

مقاله پژوهشی

روشی فوق سریع برای رشد نانوسیم‌های اکسید روی و تنظیم تهی جایی‌های اکسیژن در سطح آن‌ها برای دستیابی به نانوساختارهایی کاملاً زیست‌سازگار

یاسین کرده‌لاچین، اشکان زندی و محمد عبدالاحد*

آزمایشگاه نانوبیوالکترونیک، گروه تحقیقات الکترونیک سرطان، دانشکده

مهندسی برق و کامپیوتر، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۲/۱۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۲/۰۵/۰۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۶/۲۵

چکیده

در این پژوهش با ارائه روشی فوق سریع و بهینه برای رشد نانوسیم‌های اکسید روی علاوه بر بالا بردن نرخ رشد نسبت به دیگر روش‌های موجود، زیست‌سازگاری نانوسیم‌ها بطور چشم‌گیری افزایش پیدا کرده است. روشی که در اینجا ارائه شده بر پایه هیدروترمال است؛ که ما از تابش اشعه فرابنفش با طول موج ۳۶۵ nm در حین رشد، برای بالا بردن نرخ رشد نانوسیم‌ها و دستیابی به ساختارهایی کریستاله و با نقص کمتر استفاده کردیم. در این راستا با استفاده از تصاویر SEM، آزمون رامان، تصاویر TEM، آزمون XRD و الگوی پراش SAED دریافتیم که در نانوسیم‌های رشد داده شده با روش پیشنهادی به هدف مطلوب رسید. سپس، با استفاده از قرار دادن نانوسیم‌های رشد یافته در معرض پلاسمای اکسیژن، علاوه بر غیرفعال کردن سطح نانوساختارها و به حداقل رساندن تعداد تهی جایی‌های اکسیژن، میزان آبدوستی نانوسیم‌های رشد یافته را افزایش دادیم. در ادامه با استفاده از تصاویر SEM مشاهده کردیم که سلول‌ها به راحتی بر روی نانوسیم‌های رشد یافته زندگی کرده و می‌توانند تکثیر و تمایز یابند. علاوه بر این با استفاده از نتایج دو سنجش زیستی MTT و Annexin V/PI زیست‌سازگاری این نانوسیم‌ها بررسی شد؛ به صورتی که بر پایه سنجش MTT، ۹۵٪ از سلول‌های کشت داده شده بر روی نانوسیم‌های حاصل از این روش در مقابل با ۸۴٪ بر روی نانوسیم‌های عادی بعد از ۲۴ ساعت زنده ماندند. همچنین بر اساس سنجش Annexin V/PI نیز درصد بالایی (بیشتر از ۹۰٪) از سلول‌ها بر روی نانوساختارهای حاصل از این روش در مقابل با کمتر از ۶۰٪ بر روی نانوسیم‌های عادی بعد از ۲۴ h زندگی توانستند زنده بمانند.

واژه‌های کلیدی: نانوسیم‌های اکسید روی، تهی جایی اکسیژن، اشعه فرابنفش، پلاسمای اکسیژن، زیست‌سازگاری.

۱- مقدمه

طیف گسترده‌ای از مواد زیستی از دی‌ان‌ای (DNA) [۱] تا سلول [۲] مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین خواص بی‌ظنیر نوری [۳]، شیمیایی [۴]، پیزوالکتریکی [۵] و الکترونیکی [۶] اکسید روی (ZnO) به آن قابلیت ثبات شیمیایی [۷]، نوار ممنوعه (Band Gap) در طیف مرئی [۸] و

حسگرهای زیستی (Biosensor) بر پایه اکسید روی (ZnO) به دلیل خواص متعددی نظیر مقرون به صرفه بودن از لحاظ اقتصادی، قابلیت تولید انبوه و حساسیت بالا، جهت تشخیص

* عهده‌دار مکاتبات: محمد عبدالاحد

نشانی: آزمایشگاه نانوبیوالکترونیک، گروه تحقیقات الکترونیک سرطان، دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

تلفن: ۰۲۱-۸۸۰۱۳۱۹۹، دورنگار: ۰۲۱-۸۸۰۱۳۱۹۹، پست الکترونیکی: m.abdolahad@ut.ac.ir

شده است. لازم بذکر است که این روش‌ها به دلیل نیازمندی به دمای بالا و در بعضی موارد نیاز به کاتالیز، پرهزینه هستند و رشد آن‌ها بر روی هر بستری نیز ممکن نیست. برای حل این مشکل، روش‌هایی بر پایه محلول جهت دستیابی به رشد مقرون به صرفه نانوسیم‌های اکسید روی ارائه شده است [۲۶-۲۹]. در این روش‌ها با استفاده از فرآیند هیدروترمال در حضور پیش‌ماده‌هایی همچون نیترات زینک (Zinc Nitrate) و هگزامین (Hexamethylenetetramine)، رشد ساختارهای اکسید روی در دمایی کمتر از 100°C اتفاق می‌افتد. مشکل اصلی این روش‌ها نرخ رشد بسیار پایین آن‌ها است، به گونه‌ای که زمان رشد نانوسیم‌های اکسید روی به طول مناسب با این روش می‌تواند به 150 h نیز برسد [۳۰]. دلیل اصلی نرخ رشد پایین در روش هیدروترمال وسعت بسیار زیاد هسته‌زایی همگن (تشکیل اکسید روی در محلول) در مقایسه با هسته‌زایی ناهمگن (تشکیل ZnO روی بذر بستر) است که منجر به مصرف هر چه زودتر پیش‌ماده‌ها درون محلول می‌شود و لذا بایستی بسترها در طول فرآیند رشد چند بار در محلول‌های رشد تازه قرار گیرند تا بتوان به نانوسیم‌هایی به طول مناسب دست پیدا کرد؛ در نتیجه زمان لازم برای رشد نانوسیم‌ها افزایش می‌یابد [۳۱]. تلاش‌های بسیاری به کمک دستگاه مایکروویو [۳۲] و افزودن هم‌زمان آمونیوم هیدروکسید (Ammonium Hydroxide) و پلی‌اتیلن‌آمین (Polyethylenimine, PEI) [۳۱] به محلول رشد برای فائق آمدن بر این مشکل ارائه شده است که دارای مزایا و معایب مختص خود هستند. روش رشد به کمک مایکروویو، به دلیل هم‌زمانی هسته‌زایی همگن و ناهمگن از متوقف شدن رشد رنج می‌برد [۳۳]. این مشکل با افزودن آمونیوم هیدروکسید و PEI به محلول واکنش و افزایش نرخ رشد با کاهش نرخ هسته‌زایی همگن و در نتیجه کاهش هدر رفت پیش‌ماده‌ها، تا حد خوبی مرتفع می‌گردد [۳۳]. در نتیجه با ترکیب این دو روش یعنی افزودن آمونیوم هیدروکسید و PEI به محلول رشد و به صورت هم‌زمان استفاده از محفظه ماکروویو به عنوان منبع گرما، افزایش نرخ رشد حاصل خواهد گردید. با

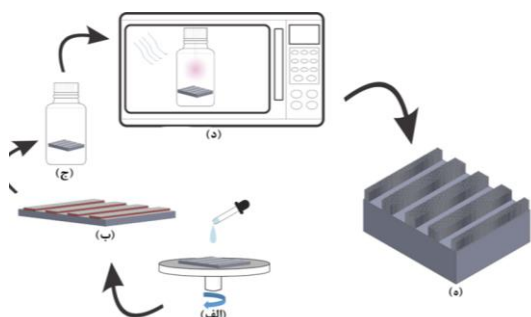
تحریک پذیری بالای الکترون [۹] داده است؛ که منجر به حساسیت و دقت بالای این نانو ساختارها در انواع حسگرهای زیستی مختلف بر پایه اپتیک، الکتروشیمی و پیزوالکتریک شده است. اکسید روی در شکل‌های مختلفی نظیر نانو صفحه‌ها (Nanosheets)، نانومیله‌ها (Nanorods)، نانوذرات (Nanoparticles) و نانوسیم‌ها (Nanowires) تولید می‌شوند. نسبت ابعادی (Aspect Ratio) بالا در فرم‌های مختلف آن، زمینه را برای به دام انداختن مولکول هدف تسهیل می‌نماید و این ماده به دلیل حضور گروه‌های اکسیژن-هیدروژن در ساختار خود (به دلیل وجود اکسیژن در ساختار، گروه‌های هیدروکسید به راحتی در سطح ماده تشکیل می‌شوند)، پایه مناسبی برای تثبیت مواد مختلف بر روی آن‌ها است. در نتیجه، اکسید روی همواره گزینه مناسبی به عنوان حسگر زیستی بوده است. بر پایه این خواص موارد کاربردی زیادی از اکسید روی در تحقیقات و صنعت نظیر تشخیص گلوکز [۱۰]، فنول [۱۱]، هیدروژن پراکسید [۱۲]، کلسترول [۱۳]، اوره [۱۴]، پروتئین‌های خاص [۱۵]، مارکر سرطان [۱۶]، اسید اوریک [۱۷]، اسید لاکتیک [۱۸]، بخار اتانول [۱۹]، هیدروژن [۲۰] و مونواکسید کربن [۲۱] گزارش شده است. با وجود مزایای اشاره شده، همچنان چالش‌هایی در رابطه با استفاده از این ماده همچون کاهش سمیت (Toxicity)، افزایش زیست‌سازگاری (Biocompatibility) و زیست‌فروسایی (Biodegradability) باقیست که استفاده از آن را در حسگرهای زیستی تحت‌الشعاع قرار می‌دهد.

از بین فرم‌های مختلف اکسید روی که پیشتر ذکر گردید، نانوسیم اکسید روی به دلیل نسبت ابعادی بهتر و سهولت تولید، بیشتر از دیگر شکل‌های مختلف آن مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش‌های رشد متعددی برای تولید نانوسیم‌های اکسید روی نظیر انباشت به روش تبخیر شیمیایی CVD (Chemical Vapor Deposition) [۲۲]، انباشت به کمک پالس‌های لیزری (Pulsed Laser Deposition) [۲۳]، بخار-مایع-جامد (Vapor-Liquid-Solid) [۲۴] و انباشت به کمک تبخیر (Thermal Evaporation) [۲۵] پیشنهاد و گزارش

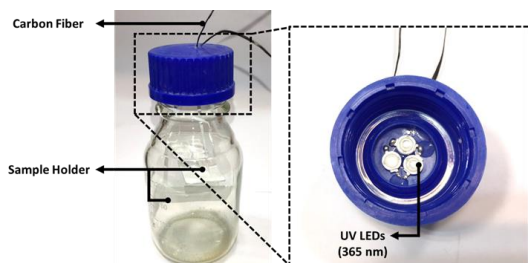
در ساخت حسگرهای زیستی برای کاربردهای برون‌تنی (*in-vitro*) و درون‌تنی (*in-vivo*) استفاده کرد. نوار ممنوعه نانوسیم‌های اکسید روی به گونه‌ای است که در اثر تابش اشعه ماوراء بنفش، درون آن‌ها جفت الکترون-حفره تولید می‌شود [۳۹] که به دلیل بار سطحی منفی در ساختار نانوسیم‌های اکسید روی [۴۰]، حفره‌ها به سطح نانوسیم‌ها حرکت کرده و با بارهای سطحی باز ترکیب می‌شوند. لذا بار منفی نانوسیم‌ها (الکترون‌ها) افزایش می‌یابد و به همین دلیل اگر نانوسیم‌ها در محیطی پر از یون‌های مثبت قرار گیرند تمایل بیشتری به جذب آن‌ها خواهند داشت. در روش هیدروترمال محلول رشد حاوی تعداد زیادی یون‌های مثبت (از جمله Zn^{2+}) است که عامل رشد نانوسیم‌های اکسید روی هستند [۴۱]. لذا تابش اشعه ماوراء بنفش در حین رشد نانوسیم‌ها، می‌تواند یون‌های مثبت بیشتری را به سمت نانوسیم‌های در حال رشد سوق دهد و به همین دلیل نرخ رشد را بالا ببرد. از طرف دیگر، همان‌طور که بحث شد سطح نانوسیم‌های اکسید روی تعداد زیادی تهی‌جایی‌های اکسیژن دارد. محیط پلاسمای اکسیژن حاوی تعداد زیادی یون فعال اکسیژن است. لذا قرارگیری نانوسیم‌های اکسید روی بعد از رشد درون این محیط می‌تواند به کاهش تعداد تهی‌جایی‌های اکسیژن که عامل زیست‌ناسازگاری نانوسیم‌ها هستند کمک کند. در این پژوهش، روشی جدید برای رشد نانوسیم‌های اکسید روی ارائه شده است که بر پایه روش هیدروترمال بوده که برای بالا بردن بیش از پیش نرخ رشد از تابش اشعه ماوراء بنفش حین فرآیند رشد استفاده شده است. تابش اشعه ماوراء بنفش نه تنها نرخ رشد را بالا می‌برد بلکه نشان می‌دهیم ساختارهایی کریستاله و با نقص کمتر را به ما ارائه خواهد داد. بعد از اتمام فرآیند رشد، نانوسیم‌های رشد یافته درون محیط پلاسمای اکسیژن قرار می‌گیرند و همین مساله علاوه بر حذف تهی‌جایی‌های اکسیژن باقی مانده، تعداد زیادی از باندهای معلق COOH- در سطح نانوسیم‌های اکسید روی بوجود می‌آورد که منجر به افزایش آبدوستی نانوسیم‌ها

این حال، یکی از چالش‌هایی که در رشد با کمک این روش وجود دارد، تشکیل تهی‌جایی‌های (Vacancy) اکسیژن (V_o) حین رشد است که به عنوان چالش زیستی اکسید روی نام برده می‌شود. در واقع در این روش از طرفی به دلیل سرعت بالای واکنش، نرخ رشد بالا است؛ ولی همین مساله به نانو ساختارها فرصت کافی نمی‌دهد که به صورت کاملاً کریستاله و بدون نقص رشد کنند. لذا تعداد نقص‌ها (از جمله تهی‌جایی‌های اکسیژن) بر روی سطح نانوسیم‌ها افزایش می‌یابد. وجود نقص ساختاری به واسطه عدم حضور اکسیژن باعث ایجاد تنش اکسایشی و تولید گونه‌های فعال اکسیژن (Reactive Oxygen Species) (از جمله هیدروژن پراکسید و سوپراکسید) می‌شود [۳۴، ۳۵] که افزایش این گونه‌ها نقشی اساسی در وارد نمودن آسیب به سلول‌ها و بافت‌های زنده و در نهایت مرگ آن‌ها دارند [۳۶]. به عنوان مثال، محققان [۳۷] تلاش کردند که با ترکیب نانو ساختارهای اکسید روی با مواد آلی (کیتوسان (Chitosan) و آلژینات (Alginate)) تعداد تهی‌جایی‌های اکسیژن را در سطح بالا ببرند و در این راستا از خواص ضدباکتریایی و ضدسلول‌های سرطانی نانو ساختارهای اکسید روی استفاده کنند. در مرجع [۳۸] به صورت واضح تر رابطه مستقیم بین تعداد تهی‌جایی‌های اکسیژن و اثر ضدباکتریایی نانوسیم‌های اکسید روی بر روی باکتری‌های گرم-منفی (Gram-Negative Bacteria) و گرم-مثبت (Gram-Positive) نشان داده شده است. به این صورت که دریافتند با حذف تهی‌جایی‌های اکسیژن از طریق آنیل کردن (Annealing) نانوسیم‌ها در هوای آزاد تعداد تهی‌جایی‌های اکسیژن کاهش می‌یابد و لذا نانوسیم‌های اکسید روی ویژگی ضدباکتریایی خود را از دست می‌دهند. لذا تعداد تهی‌جایی‌های اکسیژن رابطه مستقیم با تولید گونه‌های فعال اکسیژن در مجاورت سلول‌ها و بافت‌های زنده دارد و همین مساله سمیت نانو ساختارهای اکسید روی را نشان می‌دهد. از این رو به دلیل عدم زیست‌سازگاری نمی‌توان بدون در نظر گرفتن ملاحظات از نانو ساختارهای اکسید روی

روش مرسوم لیتوگرافی طرح مورد نظر از بذره‌های اکسید روی بر روی زیرلایه ایجاد شده و در نهایت نیز فوتورزیست به کمک استون شسته می‌شود. ظرف مخصوصی که ما از آن برای رشد نانوسیم‌های اکسید روی استفاده کردیم در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌کنید، با تعبیه چند LED اشعه ماوراء بنفش درون درب ظرف می‌توان در طول فرآیند رشد، محلول رشد را تحت تابش فرابنفش قرار داد. به جهت جلوگیری از ایجاد جرقه درون ماکروویو، از فیبر کربنی جهت اتصال LEDها به منبع ولتاژ استفاده می‌شود.



شکل ۱: طرح‌واره‌ای از فرآیند رشد نانوسیم‌های اکسید روی، الف) لایه‌نشانی محلول حاوی بذره به کمک روش پوشش دورانی بر روی زیرلایه موردنظر، ب) حرارت‌دهی لایه بذره دقیقاً بعد از اتمام لایه‌نشانی، ج) قرارگیری نمونه در ظرف نگهدارنده به گونه‌ای که روی نمونه به سمت کف نگهدارنده قرار بگیرد. این کار برای جلوگیری از رسوب صفحات اکسید روی تشکیل شده در محلول بر روی نمونه و جلوگیری از ماسک کردن نانوسیم‌های اکسید روی در حال رشد انجام می‌گیرد، د) قرارگیری ظرف حاوی محلول رشد و نمونه درون دستگاه ماکروویو در توان ۸۰۰ W در مدت معلوم و ه) بیرون کشیدن نمونه از درون ظرف نگهدارنده بعد از اتمام فرآیند رشد و شستن چندین باره نمونه با آب دیونیزه.



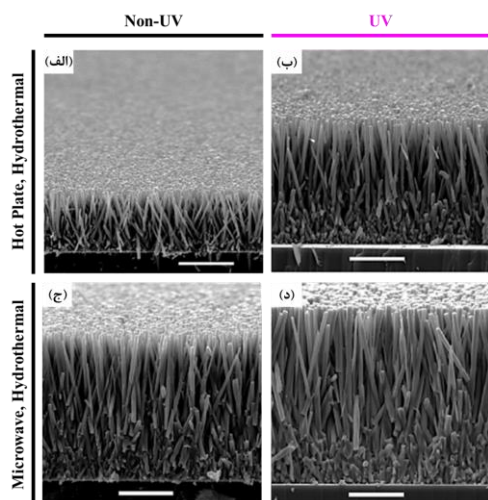
شکل ۲: ظرف نگهدارنده محلول رشد نانوسیم‌های اکسید روی فیبرهای کربنی برای اتصال الکتریکی LEDهای فرابنفش به منبع ولتاژ استفاده می‌شوند. این کار از ایجاد جرقه درون محفظه ماکروویو در حین رشد نانوسیم‌های اکسید روی جلوگیری می‌کند.

و در نتیجه زیست‌سازگاری آن‌ها می‌شود. لذا با استفاده از روش پیشنهادی علاوه بر دستیابی به روشی فوق سریع برای رشد، نانوسیم‌هایی کاملاً زیست‌سازگار به دست خواهیم آورد. در ادامه این تحقیق ابتدا روش پیشنهادی برای رشد نانوسیم‌های اکسید روی به صورت کامل بیان خواهد شد. سپس با استفاده از دستگاه SEM، آزمون رامان، دستگاه TEM، XRD و الگوی پراش SAD نانوسیم‌های رشد یافته را مشخصه‌یابی می‌کنیم. در نهایت با استفاده از کشت یک نوع رده سلولی (MCF-10) بر روی نانوسیم‌های رشد یافته و سنجش‌های زیستی MTT و V/PI و Annexin زیست‌سازگاری نانوسیم‌ها را بررسی خواهیم کرد.

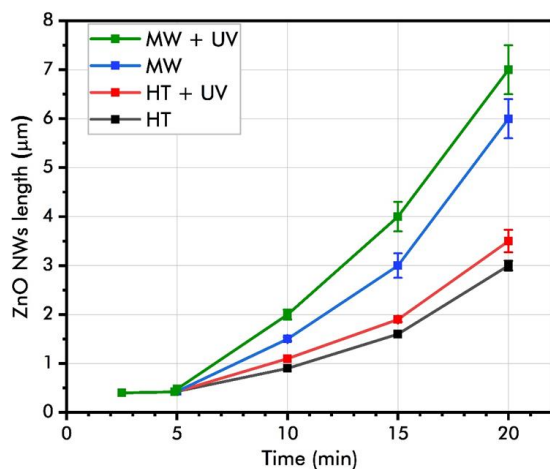
۲- فعالیت‌های تجربی

فرآیند سنتز با تمیز کردن زیرلایه (شیشه، ویفر سیلیسیم) به کمک فرآیند استاندارد RCA و پاک کردن تمامی آلودگی‌های ارگانیک، یونی و سایر ذرات آلوده، آغاز می‌شود. سپس برای ایجاد بذره بر روی زیرلایه ابتدا با استفاده از روش پوشش دورانی (Spin) (با سرعت ۲۰۰۰ rpm به مدت ۲۰ s)، لایه‌ای از محلول ۱۰ mM زینک‌استات-دی‌هیدرات ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) در استون بر روی زیرلایه مورد نظر قرار می‌گیرد و در ادامه قطرات محلول بر روی سطح زیرلایه در دما و فشار اتاق رها شده تا خشک شوند (شکل ۱ الف). تکرار انجام این فرآیند، پوشش کامل زیرلایه از دانه‌های زینک‌استات را تضمین می‌کند. پس از اطمینان از پوشش کامل سطح زیرلایه، زینک‌استات با حرارت‌دهی در دمای $350^\circ C$ به مدت ۲۰ min تجزیه (Decompose) شده و تنها بذره‌های اکسید روی بر روی زیرلایه باقی می‌ماند (شکل ۱ ب). با استفاده از روش پیشنهادی می‌توان بذره‌های اکسید روی را با نقاب مناسب الگودهی کرد تا نانوسیم‌ها با الگویی دلخواه بر روی سطح زیرلایه رشد داده شوند. برای این کار با استفاده از ماده حساس به نور (فوتورزیست) شیپلی ۱۸۱۳، محلول سدیم هیدروکسید و حلال (Etchant) (شوینده) مناسب، به همان

روش MW+UV، MW، HT+UV و HT به ترتیب برابر با ۷، ۶، ۳/۵ و ۳ μm و قطر نانوسیم‌ها در هر ۴ روش به صورت میانگین برابر ۶۰ nm است. با توجه به این نتایج و تصاویر SEM کاملاً مشهود است که نانوسیم‌های رشد یافته با روش MW+UV از کیفیت بهتری برخوردار هستند و طول آن‌ها نیز بلندتر است.



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوسیم‌های رشد داده شده در مدت زمان یکسان با چهار روش: (الف) رشد هیدروترمال با اجاق آزمایشگاهی با ارتفاع ۳ μm ، نوار مقیاس برابر ۳ μm ، (ب) رشد هیدروترمال با اجاق آزمایشگاهی + تابش نور فرابنفش با ارتفاع ۳/۵ μm ، نوار مقیاس برابر ۱/۵ μm ، (ج) رشد هیدروترمال با ماکروویو با ارتفاع ۶ μm ، نوار مقیاس برابر ۲ μm و (د) رشد هیدروترمال با ماکروویو + تابش نور فرابنفش با ارتفاع ۷ μm ، نوار مقیاس برابر ۲ μm .



شکل ۴: نمودار مقایسه نرخ رشد نانوسیم‌های اکسید روی با روش‌های مذکور.

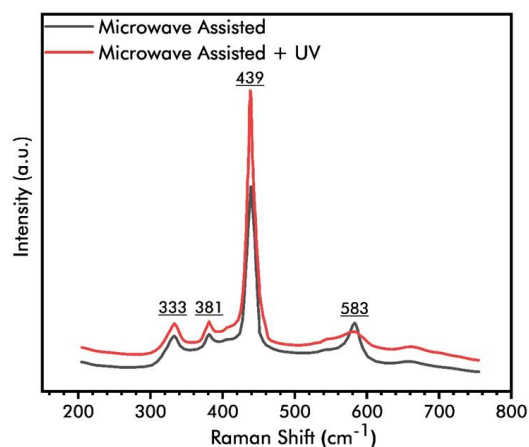
سپس در این ظرف زیرلایه الگودهی شده از دانه‌های نانومتری اکسید روی درون ۱۸۰ ml محلول رشد با غلظت ۲۵ mM زینک نایتريت-هگزاهیدرات ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، ۱۲/۵ mM هگزامتیلن تتراآمین ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$)، ۵ mM پلی اتیلن‌آمین (وزن مولکولی ۸۰۰ g/mol)، ۰/۸ M آمونیوم هیدروکسید (NH_4OH) و آب دیونیزه غوطه‌ور شده (شکل ۱ ج) و برای رشد نانوسیم‌های اکسید روی ظرف مورد نظر در توان ۸۰۰ W به مدت معلوم درون محفظه ماکروویو قرار می‌گیرد (شکل ۱ د). در هنگام رشد نیز از اشعه ماوراء بنفش در چند طول موج همراه با امواج ماکروویو استفاده می‌شود. در انتهای فرآیند رشد نمونه از درون ظرف خارج شده و چند بار توسط آب دیونیزه شسته می‌شود (شکل ۱ ه). برای حذف مواد آلی باقی‌مانده، نمونه به مدت ۳۰ min با استفاده از دمای 350°C حرارت داده می‌شود. برای مقایسه نتایج رشد روش ارائه شده در این مقاله (رشد هیدروترمال با ماکروویو + تابش نور فرابنفش (MW+UV)) از روش رشد هیدروترمال با اجاق آزمایشگاهی (HT)، رشد هیدروترمال با اجاق آزمایشگاهی + تابش نور فرابنفش (HT+UV)، رشد هیدروترمال با ماکروویو (MW)، استفاده می‌شود. بدین منظور، ظرف شیشه‌ای حاوی محلول رشد و زیرلایه دانه‌گذاری شده از اکسید روی با شرایط کاملاً یکسان درون محفظه ماکروویو و یا روی اجاق آزمایشگاهی قرار داده می‌شود تا میزان رشد هر یک طی زمان مشخص تحلیل و بررسی شود.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۳ عکس‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوسیم‌های اکسید روی که با چهار روش مذکور رشد داده شده‌اند، نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌کنید نانوسیم‌های رشد یافته با هر چهار روش به صورت عمودی و منظم در کنار همدیگر رشد کرده‌اند. با توجه به تصاویر SEM، برای مدت زمان یکسان رشد در هر ۴ روش (۲۰ min) میانگین طول نانوسیم‌ها برای

آزمایشگاهی که بصورت نقطه‌ای انرژی خود را به محلول رشد منتقل می‌کند، گرم می‌شوند. لذا رسیدن به دمای بلورسازی (کریستالیزاسیون) زودتر اتفاق می‌افتد و همچنین به دلیل حل شدن سریع هیدروکسیدهای ته‌نشین شده در محلول، زمان لازم برای بلورسازی نیز کاهش می‌یابد. از این رو در مدت زمان یکسان رشد، طول نانوسیم‌های رشد داده شده با روش MW+UV یا MW به ترتیب بیشتر از HT+UV یا HT خواهد شد. در شکل ۴ که با استفاده از اندازه‌گیری ارتفاع نانوسیم‌های اکسید روی از تصاویر SEM بدست آمده است مشاهده می‌کنیم که در زمان‌های مختلف، طول نانوسیم‌های رشد داده شده با استفاده از دستگاه میکروویو نسبت به حالتی که از اجاق آزمایشگاهی استفاده شده است، بیشتر است. از طرف دیگر اگر با استفاده از نتایج گرفته شده از شکل‌های ۳ و ۴ هر کدام از روش‌های MW+UV و MW یا HT+UV و HT را باهم مقایسه کنیم می‌توان مشاهده کرد که تابش اشعه ماوراء بنفش منجر به رشد نانوسیم‌هایی با طول بیشتر در مدت زمان یکسان نسبت به روش بدون UV شده است. استفاده از تابش UV در حین رشد علاوه بر افزایش نرخ رشد، نانوسیم‌هایی کریستاله و با نقص کمتر به ما ارائه می‌دهد. در شکل ۵ با استفاده از طیف‌نگاری رامان، خلوص نانوسیم‌های رشد داده شده از طریق دو روشی که در آن‌ها از ماکروویو به عنوان منبع گرمایی استفاده می‌شود، نشان داده شده است. پیک شاخص (واقع شده در 439 cm^{-1}) اکسید روی در این نمودار مؤید کیفیت بالای نانوسیم‌های رشد یافته است. شدت پیک در دو نمودار نشان می‌دهد که اشعه ماوراء بنفش منجر به رشد نانوسیم‌هایی با خلوص بهتر شده است. همچنین پیک واقع در 583 cm^{-1} که به تهی‌جایی‌های اکسیژن نسبت داده می‌شود نشان‌دهنده آن است که تعداد فضاهای خالی از اکسیژن در نانوساختارهایی که با کمک اشعه ماوراء بنفش رشد داده شده است، کمتر است. لذا استفاده از تابش اشعه ماوراء بنفش علاوه بر بالا بردن نرخ رشد، نانوسیم‌هایی با تعداد کمتری از تهی‌جایی‌های اکسیژن ارائه می‌کند. از این رو بررسی نقش

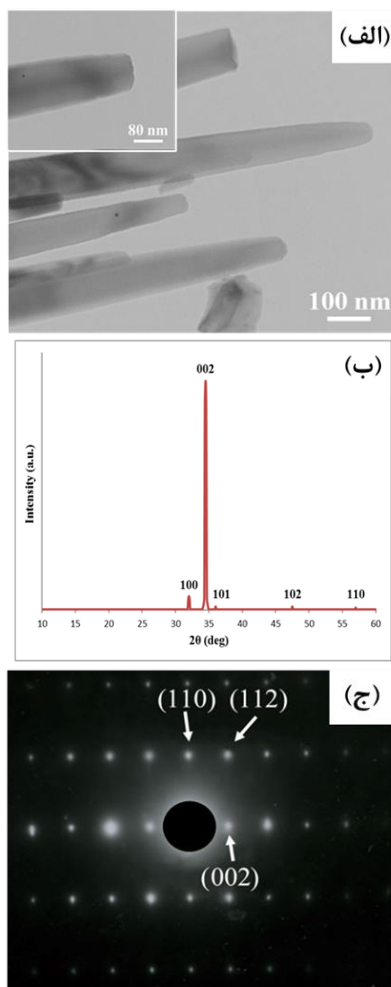
ساختار و خواص نانوسیم‌های اکسید روی رشد یافته با استفاده از روش‌های مختلف مشخصه‌یابی مورد بررسی قرار گرفته است. برای بررسی مورفولوژی نمونه‌ها بعد از رشد نانوسیم‌های اکسید روی و در مجاورت سلول‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی بر پایه نشر میدان (FESEM) مدل (Hitachi, S-4160) استفاده شده است. طیف رامان نانوسیم‌های اکسید روی با استفاده از میکروسکوپ رامان مدل (Teksan-Opus) با تحریک لیزر Nd:YAG در طول موج 532 nm بدست آمده است. ساختار کریستالی نانوسیم‌های اکسید روی با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) با ابزار (Philips, X'pert MPD) و پراش ناحیه انتخابی (SAD) با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل (Philips CM30)، بدست آمده است.



شکل ۵: آزمون رامان نانوسیم‌های اکسید روی رشد یافته با روش هیدروترمال با ماکروویو و بدون تابش نور فرابنفش (از شدت پیک‌ها می‌توان به کیفیت نانوسیم‌های اکسید روی رشد داده شده با تابش فرابنفش و فراوانی تهی‌جایی‌های اکسیژن در هر کدام از نانوساختارها پی برد).

در مقایسه دو روش MW+UV و HT+UV یا MW و HT می‌توان برتری کامل منبع گرمای میکروویو را نسبت به اجاق آزمایشگاهی دید. چرا که امواج الکترومغناطیس تولیدی توسط ماکروویو موجبات تشدید تمامی مولکول‌های آب محلول رشد را بطور سریع و قابل کنترل فراهم می‌آورد. به همین دلیل، پیش‌ماده‌ها بسیار سریع‌تر نسبت به روش اجاق

طول موج ۳۱۵-۴۰۰ نانومتر و انرژی معادل فوتون ۳/۹۴ eV-۳/۱۰ eV بکار گرفته شده است.

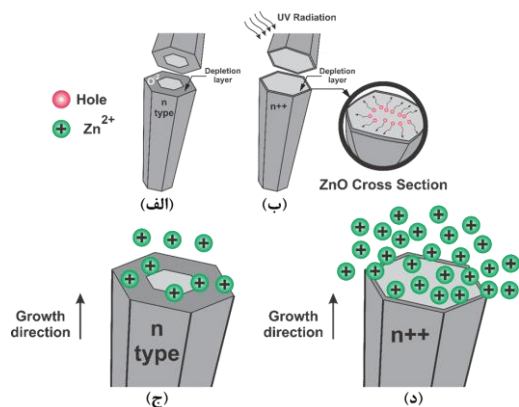


شکل ۶: الف) تصویر TEM از نانوسیم‌های اکسید روی، ب) آزمون XRD نانوسیم‌های اکسید روی بیان‌کننده تک کریستال بودن نانوسیم‌ها است. تک کریستال بودن نقش بسزایی در خصوصیات الکتریکی نانوسیم‌ها بالاخص رسانایی آن‌ها دارد و ج) الگوی SAED نانوسیم‌های اکسید روی رشد یافته.

طبق معادله پلانک-انیشتمین $E = h\nu$ که در آن E ، h و ν به ترتیب انرژی فوتون، ثابت پلانک و فرکانس است، انرژی اشعه فرابنفش قابلیت برانگیختن الکترون از نوار ظرفیت اکسید روی و انتقال آن به نوار بالاتر (نوار رسانش) و ایجاد جفت الکترون و حفره را دارد. اکثر نانوسیم‌های اکسید روی نیمه‌هادی‌هایی از نوع n هستند، بنابراین مولکول‌های اکسیژن

اشعه ماوراء بنفش در رشد نانوسیم‌های اکسید روی حائز اهمیت می‌گردد. لذا در بخش بعدی تاثیر تابش اشعه‌ی ماوراء بنفش بر فرآیند رشد نانوسیم‌های اکسید روی به صورت مفصل بررسی خواهد گردید.

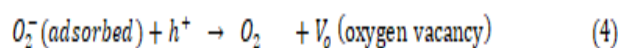
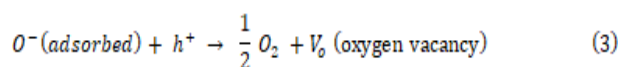
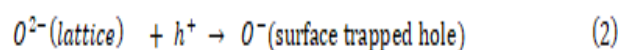
در شکل ۶ الف تصویر TEM مربوط به نانوسیم‌های اکسید روی رشد یافته با روش MW+UV نشان داده شده است. با توجه به این شکل می‌توان دید که نانوسیم‌ها مستقیم و دارای سطحی صاف هستند. علاوه بر این می‌توان میانگین قطر نانوسیم‌ها را اندازه گرفت که برابر ۶۰ nm است. از آنجا که بعد از گذشت مدت زمان ۲۰ min از رشد، طول نانوسیم‌های اکسید روی برابر ۷ μm اندازه گیری شد، نسبت ابعاد برای این نانوسیم‌ها تقریباً برابر ۱۱۷:۱ است. بر طبق آنالیزهای XRD و SAED می‌توان گفت که تابش اشعه فرابنفش حین فرآیند رشد، موجب بهبود کریستال، یا به عبارتی دیگر تک کریستاله شدن نانوسیم‌های رشد یافته می‌شود (شکل ۶). با توجه به پیک‌های مربوط به آنالیز XRD (شکل ۶ ب) می‌توان ساختار wurtzite (WZ) نانوسیم‌های اکسید روی را تایید کرد. پیک قوی موجود در زاویه ۳۴/۴ مربوط به صفحه‌ی کریستالی (۰۰۲) از ساختار WZ است که نشان‌دهنده جهت گیری نانوسیم‌ها در راستای محور c (c-axis) و هم‌ترازی خوب آن‌ها است. الگوی پراش SAED (شکل ۶ ج) نیز صفحات کریستالی معروف نانوسیم‌های اکسید روی هم‌چون (۱۱۰)، (۱۱۲) و (۰۰۲) را بدون هیچ گونه اثر قابل مشاهده‌ای از ساختار آمورف نانوسیم‌های رشد یافته نشان می‌دهد. با توجه به الگوی پراش SAED نیز می‌توان دید که نانوسیم‌های اکسید روی در جهت [۰۰۱] عمود بر صفحه‌ی کریستالی (۰۰۲) در راستای محور c به صورت شش ضلعی رشد کرده‌اند. ثابت شبکه ساختار wz نانوسیم‌های رشد یافته طبق گزارشات [۴۲]، $a = 3/249 \text{ \AA}$ و $c = 5/207 \text{ \AA}$ است. دلیل کریستاله بودن نانوسیم‌های اکسید روی رشد یافته با این روش، تطابق انرژی نوار ممنوعه اکسید روی (۳/۳۷ eV) و انرژی طول موج اشعه فرابنفش UV-A با



شکل ۷: طرح‌واره‌ای از نحوه اثر تابش فرابنفش بر رشد نانوسیم‌های اکسید روی، الف) به دلیل ذات n type نانوسیم‌های اکسید روی و وجود اکسیژن در محلول رشد، اکسیژن جذب سطح نانوسیم‌های اکسید روی شده و به صورت منفی شارژ می‌شود (O_2^- ، O^- و O^{2-}) که موجب ایجاد ناحیه تخلیه در سطح نانوسیم‌های اکسید روی خواهد شد، ب) تحت تابش نانوسیم‌های اکسید روی با اشعه فرابنفش که انرژی آن بزرگتر و یا برابر با انرژی نوار ممنوعه نانوسیم‌های اکسید روی باشد، جفت الکترون و حفره در نانوسیم‌ها تولید شده و به دلیل وجود سطحی منفی در آن‌ها، ناشی از جذب مولکول‌های الکترونگاتیو در سطح نانوسیم‌ها و گرادیان پتانسیل ناشی از این مولکول‌ها، حفره‌ها به سمت سطح نانوسیم‌ها جذب و تحت واکنش با گونه‌های اکسیژن موجود در سطح، موجب بازگشت الکترون‌های از دست رفته به نانوساختارها می‌شود و در نتیجه عمق ناحیه تخلیه کاهش می‌یابد، ج) با گسترش ناحیه تخلیه در سطح نانوسیم‌ها، به دلایل مذکور، بار منفی در سطح کم شده و در نتیجه یون‌های روی (Zn^{2+}) کمتری به سطح جذب می‌شوند و نرخ رشد پایین خواهد بود و د) پس از تابش نور فرابنفش و با کاهش عمق ناحیه تخلیه، یون‌های روی بیشتری به سطح نانوسیم‌ها جذب شده و سرعت رشد به شدت افزایش می‌یابد.

میزان افزایش نرخ رشد متناسب با تابش اشعه فرابنفش با طول موج‌های مختلف در شکل ۸ نشان داده شده است. هرچه این طول موج با نوار ممنوعه اکسید روی همپوشانی بیشتری داشته باشد (۳۶۵ nm) جفت الکترون حفره‌های بیشتری برانگیخته شده و طبق فرآیند توضیح داده شده، اکسید روی بار الکتریکی منفی تری خواهد داشت که در نتیجه جذب الکترواستاتیک یون‌های مثبت روی (Zn^{2+}) را که برای رشد نانوسیم حیاتی هستند، افزایش می‌دهد. البته اگرچه تابش اشعه فرابنفش نرخ رشد را افزایش می‌دهد ولی این کار می‌تواند به نوبه خود کیفیت ساختار کریستالی نانوسیم را به طور منفی تحت تاثیر قرار دهد. در واقع این کیفیت منوط به

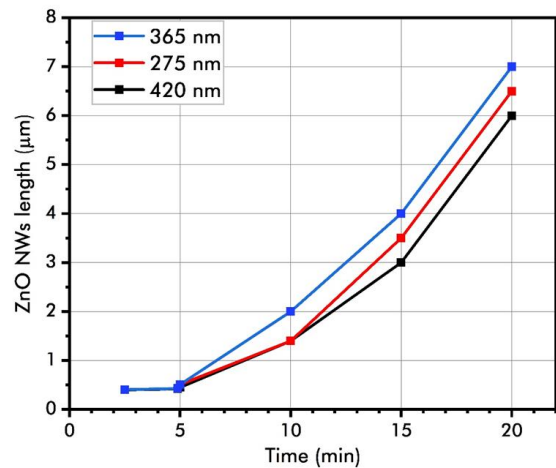
در حین رشد جذب سطح این نانوساختارها می‌شوند و از نظر بار الکتریکی به شکل‌های O_2^- ، O^- و O^{2-} درمی‌آیند. در نتیجه ساختار اکسید روی الکترون از دست داده و در سطح آن ناحیه تخلیه ایجاد می‌گردد (شکل ۷ الف). در مقابل، با تابش پیوسته اشعه فرابنفش به این ساختار در حین رشد، حفره‌های تولید شده به سطح اکسید روی حرکت کرده و در آنجا با یون‌های اکسیژن (از قبل تشکیل شده) واکنش می‌دهند (معادله‌های ۱، ۲، ۳ و ۴). در نتیجه، ناحیه تخلیه باریکتر و نانوسیم اکسید روی از لحاظ بار الکتریکی منفی تر می‌شوند (شکل ۷ ب). بار منفی القا شده بر روی سطح نانوسیم‌ها، تعداد بیشتری از یون‌های مثبت روی (Zn^{2+}) و مولکول‌های اکسیژن را به کمک نیروی الکترواستاتیک جذب می‌کند. لذا نرخ رشد نانوسیم‌ها افزایش می‌یابد و به دلیل هجوم مولکول‌های اکسیژن بیشتر به سمت نانوساختارها، فضاهای خالی با اکسیژن پر شده و تعدادی تهی‌جایی‌های اکسیژن کاهش می‌یابد. لذا تابش اشعه فرابنفش علاوه بر افزایش نرخ رشد، تعداد تهی‌جایی‌های اکسیژن را در سطح نانوساختارهای اکسید روی در حین رشد کاهش می‌دهد. از این‌رو ساختارهای بدست آمده کریستاله و دارای نقص کمتری هستند. بنابراین، نانوسیم‌هایی که با این روش رشد داده می‌شوند از نظر واکنش‌پذیری با مواد زیستی اطراف خود خنثی بوده و تمایل کمتری به آن‌ها دارند و در نتیجه زیست‌سازگارتر نیز خواهند بود. بطور کلی نحوه واکنش حفره‌های تولید شده توسط اشعه ماوراء بنفش با گونه‌های اکسیژن در سطح نانوسیم‌ها توسط معادلات زیر بیان می‌شود [۴۳، ۴۴]:



تعداد یون‌های روی جذب شده توسط نیروی الکترواستاتیک است. تا زمانی که این یون‌ها به تعداد محدودی بر روی سطح نانوسیم اکسید روی جذب شوند، نانوسیم‌ها قادر به حفظ ساختار کریستالی خود هستند و هر چه این یون‌ها با تعداد بیشتر به سمت نانوسیم‌ها جذب شوند، دیگر ساختار کریستالی بی‌عیب نخواهد بود. در واقع، با افزایش توان تابش، تعداد بیشتری از یون‌های روی به سمت نانوسیم‌ها حرکت می‌کنند و در نتیجه ساختار کریستالی فرصت کافی جهت شکل‌گیری نخواهد داشت و این امر زمینه‌ساز نقص در ساختار کریستالی می‌شود. بنابراین برای اینکه تابش اشعه فرابنفش بتواند در راستای دستیابی به ساختاری کریستاله و بی‌نقص به ما کمک کند، بایستی توان تابش در مقدار بهینه تنظیم شود.

یا فلور در فضاهای خالی موجود در سطح نانوسیم‌های اکسید روی می‌توان گفت که سطح نانوساختار غیرفعال (Passivate) خواهد شد و تعداد تهی‌جایی‌هایی اکسیژن به حداقل می‌رسد. لذا در این پژوهش ما در ادامه استفاده از تابش اشعه فرابنفش در حین رشد که منجر به کم شدن نقص در سطح نانوسیم‌ها می‌شود، از پلاسماهای اکسیژن نیز برای غیرفعال کردن سطح نانوساختارهای اکسید روی و به حداقل رساندن تعداد تهی‌جایی‌های اکسیژن استفاده می‌کنیم. بنابراین در این مرحله نمونه‌های رشدیافته اکسید روی در معرض پلاسماهای اکسیژن قرار گرفته و نتایج حاصل از آن با نتایج قرارگیری نانوسیم‌ها در معرض پلاسماهای گاز هیدروژن مقایسه می‌شود. لذا دو نمونه یکسان، بعد از رشد نانوسیم‌های اکسید روی، در معرض پلاسماهای اکسیژن و هیدروژن قرار می‌گیرند و زیست‌سازگاری آن‌ها با دو روش بررسی می‌شود. جهت پلاسمادهی، نمونه‌ها به صورت جداگانه درون دستگاه RIE (با استفاده از مولد AC با فرکانس ۱۳/۶ GHz و توان ۲۵۰-۲۰۰ W) قرار داده شده و به مدت ۱۰ s در معرض پلاسماهای اکسیژن و یا هیدروژن قرار می‌گیرند. در شکل ۹ عکس‌های SEM مربوط به نمونه‌ها را پس از قرارگیری در معرض دو پلاسما مشاهده می‌کنید. همان‌طور که شکل ۹ الف نشان می‌دهد پلاسماهای هیدروژن منجر به خرد شدن نانوسیم‌های اکسید روی شده است و این مساله ناشی از واکنش‌پذیری بالای یون‌های هیدروژن است. در واقع پلاسماهای هیدروژن نه تنها منجر به زیست‌سازگاری نانوساختار نمی‌شود بلکه با خرد کردن آن‌ها امکان برهمکنش نانوسیم‌های اکسید روی را با مواد زیستی افزایش می‌دهد که مطلوب نیست. در مقابل (شکل ۹ ب) پلاسماهای اکسیژن ساختار کریستالی و شش‌ضلعی نانوسیم‌های اکسید روی را به صورت کامل حفظ کرده و تاثیر منفی بر روی آن‌ها نداشته است. در ادامه زیست‌سازگاری نانوسیم‌های فرآوری شده با پلاسماهای اکسیژن توسط دو روش مورد بررسی قرار می‌گیرد.

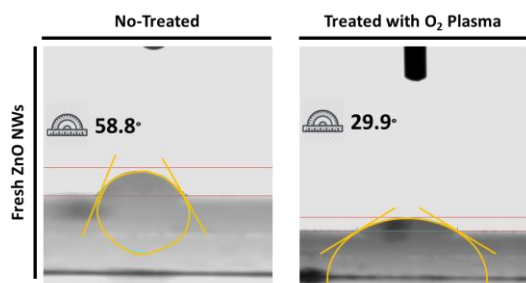
تعداد یون‌های روی جذب شده توسط نیروی الکترواستاتیک است. تا زمانی که این یون‌ها به تعداد محدودی بر روی سطح نانوسیم اکسید روی جذب شوند، نانوسیم‌ها قادر به حفظ ساختار کریستالی خود هستند و هر چه این یون‌ها با تعداد بیشتر به سمت نانوسیم‌ها جذب شوند، دیگر ساختار کریستالی بی‌عیب نخواهد بود. در واقع، با افزایش توان تابش، تعداد بیشتری از یون‌های روی به سمت نانوسیم‌ها حرکت می‌کنند و در نتیجه ساختار کریستالی فرصت کافی جهت شکل‌گیری نخواهد داشت و این امر زمینه‌ساز نقص در ساختار کریستالی می‌شود. بنابراین برای اینکه تابش اشعه فرابنفش بتواند در راستای دستیابی به ساختاری کریستاله و بی‌نقص به ما کمک کند، بایستی توان تابش در مقدار بهینه تنظیم شود.



شکل ۸: نمودار مقایسه نرخ رشد نانوسیم‌های اکسید روی در رشد هیدروترومال با ماکروویو به همراه تابش نور فرابنفش با طول موج‌های مختلف.

در مباحث قبلی عنوان شد که چگونه اشعه ماوراء بنفش کمک می‌کند که با کاهش تهی‌جایی‌های اکسیژن در سطح نانوسیم‌های اکسید روی به ساختارهایی کریستاله و با نقص کمتر دست پیدا کنیم. یکی دیگر از روش‌های حذف تهی‌جایی‌های اکسیژن استفاده از پلاسماهای گازهایی همچون اکسیژن [۴۵] و فلور [۴۶] است. در واقع با جانشینی اکسیژن

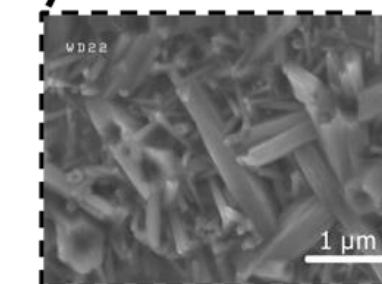
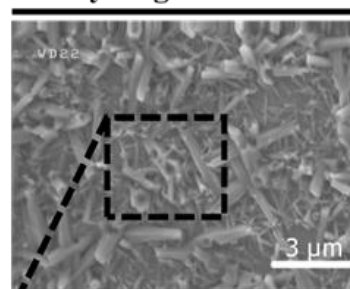
استفاده قرار می‌گیرد. در واقع بررسی میزان آبگریز بودن یا نبودن یک ماده جزو اولین سنجش‌هایی است که برای بررسی زیست‌سازگاری آن ماده انجام می‌گیرد؛ چرا که با این کار دیدی کلی در رابطه با تمایل چسبندگی سلول (یا هر جزء زیستی دیگر) به سطح آن ماده به ما داده می‌شود. برای اندازه‌گیری این اطلاعات بایستی زاویه تماس ماده مورد نظر با قطره آب اندازه‌گیری شود. در شکل ۱۰ میزان زاویه تماس نانو ساختارهای اکسید روی در دو حالت نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌کنید بعد از قرارگیری نانو سیم‌ها در معرض پلاسمای اکسیژن زاویه تماس آن نسبت به حالت فرآوری نشده کاهش پیدا کرده و لذا می‌توان نتیجه گرفت که سطح آبدوستی نانو سیم‌ها پس از قرار گرفتن در معرض پلاسمای اکسیژن بهبود پیدا می‌کند. کاهش زاویه تماس را می‌توان به دلیل باندهای معلق (Dangling Bond) اکسیژن دانست که توسط یون‌های فعال اکسیژن (درون پلاسمای اکسیژن) بر روی سطح نانو ساختار اکسید روی ایجاد می‌گردند. این باندهای معلق در سطح نانو ساختارها امکان قرارگیری مولکول‌های آب را افزایش می‌دهند و لذا آبدوستی سطح مورد نظر بهبود می‌یابد. بنابراین پلاسمای اکسیژن علاوه بر غیرفعال کردن سطح نانو ساختارها و حذف نهایی تهی‌جایی‌های اکسیژن، باندهایی مناسب برای قرارگیری مولکول‌های آب در سطح نانو ساختارها ایجاد می‌کند. این مساله تمایل قرارگیری سلول‌ها و دیگر بافت‌های زنده بر روی این نانو ساختارها را افزایش می‌دهد.



شکل ۱۰: تصاویر اندازه‌گیری زاویه تماس نانو سیم‌های اکسید روی با DMEM (محلول کشت سلولی بدون سرم)، همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، با فرآوری نانو سیم‌ها با پلاسمای اکسیژن، قابلیت ترشوندگی آن‌ها افزایش یافته است.

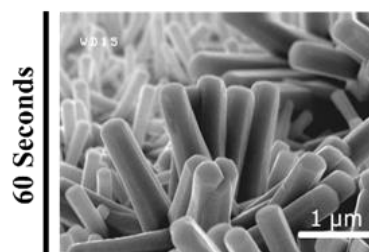
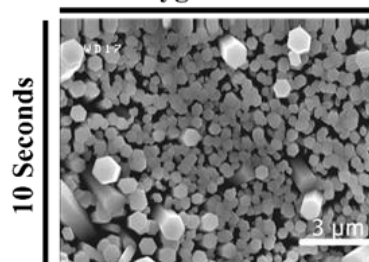
(الف)

Hydrogen Plasma



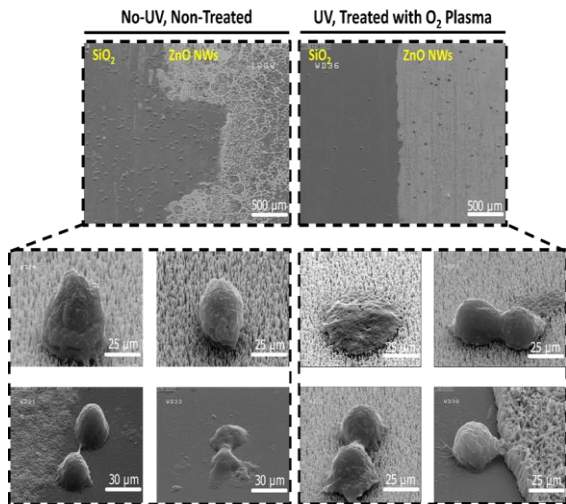
(ب)

Oxygen Plasma



شکل ۹: تصاویر SEM از نانو سیم‌های اکسید روی، تحت دو فرآوری مختلف. الف) فرآوری نانو سیم‌های ZnO تحت پلاسمای هیدروژن. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، پلاسمای هیدروژن آسیب جدی به نانو ساختارها وارد کرده و موجب تخریب کامل آن‌ها شده است، ب) فرآوری نانو سیم‌های ZnO تحت پلاسمای اکسیژن. به وضوح از تصاویر SEM پیداست که پلاسمای اکسیژن در ۱۰ s آسیب‌ناهنی به نانو سیم‌های ZnO وارد نمی‌کند؛ حال آنکه تحت پلاسمای اکسیژن به مدت ۶۰ s، ساختار شش ضلعی نانو سیم‌های ZnO آسیب دیده و زوایای تیز نانو ساختارها از بین رفته‌اند.

قابلیت ترشوندگی (Wettability) مشخصه‌ای پایه‌ای است که برای نفی و یا اثبات زیست‌سازگاری هر ماده‌ای مورد



شکل ۱۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کشت سلول‌ها بر نانوسیم‌های اکسید روی رشد داده شده با و بدون تابش نور فرابنفش، فرآوری شده و نشده با پلاسما اکسیژن. از تصاویر جمعیتی به وضوح پیداست که در نمونه فرآوری شده با پلاسما اکسیژن بیشترین تعداد سلول در سمت نانوسیم‌های اکسید روی قرار گرفته‌اند و تعداد سلول بسیار کمتری سمت اکسید سیلیسیم (زیر لایه ویفر سیلیسیم است که سطح آبریزی دارد، از این رو سطح آن قبل از رشد نانوسیم‌های اکسید روی با قرارگیری در کوره حرارتی تر، اکسید شده که آبدوست شود) هستند؛ حال آنکه در نمونه فرآوری نشده بیشترین تعداد سلول‌ها در سمت اکسید سیلیسیم قرار گرفته است. همان‌گونه که در یکی از تصاویر مربوط به نانوسیم‌های فرآوری شده با پلاسما اکسیژن پیدا است، یک سلول با قرارگیری در سمت اکسید سیلیسیم و کشیدن فیلوپدیاهای خود به سمت نانوسیم‌های اکسید روی، به سمت نانوسیم‌ها حرکت می‌کند که مثال بارزی از تمایل بالای سلول‌ها به رشد و نمو بر روی سطح نانوسیم‌های فرآوری شده است.

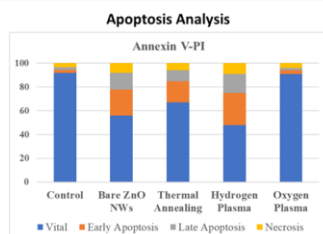
لذا با توجه به دو شکل ۱۱ و ۱۲ می‌توان گفت که نه تنها تعداد سلول‌های زنده بر روی ساختارهای اکسید روی فرآوری شده با پلاسما اکسیژن بیشتر است بلکه با توجه به عکس‌های SEM، سلول‌ها تمایل بیشتری به زندگی بر روی این ساختارها را دارند. بالا بودن درصد سلول‌های زنده بر روی نانوسیم‌های اکسید روی فرآوری شده با اکسیژن به دلیل حداقل شدن تعداد تهی‌جایی‌های اکسیژن با استفاده از تابش اشعه ماوراء بنفش در حین رشد و قرار گرفتن نانوساختارها در معرض پلاسما اکسیژن (بعد از رشد) است. همچنین تمایل سلول‌ها به زندگی بر روی نانوسیم‌های اکسید روی فرآوری شده با پلاسما اکسیژن به دلیل ایجاد باندهای

مطالعه برهم‌کنش سلول‌های زنده و نانوسیم‌های اکسید روی قدم بعدی در بررسی میزان سازگاری زیستی آنهاست. در این مرحله، تعدادی مساوی از سلول‌های رده MCF-10 (رده سلولی سالم پستان انسان) بعد از کشت بر روی سطح نانوسیم‌های اکسید روی، به مدت ۲۴ h در محیط انکوباتور (37°C ، ۵٪ گاز کربن دی‌اکسید و ۹۵٪ درصد هوا) نگهداری می‌شوند. این فرآیند برای دو نمونه جداگانه (UV + پلاسما اکسیژن) و (بدون UV + بدون پلاسما اکسیژن) بطور یکسان انجام می‌گیرد. در شکل ۱۱ عکس‌های SEM مربوط به نحوه قرارگیری سلول‌ها بر روی این دو نمونه را مشاهده می‌کنید. با توجه به این شکل سلول‌ها بیشتر تمایل به نشستن، تکثیر و تمایز بر روی نمونه‌ای را دارند که هم‌زمان از دو عامل اشعه فرابنفش و پلاسما اکسیژن برای افزایش زیست‌سازگاری آن استفاده شده است. همچنین در مقایسه بین دو نمونه که یکی از آنها نانوسیم فرآوری شده با پلاسما اکسیژن و دیگری نانوسیم بدون پلاسما اکسیژن است (در هر دوی آنها از اشعه UV در هنگام رشد استفاده شده است)، سلول‌ها سعی در خزیدن به سمت نانوسیم‌هایی دارند که در معرض پلاسما اکسیژن قرار گرفته است. چرا که این نانوسیم‌ها سطح آبدوست‌تری برای زندگی سلول‌ها دارند و لذا سلول‌ها ترجیح می‌دهند بر روی این سطح شروع به رشد و تکثیر کنند. در ادامه، توانایی زنده ماندن سلول‌ها بر روی نانوسیم‌های اکسید روی با استفاده از دو سنجش MTT و Annexin V/PI بررسی می‌گردد. این آزمون‌ها دید جامع و کمی از میزان حیات سلولی و جمعیت آنها را بر روی این نمونه‌ها بیان می‌کنند. سنجش‌ها برای نمونه‌های حرارت‌دیده (پس از رشد نانوسیم‌ها)، در معرض پلاسما اکسیژن، در معرض پلاسما هیدروژن و نمونه کنترل انجام گرفته است. همان‌طور که انتظار می‌رفت، با توجه به نتایج دو آزمایش MTT (شکل ۱۲ الف) و Annexin V/PI (شکل ۱۲ ب) نمونه‌ای که در معرض پلاسما اکسیژن قرار گرفته است، با استناد به بیشتر بودن تعداد سلول‌های زنده، بیشترین میزان زیست‌سازگاری را از خود نشان داده است.

(الف)

	Bare ZnO NWs ± 1%	Thermal Annealing ± 1%	Hydrogen Plasma ± 1%	Oxygen Plasma ± 1%	Control
Hydrothermal Growth	84%	87%	78%	93%	100%
Hydrothermal Growth + UV	78%	85%	72%	94%	100%
Microwave Assisted	74%	87%	64%	92%	100%
Microwave Assisted + UV	72%	87%	60%	95%	100%

(ب)



شکل ۱۲: الف) نتایج آزمون MTT کشت سلولی در حضور نانوسیم‌های اکسید روی و ب) نتایج آزمون آپوپتوز سلول‌های کشت داده شده بر نانوسیم‌های فرآوری شده.

در نهایت در جدول ۱ روش پیشنهادی در این مقاله برای رشد نانوسیم‌های کاملاً زیست‌سازگار اکسید روی با کارهای پیشین مقایسه شده است. با توجه به این جدول، نانوسیم‌های رشد یافته در این مطالعه علاوه بر اینکه در زمان کوتاه (۲۰ min) به طول مناسبی دست یافتند، کاملاً زیست‌سازگار نیز هستند. در حالی که در کارهای دیگر راجع به زیست‌سازگاری نانوسیم‌های اکسید روی بحثی نشده است و در حالت کلی اگر هم از نانوساختارهای اکسید روی برای اهداف زیستی استفاده کرده‌اند از خاصیت ضدباکتریایی و ضد سلول‌های سرطانی آن‌ها استفاده شده است؛ که در هر دو صورت سمیت نانوسیم‌های اکسید روی در این کاربردها کاملاً مشخص است. ولی در این مطالعه نانوسیم‌هایی کاملاً زیست‌سازگار ارائه شده است که در کاربردهای زیستی برای اهداف تشخیصی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

معلق است که توسط یون‌های فعال اکسیژن بر روی سطح نانوسیم‌های اکسید روی ایجاد می‌شوند. لذا با توجه به این توضیحات می‌توان گفت که پلاسمای اکسیژن علاوه بر به حداقل رساندن تعداد تهی‌جایی‌های اکسیژن (غیرفعال کردن سطح نانوساختارها) منجر به افزایش آبدوستی نانوسیم‌های اکسید روی می‌شود و این دو اثر مثبت در کنار استفاده از اشعه ماوراء بنفش در حین رشد کمک می‌کند که نانوساختارهای حاصل به بیشترین حد زیست‌سازگاری برسند. اگرچه یون‌های روی نیز با نفوذ به درون سلول و تغییرات ژنوم سلول در آسیب رساندن به آن نقش دارند ولی در واقع نقش هیدروژن پروکسید که به واسطه وجود تهی‌جایی‌های اکسیژن در ساختار نانوسیم‌ها تولید می‌شود (تنش اکسایشی)، پررنگ‌تر است. در مقابل با پلاسمای اکسیژن، پدیده افزایش آبدوستی با پلاسمای هیدروژن نیز می‌تواند امکان‌پذیر باشد ولی به دلیل واکنش‌پذیری بسیار بالای یون‌های هیدروژن، میزان آسیب وارد شده به نانوسیم‌ها به حدی است که تعداد قابل توجهی از نانوسیم‌ها را با خود شسته و هم‌چنین با شکستن ساختار آن‌ها، سلول‌ها را بیشتر در معرض یون‌های فعال روی و هم‌چنین تولید بیشتر هیدروژن پروکسید قرار می‌دهد. با توجه به شکل ۱۲ مشاهده می‌کنید که در روش دیگری که در آن از حرارت‌دهی برای افزایش زیست‌سازگاری نانوسیم‌ها استفاده شده است، میزان افزایش زیست‌سازگاری تا حد مناسبی نسبت به حالتی که نانوسیم‌ها بعد از رشد تحت فرآیند گرمادهی قرار نگرفته‌اند، افزایش یافته است. ولی این روش در مقابل با روش پیشنهادی در این مقاله بازده کمتری دارد.

جدول ۱: مقایسه بین روش‌های مختلف رشد نانوسیم‌های اکسید روی با روش پیشنهادی در این مقاله.

روش سنتز	پوش ماده‌ها	زیولایه	زمان رشد	دمای رشد (°C)	دمای انیل کردن (°C)	مدت زمان انیل کردن	درمان جانی	طول نانوسیم‌ها (um)	قطر نانوسیم‌ها (nm)	زیست‌سازگاری	مراجع
هیدروترمال	زینک نترات، هگزامتین ترامین	ITO و شیشه	۲ الی ۳ ساعت	۸۰ الی ۹۰	۹۰ الی ۱۱۰	۳۰ دقیقه	تنظیم pH	-	۸۰ الی ۷۰۰	-	[۴۷]
هیدروترمال	زینک نترات، سدیم هیدروکسید	شیشه	۹۰ دقیقه	۷۰	۵۰۰	۱ ساعت	تنظیم PH و غلظت NaOH	1	۱۰۰	آبی باکتریال	[۴۸]
هیدروترمال	زینک نترات، هگزامتین ترامین	ویفر سیلیسیم	۱ ساعت	130	۳۰ الی ۵۴	-	پلاسمای اکسیژن	۲۵ الی 20	۴۰۰	-	[۴۹]
هیدروترمال	زینک نترات، هگزامتین ترامین	شیشه	۱۰۰ دقیقه	۹۰	۳۵، ۱۵۰، ۲۵۰	۱ ساعت	-	-	۱۱۱ الی ۱۴۹	-	[۵۰]
هیدروترمال	زینک نترات، هگزامتین ترامین، سدیم هیدروکسید	فیبر کربن	۴ ساعت	۹۵	۱۰۵	۱۲ ساعت	-	-	-	-	[۵۱]
هیدروترمال	زینک استات، سدیم هیدروکسید، سدیم لوریل سولفات، پلی اتیلن گلیکول	اکسید آلومینوم منتقل شده بر روی	۱۵ ساعت	۱۶۰	۴۰۰	۴ ساعت	-	۰/۶ الی ۵۲	۱۲۰ الی ۵۴۰	-	[۵۲]
هیدروترمال	زینک نترات، هگزامین	شیشه	۲ ساعت	۹۰	-	-	-	۰/۳	۱۰۰	-	[۵۳]
هیدروترمال	زینک نترات، هگزامتین ترامین	-	۴۸ ساعت	۱۵۰	۶۰۰	۱۵ دقیقه	-	۱	۲۰	-	[۵۴]
هیدروترمال	زینک نترات، هگزامتین ترامین، سدیم فلوراید	-	۵ ساعت	۹۰	۴۰۰	۲ ساعت	-	۱۵ میکرومتر	-	-	[۵۵]
هیدروترمال	زینک استات، زینک کلوراید، سدیم هیدروکسید	-	۴ ساعت	۸۰	۶۰	۵ ساعت	-	۰/۴ الی ۰/۷	۱۰۰ الی ۳۰	-	[۵۶]
هیدروترمال	زینک استات، زینک کلوراید، سدیم هیدروکسید	-	۴۸ ساعت	۲۰۰	۶۰	۵ ساعت	-	۹ الی ۳	۱۰۰ الی ۱۲۰۰	-	[۵۶]
هیدروترمال	زینک نترات، هگزامتین ترامین، پلی اتیلن‌جین	سیلیکون <100>	۱-۱۲ ساعت	۹۵	۸۰	-	-	۲۵	۲۰ الی ۳۰	-	[۵۷]
هیدروترمال	زینک کلوراید، سدیم لوریل سولفات، سدیم کربنات	-	۱۲ ساعت	۱۴۰	۶۰	۵ ساعت	-	۲۰	۲۰ الی ۱۰۰	-	[۵۸]

[۵۹]	-	-	چند صد نانومتر الی ۱ میکرومتر	-	-	۶۵	۹۵	۳۰ دقیقه الی ۴۸ ساعت	-	زینک نائرایت، هگزامتیلن ترامین، تری سدیم سیترات	هیدروترمال
[۶۰]	-	۷۰	۱۲	-	۹۰ دقیقه	۳۰۰	۱۰۰	۲۴۰ دقیقه	پهینه	زینک استات، اتانول آمین	هیدروترمال
در کار حاضر	MCF-10	۹۴٪ زیست سازگاری یا سلول‌های سالم	۶۰	۷	استفاده از تابش UV در حین رشد، استفاده از پلاسمای اکسیژن بعد از رشد	۳۰ دقیقه	۳۵۰	۲۰ دقیقه	پهینه، وافر سیلیسیم	زینک نائرایت، هگزامتیلن ترامین، پلی اتیلنیمین، آمونیوم هیدروکسید	هیدروترمال
								استفاده از انرژی مایکروویو با توان ۸۰۰ W			

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش برای اولین بار روشی فوق سریع و بهینه برای رشد نانوسیم‌های اکسید روی ارائه شد که علاوه بر افزایش نرخ رشد نسبت به روش‌های موجود، می‌تواند ساختارهایی کریستاله و بی‌نقص را نتیجه دهد. در واقع در این روش با استفاده از محفظه ماکروویو و تابش اشعه فرابنفش (در حین رشد) علاوه بر افزایش نرخ رشد نسبت به دیگر روش‌ها، تعداد تهی‌جایی‌های اکسیژن کاهش پیدا کرده و بعد از قرارگیری نانوسیم‌های رشد یافته در معرض پلاسمای اکسیژن، سطح نانوساختارها غیرفعال شده و در نتیجه تعداد فضاهای خالی اکسیژن به حداقل رسید. نانوسیم‌های اکسید روی حاصل از روش پیشنهادی زیست‌سازگاری بالایی داشته و برای بررسی این مساله از روش‌های مختلفی هم‌چون اندازه‌گیری آبدوستی نانوساختارها (با استفاده از اطلاعات زاویه تماس)، برهمکنش یک نوع رده سلولی با این نانوساختارها و در نهایت از دو آزمون زیستی MTT و Annexin V/PI استفاده شد. نتایج حاصل از این آزمایش‌ها نشان داد که استفاده هم‌زمان از تابش اشعه فرابنفش در حین رشد و قرارگیری نانوساختارها در معرض پلاسمای اکسیژن بعد از رشد می‌تواند ساختارهایی کاملاً زیست‌سازگار به ما

عرضه کند که استفاده از آن‌ها در حوزه حسگرهای زیستی می‌تواند مفید واقع شود.

مراجع

- [1] V. Gerbreder, M. Krasovska, I. Mihailova, A. Ogurcovs, E. Sledevskis, A. Gerbreder, E. Tamaniš, I. Kokina, *Sensing and Bio-Sensing Research*, **23**, 2019, 100276.
- [2] B. Ortiz-Casas, A. Galdamez-Martinez, J. Gutierrez-Flores, A. Baca Ibanez, P. Kumar Panda, G. Santana, H.A. de la Vega, M. Suar, C. Gutierrez Rodelo, A. Kaushik, Y. Kumar Mishra, A. Dutt, *Materials Today*, **50**, 2021, 5333.
- [3] B. Ghanbari-Shohany, A. Khorsand-Zak, *Ceramics International*, **46**, 2020, 5507.
- [4] S. Agarwal, P. Rai, E.N. Gatell, E. Llobet, F. Guell, M. Kumar, K. Awasthi, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **292**, 2019, 24.
- [5] S. Goel, B. Kumar, *Journal of Alloys and Compounds*, **816**, 2020, 152491.
- [6] R.O. Yathisha, Y. Arthoba Nayaka, *Russian Journal of Electrochemistry*, **57**, 2021, 784.
- [7] A. Mouden, N. Kaur, N. Poli, D. Zappa, E. Comini, *Nanomaterials*, **10**, 2020, 1940.
- [8] K. Davis, R. Yarbrough, M. Froeschle, J. White, H. Rathnayake, *RSC Advances*, **9**, 2019, 14638.
- [9] Y.C. Chen, Y.H. Tu, L.W. Chen, Y.H. Lai, M.F. Tsai, Y.X. Lin, H.C. Lai, C.Y. Chiang, H.J. Liu, H.C. Pan, T.Y. Yang, D. Zhang, J. Seidel, J.M. Wu, Y.L. Chueh, W.H. Chang, C.S. Ku, S.H. Chen, L. Chang, Y.H. Chu, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 2021, 18991.
- [10] W. Liu, W. Zhan, X. Jia, Q. Liu, R. Chen, D. Li, Y. Huang, G. Zhang, H. Ni, *Applied Surface Science*, **480**, 2019, 341.
- [11] R. Sha, S.K. Puttapati, V.V.S.S. Srikanth, S. Badhulika, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **785**, 2017, 26.
- [12] P.A. Uribe, C.C. Ortiz, D.A. Centeno, J.J. Castillo, S.I. Blanco, J.A. Gutierrez, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **561**, 2019, 18.
- [13] N. Agrawal, B. Zhang, C. Saha, C. Kumar, X. Pu, S. Kumar, *J Lightwave Technol*, **38**, 2020, 2523.

- [38] A. Elbourne, S. Cheeseman, P. Wainer, J. Kim, A.E. Medvedev, K.J. Boyce, C.F. McConville, J. Van Embden, *ACS Applied Biomaterials*, **3**, 2020, 2997.
- [39] A. Kushwaha, M. Aslam, *Journal of Applied Physics*, **112**, 2012, 054316.
- [40] K. Yadav, S.K. Gahlaut, B. Mehta, J. Singh, *Applied Physics Letters*, **108**, 2016, 071602.
- [41] J.H. Tian, J. Hu, S.S. Li, F. Zhang, J. Liu, J. Shi, X. Li, Z.Q. Tian, Y. Chen, *Nanotechnology*, **22**, 2011, 245601.
- [42] R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, A. Umar, *Nano-Micro Letters*, **7**, 2015, 97.
- [43] J. Bao, I. Shalish, Z. Su, R. Gurwitz, F. Capasso, X. Wang, Z. Ren, *Nanoscale Research Letters*, **6**, 2011, 1.
- [44] R. Mardosaitė, A. Jurkeviciute, S. Rackauskas, *Crystal Growth & Design*, **21**, 2021, 4765.
- [45] F. Yang, J. Guo, L. Zhao, W. Shang, Y. Gao, S. Zhang, G. Gu, B. Zhang, P. Cui, G. Cheng, *Nano Energy*, **67**, 2020, 104210.
- [46] E. Polydorou, A. Zeniou, D. Tsikritzis, A. Soultati, I. Sakellis, S. Gardelis, T.A. Papadopoulos, J. Briscoe, L.C. Palilis, S. Kennou, *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 2016, 11844.
- [47] V. Gerbreder, M. Krasovska, E. Sledevskis, A. Gerbreder, I. Mihailova, E. Tamanis, A. Ogurcovs, *CrystEngComm*, **22**, 2020, 1346.
- [48] O. Akhavan, M. Mehrabian, K. Mirabbaszadeh, R. Azimirad, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **42**, 2009, 225305.
- [49] T. Demes, C. Ternon, F. Morisot, D. Riassetto, M. Legallais, H. Roussel, M. Langlet, *Applied Surface Science*, **410**, 2017, 423.
- [50] E. Muchuweni, T. Sathiaraj, H. Nyakoty, *Materials Science and Engineering: B*, **227**, 2018, 68.
- [51] F. Xie, W. Hu, D. Ning, L. Zhuo, J. Deng, Z. Lu, *Ceramics International*, **44**, 2018, 4204.
- [52] S. Zhao, Y. Shen, X. Yan, P. Zhou, Y. Yin, R. Lu, C. Han, B. Cui, D. Wei, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **286**, 2019, 501.
- [53] I.Y. Bu, Y.M. Yeh, *Ceramics International*, **38**, 2012, 3869.
- [54] C.P. Burke-Govey, N.O. Plank, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, **31**, 2013, 06F101.
- [55] Z. Cao, Y. Wang, Z. Li, N. Yu, *Nanoscale Research Letters*, **11**, 2016, 1.
- [56] K. Elen, H. Van den Rul, A. Hardy, M.K. Van Bael, D. Franco, J. Mullens, *Nanotechnology*, **20**, 2009, 055608.
- [57] Z. Han, S. Li, J. Chu, Y. Chen, *Journal of Semiconductors*, **34**, 2013, 063002.
- [58] H. Hu, X. Huang, C. Deng, X. Chen, Y. Qian, *Materials Chemistry and Physics*, **106**, 2007, 58.
- [59] C.L. Kuo, T.J. Kuo, M.H. Huang, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 2005, 20115.
- [60] Z. Zhang, J. Yan, D. Hui, J. Yun, C. Zhai, W. Zhao, *Journal of Alloys and Compounds*, **650**, 2015, 374.
- [14] P. Soundharraj, D. Dhinasekaran, A.R. Rajendran, A. Prakasarao, S. Ganesan, *New Journal of Chemistry*, **45**, 2021, 6080.
- [15] X. Guo, L. Zong, Y. Jiao, Y. Han, X. Zhang, J. Xu, L. Li, C. Zhang, Z. Liu, Q. Ju, J. Liu, Z. Xu, H.D. Yu, W. Huang, *Analytical Chemistry*, **91**, 2019, 9300.
- [16] S. Verma, S.P. Singh, *MRS Communications*, **9**, 2019, 1227.
- [17] B. Ramya, P.G. Priya, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **32**, 2021, 21406.
- [18] F. Alam, A.H. Jalal, S. Forouzanfar, M. Karabiyik, A.R. Baboukani, N. Pala, *IEEE Sensors Journal*, **20**, 2020, 5102.
- [19] H.T. Hussein, M.H. Kareem, A.M. Abdul Hussein, *Optik*, **248**, 2021, 168107.
- [20] Q. Ren, Y.Q. Cao, D. Arulraj, C. Liu, D. Wu, W.M. Li, A.D. Li, *Journal of the Electrochemical Society*, **167**, 2020, 067528.
- [21] A. Narayana, S.A. Bhat, A. Fathima, S.V. Lokesh, S.G. Surya, C.V. Yelamaggad, *RSC Advances*, **10**, 2020, 13532.
- [22] Y. Liang, *Physics Letters A*, **383**, 2019, 2928.
- [23] B. ElZein, Y. Yao, A.S. Barham, E. Dogheche, G.E. Jabbour, *Materials*, **13**, 2020, 4427.
- [24] A. Galdamez-Martinez, G. Santana, F. Guell, P.R. Martinez-Alanis, A. Dutt, *Nanomaterials*, **10**, 2020, 857.
- [25] B. Abdallah, M. Kakhia, W. Zetoun, N. Alkafri, *Microelectronics Journal*, **111**, 2021, 105045.
- [26] S.I. Yun, H.M. Kim, S.K. Lee, C.W. Baek, J.H. Park, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **29**, 2019, 115017.
- [27] H. Guo, R. Ding, N. Li, K. Hong, L. Liu, H. Zhang, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **105**, 2019, 156.
- [28] H.O. Chu, W. Quan, Y. Shi, S. Song, W. Liu, Z. Shun, D. Gibson, Y. Alajlani, L. Cheng, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **30**, 2020, 191.
- [29] P. Obreja, D. Cristea, A. Dinescu, C. Romanitan, *Applied Surface Science*, **463**, 2019, 1117.
- [30] J. Qiu, X. Li, F. Zhuge, X. Gan, X. Gao, W. He, S.J. Park, H.K. Kim, Y.H. Hwang, *Nanotechnology*, **21**, 2010, 195602.
- [31] C. Xu, P. Shin, L. Cao, D. Gao, *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 2010, 125.
- [32] H.E. Unalan, P. Hiralal, N. Rupesinghe, S. Dalal, W.I. Milne, G.A. Amaratunga, *Nanotechnology*, **19**, 2008, 255608.
- [33] S. Mahpeykar, J. Koohsorkhi, H. Ghafoori-Fard, *Nanotechnology*, **23**, 2012, 165602.
- [34] V. Lakshmi Prasanna, R. Vijayaraghavan, *Langmuir*, **31**, 2015, 9155.
- [35] X. Xu, D. Chen, Z. Yi, M. Jiang, L. Wang, Z. Zhou, X. Fan, Y. Wang, D. Hui, *Langmuir*, **29**, 2013, 5573.
- [36] T.S. Gechev, F. Van Breusegem, J.M. Stone, I. Denev, C. Laloï, *Bioessays*, **28**, 2006, 1091.
- [37] C. Karthikeyan, N. Tharmalingam, K. Varaprasad, E. Mylonakis, M.M. Yallapu, *Carbohydrate Polymers*, **274**, 2021, 118646.