

لایه نشانی و مشخصه یابی ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید روی با ناخالصی منیزیم تهیه شده به روش اسپری پایرولیز: بررسی خواص ضد میکروبی

مدادی، پری سادات^{۱,۲}; شاه طهماسبی، ناصر^۱; کمپانی، احمد^{۱,۲}; مشرفی، منصور^{۲,۳}; باقری محققی، محمد مهدی^۱; حسینی مشهد طرقی، آسیه سادات^{۱,۲}

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، میدان آزادی، مشهد

^۱ مرکز پژوهشی علوم و فناوری نانو، دانشگاه فردوسی مشهد، میدان آزادی، مشهد

^۲ گروه زیست شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، میدان آزادی، مشهد

^۳ مارسه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه دامغان، دامغان

چکیده

لایه های نازک اکسید روی با مقادیر مختلف ناخالصی منیزیم به روش اسپری پایرولیز بر روی بستر شیشه ای لایه نشانی شد. ویژگی های ساختاری و موروف‌لوزی سطحی نمونه ها با استفاده از دستگاه پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (STM) بررسی شد. اندازه-گیری های اپتیکی لایه ها توسط طیف سنج UV-vis انجام شد. تمامی نمونه ها به صورت یکنواخت رشد کرده و جهت گیری بالایی را در راستای (۲۰۰) از خود نشان می دهند. با افزایش میران ناخالصی اندازه دانه ها کاهش و گاف اپتیکی لایه ها افزایش می یابد. مطالعات ضد میکروبی حاکمی از فعالیت ضد میکروبی قابل ملاحظه نمونه هاست که با افزودن ناخالصی منیزیم شدت بیشتری پیدا می کند.

کلمات کلیدی: لایه نازک اکسید روی، اسپری پایرولیز، ضد میکروبی، گاف اپتیکی

Structural and optical characterization of ZnO:Mg thin films deposited by spray pyrolysis method: study of antibacterial properties

Madahi, parasadat^{1,2}; Shahtahmasebi, Nasser^{1,2}; Kompany, Ahmad^{1,2}, Mashreghi, Mansour^{2,3}; Bagheri- Mohagheghi, Mohamad Mehdi⁴; Hoseini Mashhad Toroghi, Asieh sadat^{1,2}

¹Department of physics, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad

² Nanoresearch Center, Fedrowsi University of mashhad, Mashhad

³ Department of biology, Ferdowsi University of Mashad, Mashhad

⁴School of physics, University of Damghan, Damghan

Abstract

ZnO:Mg thin films with different amount of Mg were deposited on glass substrate using spray pyrolysis. The structural, optical and antibacterial properties of the films were studied as a function of the dopant concentration. ZnO:Mg films were characterized using methods such as X-Ray Diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Scanning Tunneling Microscopy (STM) and UV-Vis spectroscopy. The samples show hexagonal Wurtzite structure, with no phase segregation. The antibacterial activities of the samples were tested against Escherichia coli (Gram negative) cultures by drop test method. Optical studies show the increase of optical band gap with doping.

PACS NO:

در زمینه های مختلفی چون الکترونیک، اسپیترونیک، سلول های

مقدمه

خورشیدی و اکسید های رسانای شفاف پیدا کرده است [۱]. این

اکسید روی به عنوان یک نیمرسانای ترکیبی II-VI، با توجه به

ترکیب هنچنین به دلیل سازگاری با محیط زیست و غیر سمی

ویژگی های جالب الکتریکی، نوری و مغناطیسی کاربرد گسترده ای

در آب دیونیزه و -۲-پروپانول (۱:۳) لایه نشانی شد. نسبت مولی Mg/Zn برای در صدهای مختلف ناخالصی تنظیم شد.

برای مشخصه یابی ساختاری نمونه‌ها از طیف‌سنجی پرتو ایکس در محدوده ۳۰-۷۰ درجه با گام 0.04° استفاده شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تونلی (STM) برای بررسی مورفلوژی سطحی و اندازه دانه‌ها استفاده شد. برای مطالعات اپتیکی طیف جذبی درناحیه فرابنفش- مرئی از نمونه‌های توسط طیف‌سنج UV-Vis (2950 UVD) تهیه گردید.

خاصیت ضدمیکروبی لایه‌ها بر روی باکتری *E.coli* مطابق روش اشاره شده در مرجع ۴ مورد مطالعه قرار گرفت.

نتایج و بحث:

مطالعه ساختاری

شکل ۱. الگوی پراش بدست آمده از نمونه‌ها قله‌ای شدید مربوط به صفحه (۰۰۲) در ساختار شش‌گوشی وورتیت را نمایش می-دهد. شدت زیاد این قله نسبت به قله‌های دیگر، بیانگر جهت‌گیری بلوری لایه‌ها در راستای این صفحه است. هیچ قله‌ای مربوط به ساختار مکعبی MgO مشاهده نمی‌شود. این نتیجه نشان می‌دهد که Mg^{2+} می‌تواند بدون ایجاد فاز ثانویه، جایگزین Zn^{2+} در شبکه شش‌گوشی اکسید روی شود؛ که البته این نتیجه بدلیل شیاهت شعاع‌های یونی این دو اتم (0.57 \AA برای Mg و 0.60 \AA برای Zn)، دور از انتظار نیست^[۵]. نتایج همچنین حاکی از آن است که با افزایش میزان ناخالصی، از شدت قله‌های مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۱۰۲) و (۱۰۳) کاسته می‌شود و در غلظت ناخالصی ۱۵٪ این قله‌ها ناپدید می‌شوند که منجر به نظم بلوری بیشتر می‌گردد. اندازه متوسط بلورک‌ها از رابطه شرر 27 nm بدست می‌آید.

مورفلوژی سطح:

شکل ۲. تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی را نشان می‌دهد. لایه‌ها به صورت کاملاً یکنواخت بر روی بستر رشد کرده‌اند. ایتم تصاویر همچنین کاهشی را در اندازه دانه‌ها در اثر افزایش میزان ناخالصی نشان می‌دهند.

بودن برای انسان در کاربردهای پزشکی نظری حسکرهای زیستی نیز مورد توجه است^[۲].

نگرانی فراینده درمورد آلودگی‌های میکروبی، منجر به استفاده گسترده از مواد ضدغوفونی کننده و آنتی‌بیوتیک‌ها شده است. به خصوص پوشش‌های ضدمیکروبی که باعث کاهش احتمال انتشار میکروب‌ها و هزینه‌های استریلیزاسیون می‌شود. نشان داده شده که ZnO به همراه اکسیدهای فلزی دیگری چون MgO و CaO فعالیت ضد میکروبی قابل ملاحظه‌ای دارد. در این میان اکسید روی به چهت دارا بودن خاصیت ضد میکروبی در pH خشی و سازگاری زیستی بالا در حوزه‌هایی که در تماس مستقیم با انسان آند، مورد توجه است.

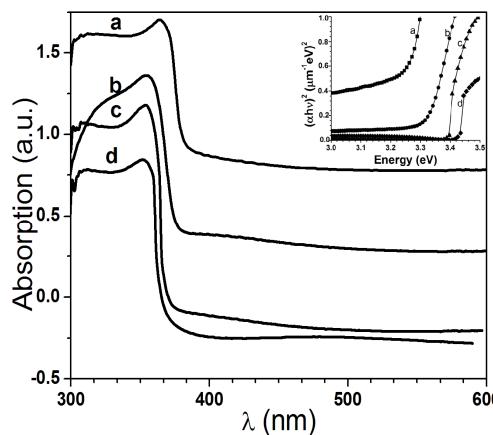
به طور کلی برای لایه‌نشانی اکسید روی از روش متفاوتی چون سل-ژل، لایه‌نشانی پالس لیزری، اسپری پایرولیز و... استفاده می‌شود. در این میان استفاده از اسپری پایرولیز به دلیل سهولت انجام، هزینه کم و امکان تولید انبوه مورد توجه است.

در مطالعه قبلی نشان داده شد که نانوذرات اکسیدروی رفتار ضدمیکروبی قابل ملاحظه‌ای دارند. در مطالعه پیش رو می‌خواهیم این ویژگی را در لایه‌های نازک نانوساختار اکسید روی بررسی کنیم. به این منظور، لایه‌های نازک اکسید روی با مقادیر مختلف ناخالصی منیزیم به روش اسپری پایرولیز بر روی بستر شیشه‌ای لایه نشانی شد. ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی و مورفلوژی نمونه‌ها، علاوه بر ویژگی ضدمیکروبی آن مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار:

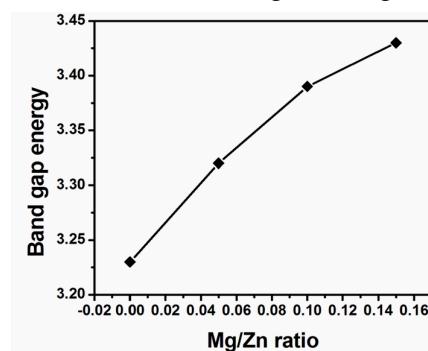
اسپری پایرولیز روشنی مناسب برای لایه نشانی اکسیدهای فلزی است. در این روش محلول حاوی اتم‌های فلزی مورد نظر بر روی بستری در دما بالا اسپری می‌شوند. قطرات بسیار ریز محلول هنگام رسیدن به سطح بستر، طی یک سری واکنش‌های شیمیایی به اکسید فلز تبدیل شده و به سطح بستر می‌چسبند^[۳]. نازک اکسید روی با مقادیر مختلف ناخالصی منیزیم بر روی بستر شیشه‌ای در دمای 450°C با اسپری کردن 100 cc محلول 15 مولار استات روی

در شکل ۳. جذب اپتیکی لایه‌ها را در محدوده $300\text{--}600\text{ nm}$ مشاهده می‌شود. تمامی نمونه‌ها به جذب تیزی در ناحیه UV از خود نشان می‌دهند. جابجایی لبه جذب از 352 nm به 362 nm با افزایش میزان ناخالصی از 0% به 15% قابل مشاهده است. نتایج همچنین گویای افزایش عبور با افزایش مشارکت ناخالصی است.

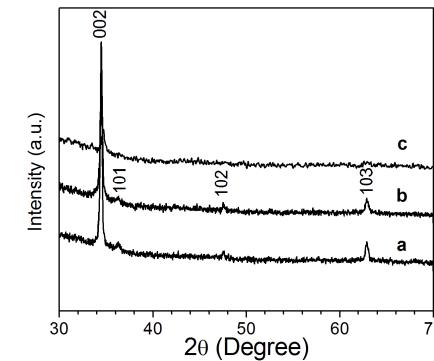


شکل ۳. طیف جذبی نمونه (a) ZnO خالص (b) ZnO: Mg 5% (c) ZnO: Mg 10% (d) ZnO: Mg 15%

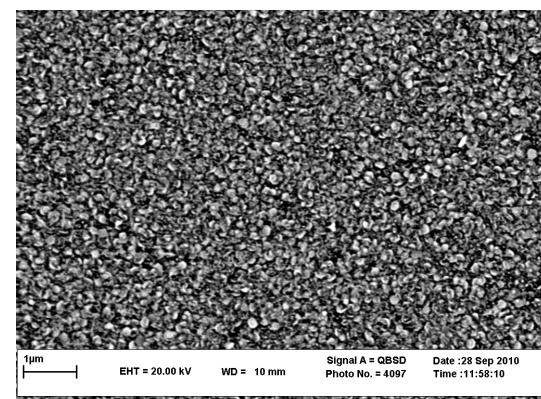
گاف اپتیکی لایه‌ها از رابطه تاولک محاسبه شد. محاسبات افزایش گاف انرژی اپتیکی با افزایش نیزان ناخالصی را نشان می‌دهد. دلیل این امر را می‌توان در افزایش نقص بلوری در اثر اضافه شدن اتم‌های منیزیم یافت. علاوه بر آن، اتم‌های منیزیم به علت الکترون‌خواهی کمتر، الکترون‌های بیشتری را در بلور مشارکت می‌دهند؛ این الکترون‌ها با اشغال کردن ترازهای پایین نوار رسانش، باعث افزایش انرژی لازم برای انتقال الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش می‌شوند [۱۱]. شکل ۴. تغییرات گاف انرژی با افزایش ناخالصی را نشان می‌دهد.



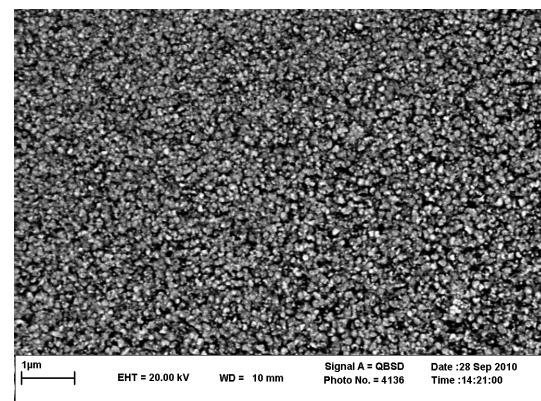
شکل ۴. تغییرات گاف انرژی با افزایش ناخالصی



شکل ۱. الگوی پراش بدست آمده از نمونه‌ها با در صدهای ناخالصی مختلف نتایج بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی تونلی در تطابق با تصاویر SEM تشکیل دانه‌های کروی را نشان می‌دهد. تصاویر STM همچنین حاکی از افزایش ارتفاع دانه‌ها با افزایش میزان ناخالصی است (شکل ۴).

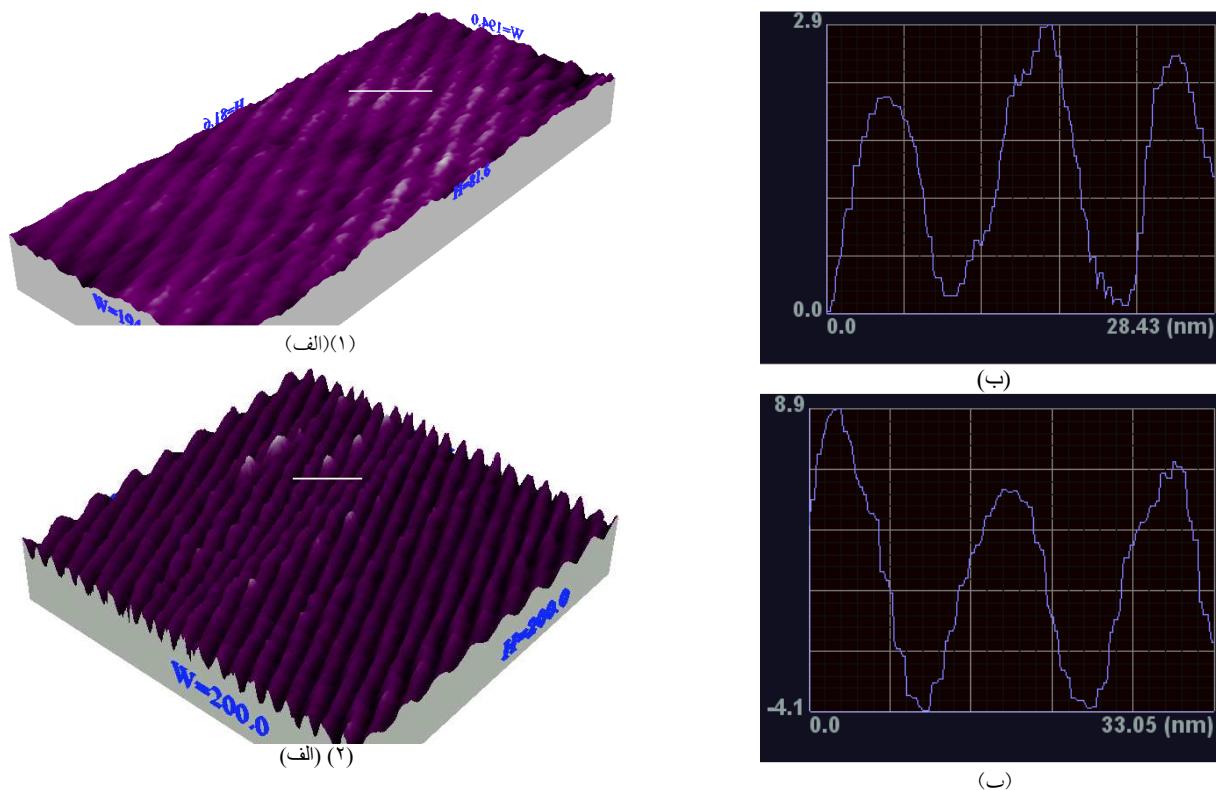


(الف)

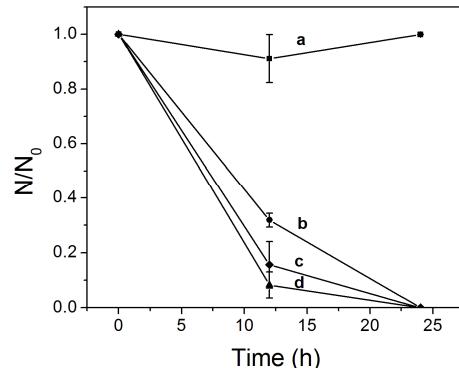


(ب)

شکل ۲. تصویر SEM نموده (الف) خالص (ب) اکسید روی با 15% منیزیم
مطاله اپتیکی



شکل ۵. تصاویر STM نمونه ۱) خالص ۲) اکسید روی با ۱۵٪ ناخالصی



شکل ۶. تعداد نسبی باکتری های زنده مانده (a) شاهد (b) نمونه خالص (c) ۱۵٪ (d) ۰.۱۵٪

مراجع

- 1) Ü. Özgür et al, J Applied Physics, 98, (2005)
- 2) Z.L. Wang, J. Phys.: Condens. Matter **16** (2004) R829–R858
- 3) T. Prasada Rao. Et al, Applied Surface Science 255 (2009) 4579–4584
- 4) C.C. Trapalis, Journal of Sol-Gel Science and Technology 26,(2003), 1213–1218
- 5) J.Bian et al ., J Materials Processing Technology ,189, (2007) 473–476
- 6) H. Chen et al, Physica E 42 (2010) 1487–1491.

خواص ضد میکروبی

رفتار ضد میکروبی نمونه ها به روش تست قطره ای [۹] سنجیده شد و نتایج آن در شکل ۶. مشاهده می شود. N/N_0 نسبت تعداد باکتری های زنده مانده بر روی سطح نمونه ها به تعداد باکتری های زنده مانده بر روی سطح نمونه شاهد است. ملاحظه می شوی که بعد از گذشت ۲۴ ساعت تنها تعداد اندکی از باکتری های زنده مانده اند، که نشاندهنده خاصیت ضد میکروبی قابل ملاحظه لایه های نازک اکسید روی می باشد. این رفتار با افزودن ناخالصی منیزیم شدت می یابد. دلیل این امر را می توان در کوچکتر شدن اندازه Mg دانه ها و افزایش در ناهمواری سطح یافت. همچنین اتم های Mg به علت الکترون خواهی کمتر به راحتی الکترون از دست می دهند، و این الکترون های آزاد شده می توانند باعث بهبود فعالیت ضد میکروبی شوند.