرد [۱۲]. در شکل ۳ به صورت شماتیک نحوه محبوس شدن قطرات آب محتوی نانوذرات CdS نمایش داده شده است.



شکل ۳- رشد ذرات CdS در میسل‌ها [۱۳]

رسوب شیمیایی

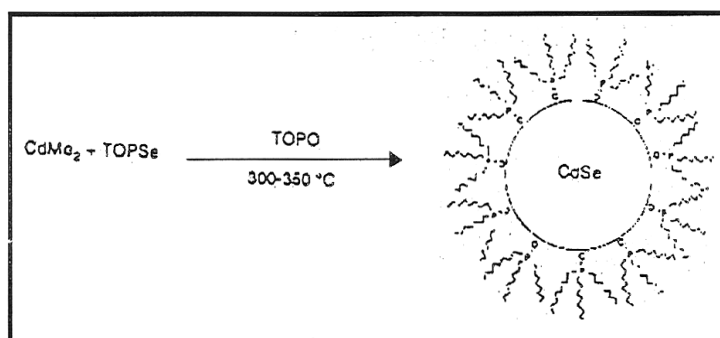
در این روش از یک محلول یکنواخت حاوی نمک‌های مورد نیاز استفاده می‌شود، به این صورت که ابتدا یک محلول هموزن از یک نمک فلز تشکیل‌دهنده ترکیب مورد نظر نهایی ایجاد می‌شود، سپس با کنترل pH و افزایش تدریجی نمک مجاور با هم زدن با دور بالا رسوب مورد نظر را ایجاد می‌نمایند. البته در این روش ذرات خیلی سریع به یکدیگر متصل شده و تجمعات بزرگتری را ایجاد می‌نمایند لذا در حین واکنش عملیات

13 e-beam Lithography
14 X-ray Lithography

سطحی جهت جلوگیری از تجمع ذرات صورت می‌پذیرد برای مثال ایجاد یک لایه سطحی بسیار ظریف بر روی ذرات مثل استفاده از سدیم تری پلی فسفات [۲].

استفاده از ترکیبات اورگانومتالیک

در این روش محلول رقیق مولد واکنش گرما برای تولید نانوبلور مورد نظر به سرعت به یک محلول داغ تزریق می‌شود تا قطرات مولد واکنش گرما حاصل شده و جوانه زنی نانو بلور مورد نظر انجام شود، پس از تزریق دما را تا $280-300^{\circ}\text{C}$ افزایش می‌دهند که رشد ذرات شروع شود، البته توسط طیف سنجی اشعه مرئی / فوق بنفش می‌توان رشد ذرات را کنترل نمود و با کاهش سریع دما رشد ذرات را متوقف ساخت. در شکل ۴ رشد ذرات CdSe به روش اورگانومتالیک نمایش داده شده است.

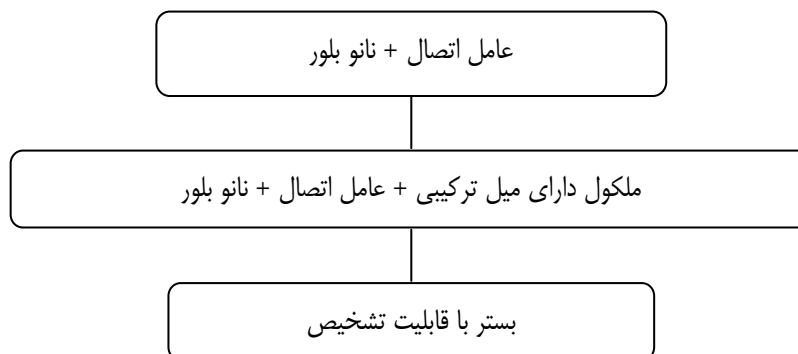


شکل ۴- رشد نانوذرات CdSe به روش اورگانومتالیک [۱۲]

در این سنتز محلولی از دی‌متیل کادمیم^{۱۵} و تری اوکتیل فسفین سلناید^{۱۶} در تری اوکتیل فسفین^{۱۷} رقیق می‌کنند و به سرعت به محلول داغ تری اوکتیل فسفین اکساید تزریق می‌شود، بدین ترتیب جوانه‌های CdSe ایجاد می‌شوند، پس از تزریق دما را تا 280 الی 300 درجه سانتیگراد افزایش می‌دهند که رشد ذرات شروع شود، سپس با کنترل رشد ذرات، وقتی ابعاد ذرات به اندازه مورد نظر رسید، با کاهش دما رشد ذرات را متوقف می‌کنند [۱۳].

عملیات تکمیلی

یک نانو بلور برای استفاده در سیستم‌های بیولوژیکی می‌باید دارای یک سری خصوصیات معین باشد. از این رو با انجام برخی عملیات سطحی بر روی این مواد توانایی کاربرد در سیستم‌های بیولوژیکی در آنها ایجاد می‌شود که عبارتند از:



15 CdMe₂
16 ToPSe
17 Top

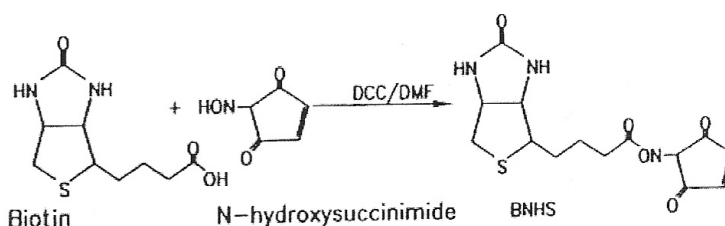
عوامل اتصال^{۱۸} به ساختارهایی گفته می‌شود که دارای دو مکان گروه‌های فعال باشند، یکی برای اتصال به سطح نانوبلور لومینسانس و دیگری برای اتصال به ملکول دارای میل ترکیبی^{۱۹} (ساختاری که تمایل به جذب پارامتر مورد اندازه‌گیری در سیستم بیولوژیکی را دارد مانند Avidin). ساختار مواد عوامل اتصال وابسته به سیستم مورد اندازه‌گیری و نانوبلور مورد استفاده متفاوت می‌باشد. در جدول ۲ زیر به برخی از این موارد اشاره شده است.

عوامل اتصال

جدول ۲- مواد عوامل اتصال [۱۴]

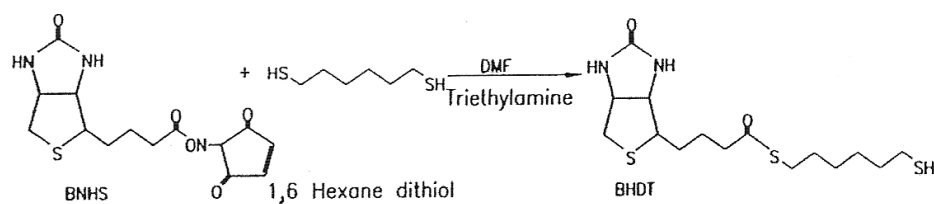
Linking Agent	
Structure	Name
	N-(3-aminopropyl)-3-mercapto-benzamide
	3-aminopropyl-trimethoxysilane
	3-mercaptopropyl-trimethoxysilane
	3-maleimidopropyl-trimethoxysilane
	3-hydrazidopropyl-trimethoxysilane

بیوتین یک ملکول دارای میل ترکیبی می‌باشد و توسط کمپلکس با ساختارهای شیمیایی که دارای عوامل مناسب هستند به شکل زیر با سطح نانوبلور اتصال برقرار می‌کند و در نهایت آماده اتصال به پارامتر مورد اندازه‌گیری می‌شود که در نهایت یک کمپلکس مناسب اندازه‌گیری را تشکیل می‌دهد.

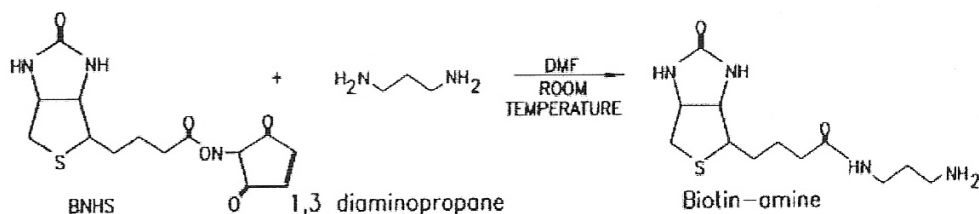


شکل ۵- اتصال بین گروه کربوکسیلیک بیوتین و N-hydroxysuccinimide که در نهایت منجر به ایجاد BNHS می‌گردد [۱۵].

18 Linking Agent
19 Affinity Molecule



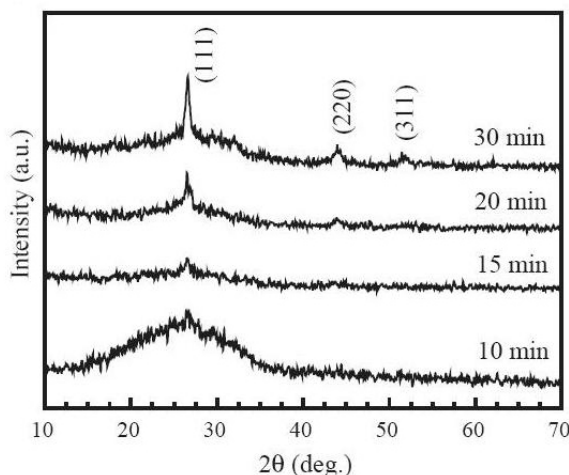
شکل ۶- برقراری اتصال بین دی آل و BNHS [۱۵]



شکل ۷- برقراری اتصال بین دی آمین و BNHS [۱۵]

تحقیقات انجام گرفته

Hao Wang و همکارانش، روشی سریع برای تشکیل لایه نازک CdS و ZnS در حمام شیمیایی به کمک ماکروویو پیشنهاد دادند. در این روش ابتدا زیرپایه شیشه‌ای با اتانول چربی‌زدایی شده و سپس در حمام التراسونیک تمیز می‌شود و بعد از آن در آب مقطر شسته می‌شود در مرحله بعد با HCl اچ می‌گردد و بدنبال آن با آب مقطر شسته می‌شود. به منظور تشکیل لایه نازک CdS از ۰/۱۵ مول $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ و ۰/۴۵ مول Thiourea استفاده می‌شود. این مواد به ترتیب در بشر آزمایشگاهی قرار داده می‌شوند سپس آنقدر آب مقطر به آن اضافه می‌کنیم تا حجم به ۲۰۰ میلی‌لیتر برسد. به منظور رسیدن به $\text{pH}=12$ آمونیاک به محلول اضافه می‌شود. همین روش برای تهیه محلول حاوی ZnS با مواد اولیه متفاوت بکار می‌رود. زیرپایه شیشه‌ای داخل پیش محلول CdS برای تشکیل لایه نازک به مدت ۸ تا ۲۲ دقیقه به صورت عمودی در محیط ماکروویو نگه داشته می‌شود. در نهایت فیلم تشکیل شده بر روی زیرپایه با اتانول - آب شسته شده و در خلاء خشک می‌شود. لازم به ذکر است که تمامی مراحل آزمایش در دمای محیط صورت می‌گیرد. پس از تشکیل فیلم نازک، نمونه‌ها برای ارزیابی از لحاظ مورفولوژی، ضخامت و ساختاری تحت آزمایشاتی قرار گرفتند. نتایج XRD تشکیل موفقیت آمیز CdS را با پیک‌های جذب در صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) می‌باشد (شکل ۸).



شکل ۸- نمودار XRD فیلم نازک CdS سنتز شده در مدت زمان‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه [۱۶]

نتیجه گیری

۱. مواد لومینسنس به دلیل برخورداری از خواص نوری ویژه، بهترین گزینه برای ساخت بیوحسگرها هستند.
۲. در بین موادی که دارای خاصیت لومینسنس هستند، نیمه‌هادی‌ها به علت طیف گسترده‌تر جذب و تابش و همچنین پایداری بیشتر آنها در محیط‌های ارگانیک به عنوان ماده مناسب برای ساخت بیوحسگرها به کار می‌روند.
۳. این نیمه‌هادی‌ها گاه به صورت تنها و گاه به صورت دوپ شده با یکدیگر مورد استفاده قرار می‌گیرند. علت این کار حصول طیف‌های جذبی و تابشی متفاوت و اندازه‌گیری‌های دقیق‌تر در مقیاس‌های بسیار کم و همچنین اندازه‌گیری چندگانه است.
۴. در میان مواد نیمه‌هادی مورد استفاده در ساخت بیوحسگرها، CdS یکی از از پرکاربردترین این مواد است که گاه به صورت تنها و گاه به صورت دوپ شده با دیگر نیمه‌هادی‌ها مانند PbS، ZnS، TiO_2 ، ZnO ، Y_2O_3 ، CdSe و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد.

مراجع

1. Micheal Z. HU and Xiangdong Feng, "Ceramic Nanoparticle Synthesis" Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology Volume 1: pages(687-726)2004.
2. F. S. Ligler, C. A. Rowe Taitt, "Optical Biosensors", Elsevier Science, 2002
3. C. Feldmann, T. Justel, C. R. Ronda, P. J. Schmidt, "Advanced material", 2003, 7
4. Alivisatos, E. Nature, Aug.15,1996,382:609-611
5. Joes Miguel Alves Correia Pires, "Thin films for gas sensor", Departamento de Fisica universidade do Minho, 2003,5-7
6. Murphy, C. J, Lisensky, G. C. Leuug, L. K, Kowach, "J. Am. Chem. Soc", 1990,112,8344
7. W. Vastarella, R. Nicastri, "Enzyme/semiconductor nanoclusters combined systems for novel amperometric biosensors", Dipartimento di Chimica, Università di Bari, Via Orabona 4, 70126 Bari, Italy
8. Mahtab, R. Rogers, J. P. Murphy, C. J., "J. Am. Chem. Soc" 1995, 117, 9099.
9. M. L. Curri, A. Agostiano, G. Leo, "Development of a novel enzyme/semiconductor nanoparticles system for biosensor application", Dipartimento di Chimica-Università di Bari-Via Orabona 4, 70126 Bari, Italy, 2002
10. Yinxi Huang, Wenjun Zhang, Han Xiao, Genxi Li, "An electrochemical investigation of glucose oxidase at a CdS nanoparticles modified electrode", Nanjing University, Nanjing 210093, PR China, 2005
11. Fojtik, A., Weller, H., Koch, U. Henglein, A., Ber. Bunsenges, "Phys. Chem.", 1984, 88, 969-977.
12. Tawatchai Charinpanitkul, Amornsak Chanagul, Joydeep Dutta, Uracha Rungsaerthong, Wiwut Tanthapanichakoon, "effects of consurfactant on ZnS nanoparticle synthesis in microemulsion", science and technology of advanced materials, 2005.
13. Samia, et al, "J. Am. Chem. Soc", 2004, 125, 15736-15737
14. S. G. Pen, L. He, M, J, Natan, "Nanoparticles for Bioanalysis", Current Opinion in Chemical Biology, 7, 2003, 609-615
15. Bawendi et al, "Biological applications of quantum dots", US Patent, 6,306,610, B1 2001
16. Ran Zhai, ShuBo Wang, HaiYan Xu, Hao WangT, Hui Yan, "Rapid formation of CdS, ZnS thin films by microwave-assisted chemical bath deposition", 2005