کاربرد نیمه‌هادی‌ها در نانوبیوحسگرها

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 نانوبیوحسگرها در صنایع و مراکز تحقیقاتی در این مقاله سعی شده است روش‌های عملکرد و تولید نانوبیوحسگرها مورد بررسی قرار گیرد. به دلیل استفاده گسترده از نانو بیو حسگرهایی که بر اساس آشکارسازی نوری فعالیت می‌کنند کاربرد نیمه‌هادی‌هایی مانند ZnS، CdS، ZnO 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 .*

لغات کلیدی: *نیمه هادی، بیوحسگر، نانو.*

مقدمه

نانو فناوری یک روش مناسب برای ساخت و سرهم بندی ساختارهای کارآمد دارای حداقل یک بعد نانومتری است. چنین مواد وسیستم‌هایی می‌توانند به طور منطقی طراحی شوندکه به خاطر اندازه‌شان دارای خصوصیات و رفتارهای زیستی، فیزیکی و شیمیایی بهبودیافته 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 ابزاری می‌باشند که کاربردهای گسترده‌ی در سنجش‌های بیولوژیکی دارند که معمولا 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 می تواند اتفاق افتد. در لومینسنس، تعدادی از منابع انرژی یک الکترون را از حالت پایه (انرژی پایین) به حالت برانگیخته (انرژی بالا) می فرستند، سپس الکترون انرژی را به شکل فوتون نور از دست می دهد و به حالت پایه باز می گردد. [۲]

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

1. Photoluminescence

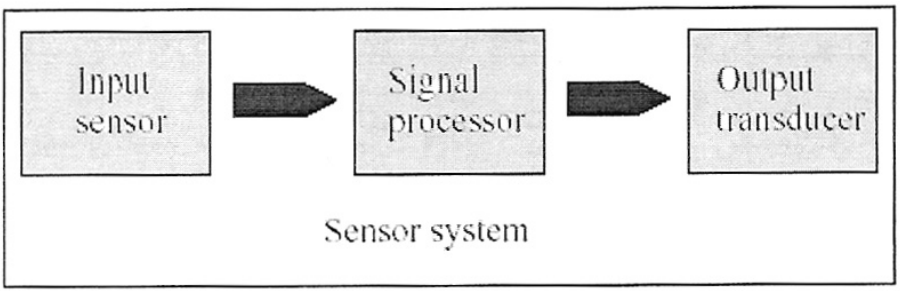
است، اما در موارد دیگر نور تولید شده مستقل از فرکانس نـور جـذب شـده مـی باشـد[۳]. فتولومینـسنس را می‌توان همانند گونه های دیگر لومینسنس بر اساس اختلاف زمانی بین دریافت انرژی و تـابش نـور بـه دو دسته تقسیم کرد: فلورسنس[۲] و فسفرسنس[۳] . انتشار نور در حین برانگیختگی و تـا $۱۰^{-۸}$ ثانیـه پـس از آنـرا فلورسنس می نامند و تابشی را که بیش از $۱۰^{-۸}$ ثانیه بـه طـول انجامـد را تـابش تـأخیری یـا فـسفرسنس گویند[۳]. فسفرسنس و فلورسنس پدیده هایی هستند که در آنها یک ماده خاص که بـه طـور عـام بـه آنهـا فسفر گفته می شود پس از قرار گرفتن در مقابل نور مرئی یا غیر مرئی یا حرارت، تحریک شده و این انـرژی را در خود ذخیره می کند و سپس آن انرژی را به صورت طیفی از امواج مرئی در طـول مـدت زمـانی منتـشر می‌کند. اگر این به عنوان شباهت دو پدیده باشد، تفاوت آنها در اختلاف زمانی بـین دریافـت و تـابش یـا بـه 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 الکتـرون بـه یـک تـراز[۵] انرژی بالاتر پرتاب می شود، ممکن است برای مدتی در یک دام[۶] گرفتار شود. در برخی موارد الکترونها از دام فرار می کنند و در موارد دیگر، آنها به دام افتاده باقی می ماننـد تـا زمـانی کـه برخـی محرکهـا آنهـا را رهـا کنند[۳]. حسگرهای بیولوژیکی از جملـه ابـزاری مـی‌باشـند کـه کاربردهـای گـسترده‌ای در تـشخیص‌هـای بیولوژیکی دارند که معمولاً برای تعقیب یک فرایند بیولوژیکی یا شناسایی پارامتری که در محیط بیولـوژیکی وجود دارد، اندازه‌گیری غلظت و مواردی از این قبیل به کار برده می‌شوند [۴]. طبقه‌بندی حـسگرها براسـاس کاربرد، نشانه ورودی، مکانیزم‌های تبدیلی، مواد استفاده شده، تکنولوژی تولید، دقت یا محدوده انـدازه‌گیـری انجـام مـی‌شـود [۵]. حـسگرهای بیولـوژیکی از ترکیـب حـسگرهای موجـود (مثـل حـسگرهای آمپرسـنج، پتانسیل‌سنج، گرمایی، پیزوالکتریکی، آکوستیکی و اپتیکی) و سیستم‌های بیولوژیکی (مثل آنزیم‌ها، سلول‌هـا، میکروارگانیزم‌ها، عوامل ایمنی و ....) به وجود آمدند و به دنبال این تحقیقات نانوبلورهـای فـسفرسنت جهـت کاربرد در حسگرهای بیولوژیکی جهت تشخیص‌های بیولوژیکی مطرح گردیدنـد. ایـن حـسگرها وابـسته بـه پارامتر مورد اندازه‌گیری، محیط اندازه‌گیری، دقت اندازه‌گیری و مدت زمان اندازه‌گیری به گونه‌های متفـاوتی تقسیم می‌شوند. به هر حال یک حسگر بیولوژیکی می‌بایستی توانایی داشته باشد که اطلاعات مـورد نیـاز در رابطه با ساختار ماده مورد نظر، غلظت، تغییرات و ... را از طریق ارسال علائمی مثل سیگنال‌های الکتریکـی، علائم نوری و ... به ما بدهد.

تعریف حسگر

حسگر وسیله‌ای است که یک سیگنال یا یک اثر را دریافت می‌کند و با یک سیگنال الکتریکی پاسخ می‌دهـد [۵]. طبق این تعریف، حسگر را می‌توان به عنوان یک تبدیل کننده در نظر گرفت زیـرا سیـستمی اسـت کـه یک مقدار فیزیکی را به نوعی دیگر که تابعی از مقدار اولی است، تبدیل می‌کند، این تعریـف محـدود کننـده است زیرا یک مبدل وسیله‌ای کمی است در حالیکه حسگر ظرفیت‌های خیلی بیشتری دارد. حسگر در ابتدا، محیط را به روش خاص شناسایی کرده و آن را به یک خاصیت قابل اندازه‌گیری ترجمـه مـی‌کنـد کـه بعـداً توسط مبدل به یک سیگنال الکتریکی تبدیل می‌شود [۴]. هر چند یک حسگر ممکن اسـت خیلـی پیچیـده باشد ولی دارای سه قسمت اساسی است، همانطور که در شکل ۳-۱ ملاحظه می‌شـود، قـسمت اول ورودی، قسمت دوم اصلاح‌کننده یا عمل‌کننده سیگنال و قسمت سوم خروجـی مـی‌باشـد. در بخـش ورودی حـسگر مشخصه‌ای از محیط اطراف خود را به صورت مکانیکی، گرمـایی، الکتریکـی، مغناطیـسی، نـوری، تابـشی 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.

آشکارسازی الکتروشیمیایی

آشکار سازی الکتروشیمیایی از طریق روش‌های پتانسیومتری و آمپرمتری 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[7] پتانسیل سطوح تماس بین فازهای جامد و مایع است که واکنش‌های اکسیداسیون و احیا اتفاق می‌افتند [۴ و ۷].

ب) روش‌های آمپرمتری

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[8] نتایج روش‌های الکتروشیمیایی را می‌توان مورد استفاده قرار داد و مشکل امپدانس قوی ایجاد شده مبدل‌های پتانسیومتریک 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 آشکارسازی 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 $\mu V/^{o}C$ ۸۰-۱۰ هستند. می‌توان ترموکوپل‌هایی خیلی کوچک با زمان پاسخ‌دهی در حد میلی‌ثانیه 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[9] و جفت شدن[10] [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 آنزیم‌های 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 فلورسنس 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 فسفرسنس 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:

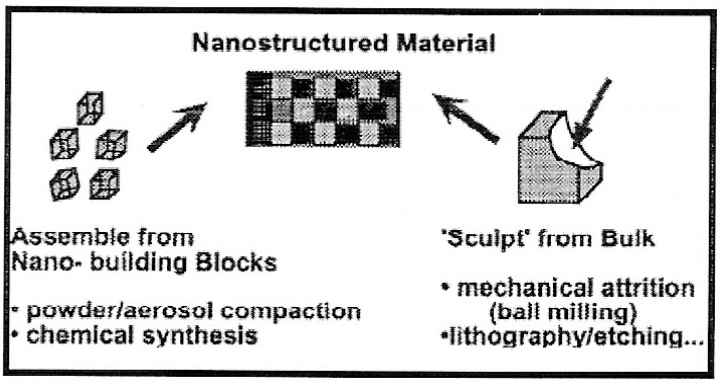
۱- خرد کردن[11] **:** ایجاد ذرات در ابعاد نانومتر با ریز کردن ذرات بزرگ توسط روشهایی مثل کلوئید میل و بال میل.

۲- تجمع دادن[12]**:** 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

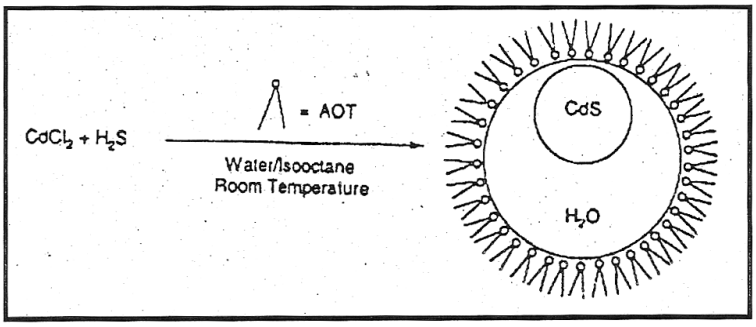
مختلفی جهت ایجاد ذرات نانو استفاده می‌شود مثل لیتو گرافی به وسیله پرتو الکترونی[13]، لیتوگرافی به وسیله اشعه X[14]، کاشت یون و ... که می‌توان با کنترل‌های مناسب رشد ذرات را در اندازه مورد نیاز متوقف کرد. البته این روش‌ها به سه روش عمده استفاده از میسل‌ها، رسوب‌گیری شیمیایی و به کار بردن ترکیبات ارگانومتالیک 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

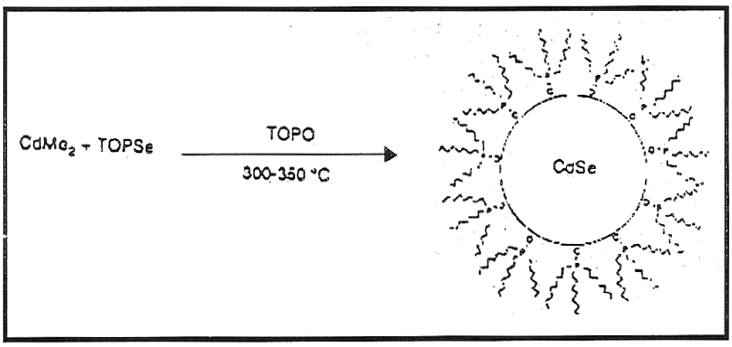
در این روش از یک محلول یکنواخت حاوی نمک‌های مورد نیاز استفاده می‌شود، به این صورت که ابتدا یک محلول هموژن از یک نمک فلز تشکیل‌دهنده ترکیب مورد نظر نهایی ایجاد می‌شود، سپس با کنترل pH و افزایش تدریجی نمک مجاور با هم زدن با دور بالا رسوب مورد نظر را ایجاد می‌نمایند. البته در این روش ذرات خیلی سریع به یکدیگر 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 ۲۸۰–۳۰۰°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.

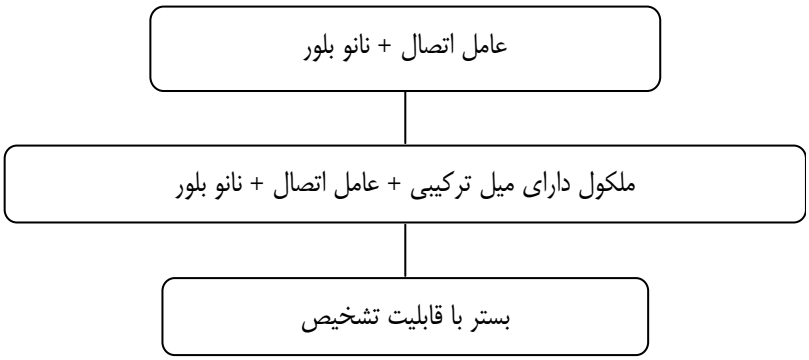


شکل ۴- رشد نانوذرات CdSe به روش اورگانومتالیک [۱۲]

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 ۲۸۰ الی ۳۰۰ 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 خصوصیاتی معین باشد. از این‌رو با انجام برخی عملیات سطحی بر روی این مواد توانایی کاربرد در سیستم‌های بیولوژیکی در آنها ایجاد می‌شود که عبارتند از:



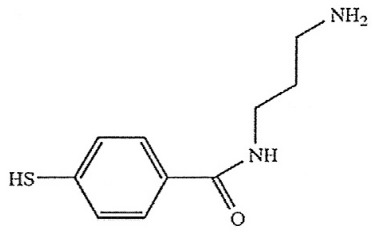
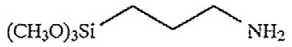
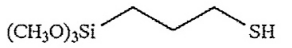
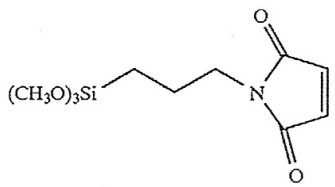
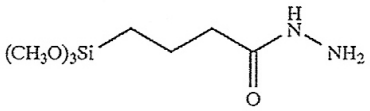
15 $CdMe_2$
16 ToPSe
17 Top

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).

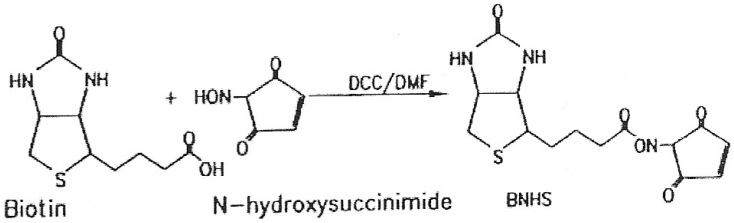
ساختار مواد عوامل اتصال وابسته به سیستم مورد اندازه‌گیری و نانوبلور مورد استفاده متفاوت می‌باشد. در جدول ۲ زیر به برخی از این موارد اشاره شده است.

عوامل اتصال

جدول ۲–مواد عوامل اتصال [۱۴]

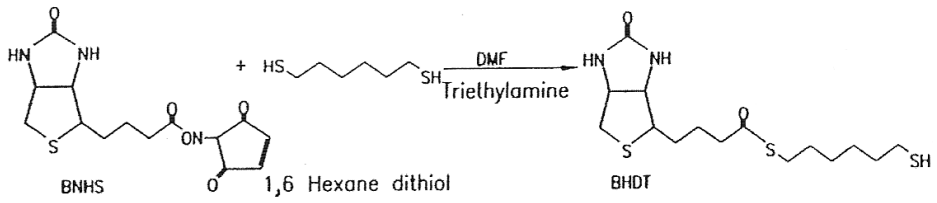
Linking Agent	
Structure	Name
	N-(3-aminopropyl)3-mercapto-benzamide
	3-aminopropyl-trimethoxysilane
	3-mercaptopropyl-trimethoxysilane
	3-maleimidopropyl-trimethoxysilane
	3-hydrazidopropyl-tri-methoxysilane

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.

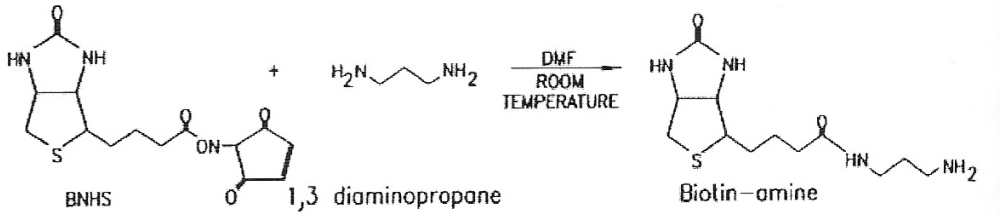


شکل ۵– اتصال بین گروه کربوکسیلیک بیوتین و N-hydroxysuccinimide که در نهایت منجر به ایجاد BNHS می‌گردد [۱۵].

18 Linking Agent
19 Affinity Molecule



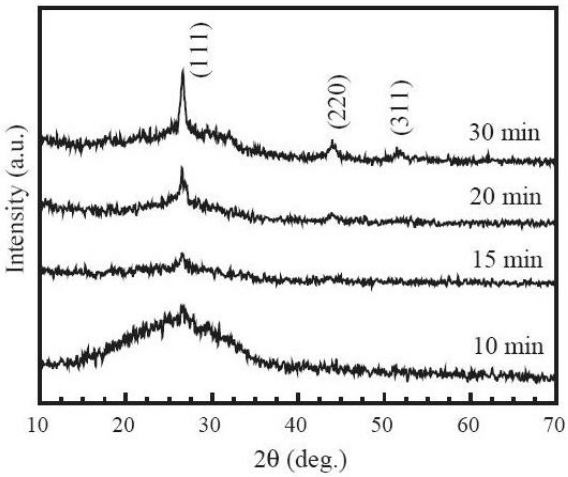
شکل ۶- برقراری اتصال بین دی اُل و BNHS [۱۵]



شکل ۷- برقراری اتصال بین دی‌آمین و BNHS [۱۵]

تحقیقات انجام گرفته

Hao Wang و همکارانش، روشی سریع برای تشکیل لایه نازک CdS وZnS در حمام شیمیایی بـه کمـک ماکروویو پیشنهاد دادند. در این روش ابتدا زیرپایه شیشه‌ای با اتـانول چربـی‌زدایـی شـده و سـپس در حمـام التراسونیک تمیز می‌شود وبعد از آن در آب مقطر شسته می‌شود در مرحله بعد با HCl اچ مـی‌گـردد و بـدنبال آن با آب مقطر شسته می‌شود. به منظور تـشکیل لایـه نـازک CdS از۰/۱۵ مـول $CdCl_2.2.5H_2O$ و۰/۴۵ مول Thiourea استفاده می‌شود. این مواد به ترتیب در بشر آزمایشگاهی قرار داده می‌شوند سپس آنقـدر آب مقطر به آن اضافه می‌کنیم تا حجم به ۲۰۰میلی‌لیتر برسد. به منظور رسیدن به pH=12 آمونیاک به محلول اضافه می‌شود. همین روش برای تهیه محلول حاویZnS با مواد اولیه متفاوت بکار می‌رود. زیرپایه شیشه‌ای داخل پیش محلول CdS برای تشکیل لایه نازک به مدت ۸ تـا ۲۲ دقیقـه بـه صـورت عمـودی در محـیط 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 تـشکیل فیلم نازک، نمونه‌ها برای ارزیابی از لحاظ مورفولوژی، ضخامت و ساختاری تحـت آزمایـشاتی قـرار گرفتنـد. نتایجXRDتشکیل موفقیت آمیز CdS را با پیـک‌هـای جـذب در صـفحات(۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) مـی‌باشـد (شکل۸).



شکل ۸- نمودار XRD فیلم نازک CdS سنتز شده در مدت زمان‌های ۱۵،۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه[۱۶]

نتیجه‌گیری

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 گسترده‌ترجذب و تابش و همچنین پایداری بیشترآنها 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 نیمه هادی‌ها مانند ZnS ،PbS ، TiO_2، ZnO ، Y_2O_3 ، CdSe وغیره مورد استفاده قرار می‌گیرد.

مراجع

1. Micheal Z. HU and Xiangdong Feng," Ceramic Nanoparticel 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. Schmidet,"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, Universit`a 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-Universita` 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 Charinpantikul, Amornsak Chanagul, Joydeep Dutta, Uracha Rungsarthong, 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