



کندوپاش پلاسمایی به عنوان روشی نوین جهت ایجاد لایه رسانای انعطاف‌پذیر فیبروین ابریشم

مائده قاسمی^{۱*}، فاطمه نریمانی^۱، مجید عشق آبادی^۱

۱. گروه فیزیک اتمی و مولکولی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، صندوق پستی: ۹۵۴۴۷-۴۷۴۱۶، بابلسر- ایران

۲. هسته‌ی پژوهشی پلاسمای، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، صندوق پستی: ۹۵۴۴۷-۴۷۴۱۶، بابلسر- ایران

*Email: ma.ghasemi@umz.ac.ir

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۳/۳۱ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۶/۲۰

چکیده

در این پژوهش، از روش نوین کندوپاش پلاسمایی برای لایه‌نشانی مس بر فیلم فیبروین ابریشم استفاده شده است. به دلیل خواص منحصر به فرد فیبروین ابریشم از جمله انعطاف‌پذیری بالا، خواص مکانیکی خوب و سازگاری با بدن، می‌توان از فیبروین رسانا به عنوان نسل آینده‌ی مواد الکترونیکی انعطاف‌پذیر، البسه‌های رسانا و مواد کاشتنی داخل بدن استفاده کرد. در این کار، سطح فیلم فیبروین به مدت ۶ دقیقه توسط سیستم کند و پاش پلاسمایی بهینه شده، با مس لایه‌نشانی شده است. تست رسانایی فیلم فیبروین و نتایج رسانایی چهارپروب نشان می‌دهد که فیلم فیبروین ابریشم پس از لایه‌نشانی، خاصیت رسانایی خوبی پیدا کرده است. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی، بافت سطح و چگونگی قرارگیری اتم‌های مس مابین اجزای روی سطح را به وضوح نشان می‌دهد. هم‌چنین، از آنالیز EDX نیز درصد اتم‌های مس لایه‌نشانی شده نشان داده شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که روش کند و پاش پلاسمایی یک روش سریع، پاک و کارآمد جهت لایه‌نشانی فلز روی سطوح پلیمری مانند فیبروین و تولید پلیمرهای رسانای انعطاف‌پذیر می‌باشد.

کلیدواژه‌ها: کند و پاش پلاسمایی، لایه‌نشانی فلز، پلیمر طبیعی، فیبروین ابریشم

Plasma sputtering as a novel technique to fabricate a conductive flexible silk fibroin

M. Ghasemi^{*1,2}, F. Narimani¹, M. Eshghabadi¹

1. Department of Atomic and Molecular Physics, Faculty of Science, University of Mazandaran, P.O.BOX: 47416-95447, Babolsar – Iran

2. Plasma Research Core, Faculty of Science, University of Mazandaran, P.O.BOX: 47416-95447, Babolsar- Iran

Research Article

Received 21.6.2022, Accepted 11.9.2022

Abstract

In this work, the plasma sputtering technique was used for Cu deposition on the silk fibroin film. Because of the extraordinary properties of silk fibroin such as flexibility, excellent mechanical properties, and biocompatibility, it is considered a promising material for the new generation of flexible electronic devices, implants, and wearable electronic devices. After optimization of magnetron sputtering parameters, silk fibroin film was deposited by Cu as a sputtering target for 6 minutes. The results of conductivity analyses and tests of four probes demonstrated that the deposition of silk fibroin film by plasma sputtering results in conductive film fabrication. Moreover, the surface morphology was examined by SEM analysis which clearly shows the Cu atoms among species on the surface. EDX analyses revealed the elemental composition of the material which shows clear Cu peaks after plasma sputtering. As a result, plasma sputtering is a fast, clean, and efficient technique for the deposition of metal on polymer surfaces including silk fibroin to form a conductive flexible surface.

Keywords: Plasma sputtering, Metal deposition, Natural polymer, Silk fibroin



۱. مقدمه

امروزه، تکنولوژی پلاسما توانسته در بسیاری از کاربردهای پزشکی و صنعتی جایگاه ویژه‌ای پیدا کند. در کاربردهای صنعتی، پلاسما در اصلاح سطوح و لایه‌نشانی بسیار موفق ظاهر شده است [۱، ۲] و در بسیاری از کاربردها به ویژه لایه‌نشانی، به عنوان روشی سریع، تمیز و کارآمد می‌تواند جایگزین روش‌های مرسوم شیمیایی شود. کندوپاش پلاسمایی^۱ یکی از انواع روش‌هایی است که برای لایه‌نشانی مواد مختلف از پارچه و چوب تا انواع پلیمرها جهت استفاده در کاربردهای مختلف به کار می‌رود.

در دو دهه‌ی اخیر، پلیمرها و به ویژه پلیمرهای بیولوژیکی به دلیل خواص فوق‌العاده‌ای چون زیست سازگاری، زیست تخریب‌پذیری و انعطاف‌پذیری بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند و به عنوان کاندیدای مناسبی برای نسل آینده الکترونیک انعطاف‌پذیر مطرح شده‌اند. از این مواد می‌توان به فیبروین ابریشم^۲، سلولز، کیتوسان و ملانین اشاره کرد که در میان آن‌ها، فیبروین ابریشم علاوه بر این خواص، دارای خواص جذاب مختلفی مانند قابلیت انتقال نوری قابل توجه، استحکام مکانیکی بالا، وزن سبک و سهولت پردازش است [۳]. از این‌رو، فیبروین ابریشم به عنوان یکی از مواد اساسی برای ساخت وسایل الکترونیکی انعطاف‌پذیر زیست سازگار، به ویژه برای البسه‌های پوشیدنی و همچنین مواد کاشتنی داخل بدن مورد توجه و پژوهش قرار گرفته است [۴].

اگرچه می‌توان از پلیمرهایی مانند پلی آمید، پلی اتیلن، ترفتالات، پلی دی متیل سیلوکسان و . . . استفاده کرد ولی خصوصیتاتی مانند زیست سازگاری ضعیف، زیست تخریب‌پذیری پایین و یا سمی بودن محصولاتی که از آن‌ها تشکیل می‌شوند، کاربردهای این‌گونه مواد را در پزشکی و سایر کاربردهایی که با بدن تماس پیدا می‌کنند هم‌چون تولید البسه‌های رسانا محدود می‌کند و فیبروین ابریشم به دلیل سازگاری بالایی که با بدن دارد بیش‌تر مورد علاقه می‌باشد [۵] جهت رسانا کردن سطح پلیمرها، از روش‌های متفاوتی استفاده می‌شود و از جمله می‌توان به روش انتقال چایی، پرینت سه بعدی، قالب‌ریزی و لایه‌نشانی فیزیکی و شیمیایی اشاره کرد [۶-۸]. در ادامه به برخی از کارهایی که در این زمینه انجام شده اشاره خواهد شد.

در سال ۲۰۲۰، یانگ چن و همکارانش با استفاده از روش قالب‌ریزی و با اضافه کردن محلول نانو سیم نقره در مراحل

تولید فیلم فیبروین ابریشم، فیلم رسانای فیبروین تولید کردند و از آن به عنوان سنسور خازنی در فضای نرمال استفاده کردند. رسانای تولید شده در مدت یک دقیقه در آب قابل حل بود که از آن می‌توان به عنوان الکترونیک گذرا در کاربردهای امنیت اطلاعات و البسه‌ی رسانا استفاده کرد [۹] در پژوهش دیگری، از اکسیدهای فلزی مانند اکسید زینک و اکسید مس برای ایجاد فیلم‌های نانو کامپوزیتی رسانا فیبروین ابریشم به روش قالب‌ریزی حلال استفاده شده است و اثر غلظت اکسیدهای فلزی در رسانایی فیلم فیبروین بررسی شده است. پس از افزودن اکسیدهای فلزی، طیف‌سنجی ماورابنفش- مرئی، کاهش ضریب شکست فیلم‌ها را نشان می‌دهد و همچنین کاهش مقدار صفحات بتا^۳ و درصد کریستالی مشاهده شده است که این تغییرات ساختاری در ترازهای مولکولی، به صورت تغییر خصوصیات اپتیکی و الکتریکی آشکار شده است [۱۰].

با توجه به این‌که استفاده از تکنولوژی پلاسما و به ویژه کندوپاش پلاسمایی در خلأ روشی کارا، سریع، تک مرحله‌ای و تمیز و به دور از آلاینده‌ها می‌باشد، در این کار از این روش جهت لایه‌نشانی فلز بر فیلم فیبروین ابریشم برای دست‌یابی به نسل آینده‌ی الکترونیک انعطاف‌پذیر، مواد کاشتنی (ایمپلنت) رسانا برای کاربردهای داخل بدن و همچنین البسه‌های پوشیدنی رسانا مورد پژوهش قرار گرفته است.

در روش‌های لایه‌نشانی با پلاسما که در فشار اتمسفری انجام می‌شود، از آن‌جایی‌که وارد کردن نانو ذرات فلزی، پلاسما را تحت تأثیر قرار می‌دهد، کنترل پارامترهای لایه‌نشانی، تکرارپذیری و همچنین جلوگیری از وارد شدن ناخالصی (آلودگی) مشکل می‌باشد. از آن‌جایی‌که فرایند لایه‌نشانی با سیستم کند و پاش پلاسمایی در خلأ انجام می‌شود دارای این برتری می‌باشد که ناخالصی‌های ناخواسته که در محیط وجود دارند بر روی لایه قرار نمی‌گیرند و از تأثیر ناخواسته آن‌ها بر روی نتایج حاصل جلوگیری می‌شود. از سوی دیگر کنترل‌پذیری پارامترهای لایه‌نشانی و تکرار شونده‌گی دقیق شرایط لایه‌های تولیدی و تمیز و سریع بودن از دیگر قابلیت‌های مؤثر این روش لایه‌نشانی می‌باشد. از این‌رو در این پژوهش از این روش جهت لایه‌نشانی استفاده شده است.

به نظر می‌رسد که تا به حال استفاده از روش کندوپاش پلاسمایی برای لایه‌نشانی فلز بر فیلم فیبروین ابریشم گزارش نشده است. در این کار، از فلز مس جهت لایه‌نشانی فیلم فیبروین استفاده شده است. در این پژوهش، پس از استخراج

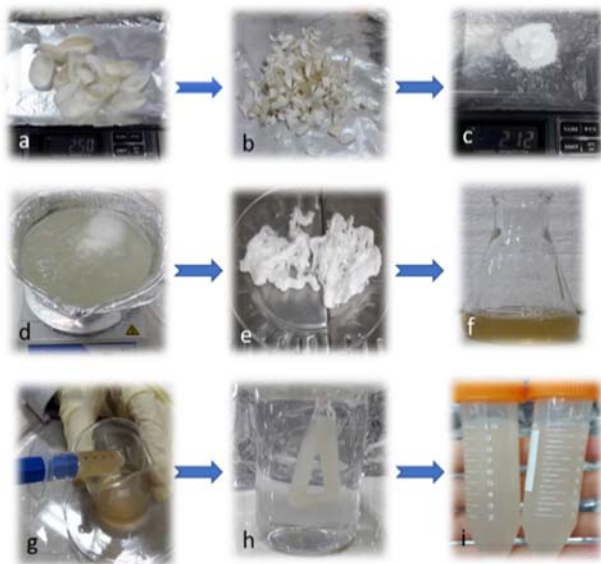
1. Plasma Sputtering
2. Silk Fibroin



کامل داخل آب قرار گیرد. آب ظرف را پس از بازه زمانی ۲، ۴ ساعت و سپس یک و دو شبانه‌روز بعد تعویض می‌کنیم. سپس، جهت حذف ناخالصی‌ها، محلول را به مدت ۲۰ دقیقه در سانتریفیوژ ۹ تا ۱۱ هزار دور قرار داده و دو بار این کار را تکرار کرده‌ایم. مراحل استخراج فیبروین در شکل ۱ نمایش داده شده است.

۲.۲.۲ آماده‌سازی فیلم فیبروین ابریشم

حجم ۴ میلی‌لیتر از محلول فیبروین ابریشم را در پتری دیش قطر ۶ سانتی متر ریخته و به مدت ۲۴ ساعت داخل هود قرار می‌دهیم. سپس فیلم‌های خشک شده را در محلول اتانول ریخته تا ساختار ماریپیچ آلفا به صفحات بتا تبدیل شود. برای محاسبه‌ی درصد حجمی- وزنی فیلم‌های به دست آمده، نیم میلی‌لیتر از محلول فیبروین به دست آمده را وزن کرده و به مدت یک ساعت در آون خشک کرده و سپس آن را روی ترازو با دقت سه رقم اعشار وزن می‌کنیم. درصد وزنی حجمی فیلم به دست آمده ۸٪ می‌باشد که با مقدار ذکر شده در پروتکل منطبق است. نمونه‌ای از فیلم به دست آمده در شکل ۲ نمایش داده شده است. فیلم‌ها پس از آماده‌سازی، جهت پوشش‌دهی، در قطعات $1 \times 1 \text{ cm}^2$ برش داده شدند.



شکل ۱. تصویر مراحل استخراج فیبروین ابریشم (a) وزن کردن پیل‌ها، (b) خرد کردن پیل‌ها، (c) وزن کردن سدیم کربنات، (d) پیل‌های در حال جوشیدن در محلول ۰.۲ سدیم کربنات، (e) خشک کردن الیاف فیبروین ابریشم، (f) حل کردن فیبروین در محلول ۹.۳ مولار لیتیم بروماید، (g) انتقال محلول فیبروین ابریشم و لیتیم بروماید به کیسه دیالیز، (h) محلول فیبروین ابریشم و لیتیم بروماید در حال دیالیز، (i) محلول فیبروین ابریشم دیالیز شده.

فیبروین و تولید فیلم فیبروین، جهت اطمینان از ساختار فیبروین حاصله، از فیلم به دست آمده طیف ATR-FTIR گرفته و سپس با استفاده از روش کندوپاش مغناطیسی پلاسمایی بر فیلم فیبروین، لایه‌نشانی مس انجام شده است.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲ چیدمان آزمایش

در این پژوهش، از سیستم کندوپاش پلاسمایی مغناطیسی تخت دست‌ساز جهت پوشش‌دهی فیلم فیبروین ابریشم استفاده شده است. هدف مسی دایره‌ای شکل به شعاع ۷ سانتی‌متر در پایین و فیلم‌های فیبروین آماده شده و برش داده شده در ابعاد $1 \times 1 \text{ cm}^2$ روی سطحی چرخان در بالای هدف و به فاصله‌ی ۴ سانتی‌متر از آن داخل محفظه قرار داده شده‌اند. آزمایش در فشار سیستم $10^{-6} \times 15$ تور و فشار کاری $10^{-2} \times 4$ تور در 650 ولت بهینه شده است. ولتاژ کاری در 700 ولت و جریان 200 میلی‌آمپر بهینه شده است. از گاز آرگون خالص به عنوان گاز کاری برای تولید پلاسمای استفاده شده است و فیلم‌ها به مدت ۶ دقیقه لایه‌نشانی شدند.

۲.۲ آماده‌سازی

۱.۲.۲ استخراج محلول فیبروین ابریشم

استخراج محلول فیبروین ابریشم، شامل صمغ‌زدایی و حذف سیریسین از محلول ابریشم می‌باشد. در این پژوهش از پروتکل [۱۱] برای استخراج محلول فیبروین ابریشم استفاده شده است. در این روش، ۵ گرم پیل‌های کرم ابریشم (خریداری شده از مرکز پیل‌ها درازکلای بابل) پس از خارج کردن شفییره و پاک‌سازی، به قطعات ریزتری تقسیم شدند. سپس پیل‌ها در محلول ۰.۲ مولار سدیم کربنات (Merk) در حال جوش قرار داده و پس از آبکشی به مدت یک شبانه‌روز داخل هود قرار دادند تا کاملاً خشک شوند. در این مرحله، سیریسین موجود در پیل‌ها ابریشم از آن جدا می‌شود. جهت تولید محلول فیبروین ابریشم، فیبروین‌های خشک و ریز شده را داخل ارلن کوچکی (۵۰ ml) منتقل کرده و پس از افزودن محلول ۹.۳ مولار لیتیم بروماید (Sigma-Aldrich) به آن، به مدت ۴ ساعت داخل آون با دمای 60 درجه سانتی‌گراد قرار داده تا کاملاً خشک شود و به رنگ کهربایی درآید. سپس جهت حذف لیتیم بروماید، محلول کهربایی رنگ فیبروین را داخل کیسه دیالیز (Sigma-Aldrich) قرار داده و آن را داخل ظرف حاوی آب (مقطر دو بار یونیزه) خالص قرار می‌دهیم به طوری که به طور



۲.۳.۲ آنالیز میکروسکوپ الکترونی^۲

در این روش، سیگنال‌هایی که از برهم‌کنش‌های الکترون و نمونه مشتق می‌شوند، اطلاعاتی از جمله مورفولوژی خارجی (بافت) نمونه را نشان می‌دهند. در اکثر موارد، داده‌ها در یک منطقه‌ی انتخاب شده از سطح نمونه، جمع‌آوری می‌شوند و یک تصویر ۲ بعدی تولید می‌شود که تغییرات مکانی را نشان می‌دهد. مناطقی با عرض تقریباً ۱ سانتی‌متر تا ۵ میکرون را می‌توان در حالت اسکن با استفاده از تکنیک‌های SEM معمولی (وضوح فضایی ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر) تصویربرداری کرد. این روش یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای بررسی مورفولوژی نانوساختارها و شناسایی ترکیبات شیمیایی می‌باشد. در این پژوهش، به منظور بررسی مورفولوژی سطح فیبروین ابریشم، قبل و بعد از لایه‌نشانی از این آزمون استفاده شده و تصاویر سطح فیلم‌ها مورد آنالیز قرار گرفته است.



شکل ۲. نمونه‌ای از فیلم فیبروین ابریشم.

۳. آنالیزها

۱.۳.۲ آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی مادون قرمز بازتاب کلی کاهش یافته^۱

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه روش مناسبی برای تشخیص گروه‌های آمیدی و پپتیدی محلول فیبروین می‌باشد. از آنجایی که ترکیبات شامل پیوند کووالانسی، فرکانس‌های متفاوتی از امواج الکترومغناطیسی در ناحیه‌ی مادون قرمز را جذب می‌کنند و این جذب انرژی می‌تواند صرف تغییر حرکات چرخشی و ارتعاشی در مولکول شود، می‌توان از طیف‌های مادون قرمز مانند اثر انگشت برای شناسایی مولکول‌ها استفاده کرد. انرژی حاصل از نور مادون قرمز که توسط پیوندهای شیمیایی یا گروه‌های عاملی خاص در طول موج معین جذب می‌شود، موجب کاهش شدت عبور نور شده و می‌تواند به عنوان تابعی از عدد موج رسم شود [۱۲]. برای انتقال نمونه به یک ماده، انتقال‌دهنده مادون قرمز نیاز است که برای اکثر کاربردها، از KBr استفاده می‌شود. در این پژوهش، از آنالیز ATR FTIR که سریع و غیرمخرب و مناسب برای پلیمرها می‌باشد استفاده شده است. در این روش که یک روش نمونه‌گیری تماسی است از کریستالی با ضریب شکست بالا و خواص انتقال مادون قرمز عالی استفاده می‌شود. ATR یکی از روش‌های نمونه‌گیری بسیار محبوب است که توسط طیف‌سنج‌های تبدیل فوریه مادون قرمز استفاده می‌شود. در این پژوهش، از دستگاه Agilent Resolutions Pro متعلق به آزمایشگاه مرکزی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، برای آنالیز ATR-FTIR استفاده کردیم.

۳.۳.۲ طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس^۳

با نصب آنالیزور EDX روی میکروسکوپ SEM، هم‌زمان با مشاهده نمونه، امکان تشخیص گونه‌های اتمی در ابعاد میکرون تا ۷۰۰ نانومتر روی سطح و درصد عناصر موجود در نمونه فراهم می‌شود. در این روش، بمباران الکترونی بر سطح نمونه سبب ایجاد پرتو ایکس خواهد شد که این پرتوها مشخصه‌ای از عناصر موجود در نمونه می‌باشند EDX امکان شناخت عناصر موجود در نمونه در مناطق خاص برحسب طیفی از عناصر را به ما می‌دهد که این طیف شدت (تعداد پرتوهای ایکس شناسایی شده) برحسب انرژی این پرتوها می‌باشد. در این میکروسکوپ‌ها برخورد پرتو الکترونی با نمونه منجر به تولید سیگنال‌هایی خواهد شد که شامل الکترون‌های ثانویه، الکترون‌های برگشتی و پرتوهای ایکس خواهند بود. الکترون‌های ثانویه بیش‌تر در تهیه تصاویر از توپوگرافی سطح مورد استفاده قرار می‌گیرند. الکترون‌های برگشتی از برخورد الاستیک الکترون‌های پرتو اولیه با هسته اتم‌های موجود در نمونه به وجود می‌آیند. پرتو ایکس معمولاً زمانی تولید می‌شود که باریکه پرتو الکترونی اولیه بیرون راندن الکترون داخل‌ترین لایه شود. الکترون لایه بیرونی، این جای خالی را پر خواهد کرد، اما با این عمل از الکترون لایه بیرونی، پرتو ایکس ساطع خواهد شد که انرژی این پرتو به جرم هسته الکترون و تفاوت در انرژی‌های اوربیتال‌های الکترون‌های مورد بحث بستگی خواهد داشت. پرتو K_{α} زمانی تولید خواهد

2. Scanning Electron Microscope

3. Electron Dispersive X-Ray Spectrometry (EDX)

Journal of Nuclear Science and Technology

Vol. 44 (1), Serial Number 106, 2024, P 138-147

1. ATR-FTIR (Attenuated Total Reflection –Fourier-Transform-Infrared Spectroscopy)

مجله علوم و فنون هسته‌ای

دوره ۴۴، شماره ۴، جلد ۱۰۶، زمستان ۱۴۰۲، ص ۱۳۸-۱۴۷





شکل ۳. سیستم آنالیز پروب چهارنقطه‌ای.

۳. فیبروین ابریشم و ساختار آن

امروزه از ابریشم نه تنها در صنعت نساجی، بلکه به خاطر ترکیبات ویژه‌ی آن، در صنعت داروسازی جهت ساخت انواع محصولات آرایشی و بهداشتی استفاده می‌شود. ابریشم یک پلیمر پروتئینی طبیعی است که توسط برخی بندپایان مانند عنکبوت و کرم ابریشم تنیده می‌شود که از میان آن‌ها، کرم ابریشم بومبیکس موری از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه‌تر است. در طی مراحل تبدیل شدن کرم ابریشم به پروانه، کرم ابریشم به دور خود پیله می‌تند. به مایع ویسکوزی که از غده‌ی واقع بر سر کرم ابریشم برای ایجاد پیله تولید می‌شود، فیبروین گویند که با ماده‌ی دیگری که سیریسین نامیده می‌شود و توسط دو غده‌ی متقارن دیگر ترشح می‌شود، پوشانده می‌شود. این دو ماده در کنار هم سخت شده و پیله را تشکیل می‌دهند.

سیریسین پروتئینی زرد رنگ، شکننده و غیرالاستیک و محلول در آب است با وزن مولکولی ۱۲ تا ۳۲۲ کیلو دالتون که ۲۵ تا ۳۰ درصد پیله‌ی ابریشم را تشکیل می‌دهد. سیریسین که به آن صمغ ابریشم هم گفته می‌شود، ماده‌ای چسبنده است که اطراف فیبروین، پیچیده و در نهایت باعث شکل‌گیری پیله می‌شود. از آنجایی که سیریسین در تماس با بدن، باعث ایجاد حساسیت و التهاب می‌شود، باید به طور کامل از ابریشم حذف شود (صمغ‌زدایی). فیبروین ابریشم یک پروتئین نامحلول در آب است که حدود ۷۵ درصد از پیله‌ی ابریشم را تشکیل می‌دهد. از دو زنجیره‌ی سنگین (حدوداً ۳۷۰ کیلو دالتون) و سبک (۲۶ کیلو دالتون) تشکیل شده است که توسط پیوندهای دی سولفیدی به یکدیگر متصل شده‌اند. در مواد فیبروین ابریشم زنجیره‌های سنگین، کریستال‌های صفحات بتا را تشکیل می‌دهند که مسئول خواص مکانیکی فیبروین ابریشم می‌باشد. فیبروین ابریشم شامل بیش از ۵۰۰۰۰ آمینو اسید است. زنجیره سنگین فیبرین که بسیار منظم است از ۱۲ ناحیه آب‌گریز (نواحی کریستالی) و ۱۱ ناحیه آب‌دوست (نواحی آمورف) تشکیل می‌شود. نواحی کریستالی دو سوم و نواحی آمورف، یک سوم کل فیبروین را تشکیل می‌دهند. نواحی آب‌گریز شامل

شد که یک الکترون از لایه K رانده می‌شود و یک الکترون از لایه L این جای خالی را پر می‌کند. K هنگام جابه‌جایی الکترون از لایه M به L ایجاد می‌شود. پرتوهای ایکس تولید شده از الکترون‌های لایه M به دلیل دور بودن از هسته همیشه انرژی تهییج کم‌تری نسبت به ترازهای K و L خواهند داشت. پرتوهای ایکس عناصر برحسب عدد اتمی‌شان از انرژی کم به انرژی بیشتر قرار گرفته شده‌اند و از تفسیر سیگنال‌های پرتوایکس تولید شده می‌توان عناصر موجود در نمونه را شناسایی کرد. در این پژوهش از میکروسکوپ الکترونی مرکز پژوهش متالورژی رازی مدل VEGA\TESCAN-LMU استفاده شده است.

۴.۳.۲. آزمون هدایت الکتریکی و پروب چهار نقطه‌ای

ابتدا از اهم‌متر برای تست اولیه رسانایی و اندازه‌گیری مقاومت فیلم فیبروین پوشش داده شده در ابعاد $1 \times 1 \text{ cm}^2$ استفاده شده است. اما از آنجایی که در استفاده از اهم‌متر علاوه بر مقاومت خود رسانا، مقاومت‌های دیگری نیز حضور دارند که مقاومت کل را تشکیل می‌دهند در نتیجه مقاومت لایه رسانا به صورت دقیق به دست نمی‌آید. از این رو معمولاً برای اندازه‌گیری مقاومت لایه نازک یا زیرلایه، از روش پروب چهار نقطه‌ای استفاده می‌شود که با عبور جریان از طریق دو پروب بیرونی و خواندن ولتاژ در دو پروب داخلی، مقاومت لایه، اندازه‌گیری می‌شود. هم‌چنین مقاومت و رسانایی آن از معادله زیر به دست می‌آید.

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

$$\rho \left(\frac{\Omega}{\text{square}} \right) = \frac{\pi V}{\ln 2 I} = 4.53 \frac{V}{I}$$

واحد "اهم بر مربع" برای اندازه‌گیری مقاومت لایه نازک استفاده می‌شود. برای تبدیل واحد اهم بر مربع به واحد اهم سانتی‌متر با دانستن ضخامت لایه برحسب سانتی‌متر و ضرب کردن آن به دست می‌آید [۱۳]. در این پژوهش از دستگاه دانشگاه علم و صنعت تهران با برند Jandel مدل Multi Height Micro Position Probe with RM۳-AR Test Unit استفاده شده است که دامنه ولتاژی برابر با ۰ تا ۴۰ ولت و دامنه جریان از ۱۰ نانو آمپر تا ۹۹.۹۹۹ میلی‌آمپر می‌باشد و در شکل ۳ نشان داده شده است.



به دلیل خواص مکانیکی و ساختار منحصر به فرد و تعامل مثبت این بیوپلیمر طبیعی با محیط‌های بیولوژیکی، از آن می‌توان به عنوان یک ماده‌ی زیست سازگار در کاربردهای پزشکی در مهندسی بافت، بیوسنسورها و بهبود زخم‌ها و هم‌چنین به عنوان دارورسان استفاده کرد [۱۶-۲۲].

۴. نتایج و بحث

۱.۴ بررسی ساختار فیلم فیبروین ابریشم و آنالیز ATR-FTIR

قبل از لایه‌نشانی، به منظور بررسی ساختار آمیدی و پپتیدی فیبروین ابریشم استخراج شده، از آزمون طیف‌سنجی بازتاب کلی مادون قرمز استفاده شده است.

از آن‌جایی‌که محلول فیبروین، بر طبق پروتکل که در مرجع ۱۱ آمده، استخراج شده، قبل از انجام آزمایش از محلول فیبروین، آنالیز ATR-FTIR گرفته شده تا با استفاده از گروه‌های آمیدی و پپتیدی مشاهده شده در طیف به دست آمده، اطمینان حاصل شود که مراحل استخراج به درستی انجام شده و محلول به دست آمده فیبروین ابریشم است. لازم به ذکر است اگرچه هدف این پژوهش لایه‌نشانی مس بر سطح بوده و دانستن این‌که سطح زیرلایه پلیمری، فیبروین ابریشم با ساختارهای آمیدی و پپتیدی ویژه بوده تأثیری در نتایج لایه‌نشانی نداشته ولی از طرف دیگر فیلم فیبروین به عنوان یک سطح پلیمر انعطاف‌پذیر و سازگار با بدن و به هدف استفاده از این دو ویژگی، به عنوان زیرلایه در این کار انتخاب شده است. طیف به دست آمده و خطوط طیفی آمیدها به همراه مشخصه‌های آن‌ها به ترتیب در شکل ۴ و جدول ۲ نشان داده شده است. در طیف به دست آمده، دو خط طیفی مشاهده شده در طول موج‌های 1616 cm^{-1} و 1646 cm^{-1} مربوط به ساختار آمید I می‌باشد که خط طیفی جذبی اولی قوی‌تر و ساختار پاد موازی صفحات بتا و جذب ضعیف‌تر دوم نشان‌دهنده مارپیچ آلفاست. هم‌چنین آمید نوع دوم، به صورت یک خط طیفی قوی در طول موج 1506 cm^{-1} (صفحات بتا) و خط طیفی ضعیف‌تر در طول موج 1539 cm^{-1} (مارپیچ آلفا) نمایان می‌شود و جذب نسبتاً قوی مشاهده شده در طول موج 1230 cm^{-1} ناشی از صفحات بتا و نشان‌گر آمید نوع سوم می‌باشد. قوی بودن باند جذبی مربوط به صفحات بتا نسبت به مارپیچ آلفا حاکی از این است که صفحات بتا به عنوان ساختار دوم پروتئین فیبروین ابریشم غالب است [۲۳].

آمینو اسیدهای سرین، آلانین و گلیسین که زنجیره‌های کوتاهی دارند می‌شود. توالی خطی این اسیدهای آمینه نشان‌دهنده‌ی ساختار اولیه پروتئین است که با پیوندهای پپتیدی بهم متصل می‌شوند. ترتیب توالی نواحی آب‌گریز به‌صورت (گلیسین_ آلانین_ گلیسین_ آلانین_ سرین) که به اختصار (GAGAS) است ولی نواحی آب‌دوست توالی پیچیده‌تر دارند [۱۴]. درصد مولی هر یک از آمینواسیدها در جدول ۱ آمده است.

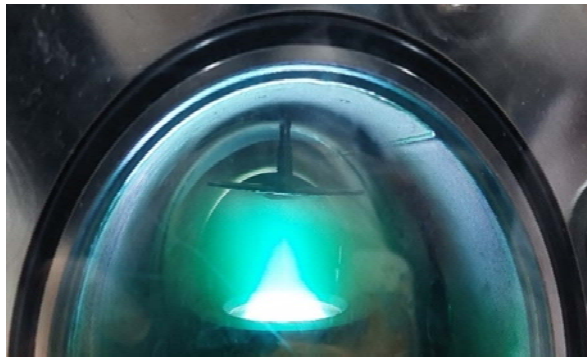
در فیبروین ابریشم، برهم‌کنش‌های گوناگون باعث ایجاد ساختارهای ثانویه می‌شوند. از جمله مهم‌ترین آن‌ها، پیوندهای هیدروژنی است که عامل اصلی مقاومت کششی بالای فیبروین ابریشم می‌باشد. تا به امروز سه ساختار ثانویه برای فیبروین ابریشم شناخته شده که عبارت است از ابریشم نوع اول که مربوط به مارپیچ آلفا است و حدود ۵۱٫۳ درصد از ساختار فیبروین ابریشم را تشکیل می‌دهد. این ساختار با استفاده از یک حلال آلی مثل اتانول یا متانول بسیار سریع و راحت به ساختار ابریشم نوع دوم تبدیل می‌شود. ابریشم نوع دوم مربوط به صفحات بتا است و حدود ۵۶ درصد از ساختار فیبروین را تشکیل می‌دهد. ابریشم نوع دوم پایدارتر از ابریشم نوع اول است و از پیوندهای هیدروژنی ایجاد می‌شود. به‌طور کلی نواحی کریستالی فیبروین ابریشم به شکل مارپیچ آلفا و صفحات بتا است ولی استحکام و کریستالی بودن فیبروین ابریشم بیش‌تر به ساختار ابریشم نوع دوم یا همان صفحات بتا نسبت داده می‌شود. ساختار دیگری که به نواحی آمورف و زنجیره‌های بی‌شکل مربوط می‌شود ابریشم نوع سوم است که به ساختار پیچ تصادفی معروف است [۱۴-۱۵].

از محلول فیبروین ابریشم با توجه به نوع کاربرد مورد نیاز، ساختارهای مختلفی می‌توان به‌دست آورد. از جمله این ساختارها می‌توان به فیلم‌ها، اسفنج‌ها، الیاف‌ها، هیدروژل‌ها اشاره کرد که هر یک در زمینه‌های بسیاری مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۱].

جدول ۱. درصدهای مولی آمینواسیدهای موجود در فیبروین ابریشم

نوع آمینو اسید	درصد مولی
گلیسین	۴۴٫۷
آلانین	۲۵٫۷
سرین	۱۱٫۹
تیروسین	۵۵٫۴
والین	۲٫۴
دیگر آمینو اسیدها	۸٫۳۹



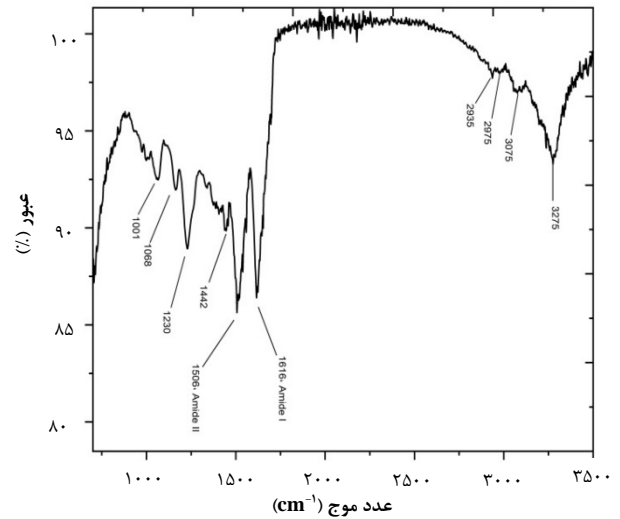


شکل ۵. سیستم کندوپاش مغناطیسی.

سیستم کندوپاش مغناطیسی تخت از الکتروکاتد و آند تشکیل شده که در الکتروکاتد آهنرباهای مغناطیسی دائمی قرار گرفته‌اند. روی آهنرباها، هدف (در این جا ورقه مس) قرار می‌گیرد. الکتروکاتد هم به صورت حلقوی در چند میلی‌متری بالای کاتد قرار داده می‌شود. کل این سیستم داخل محفظه خلأ قرار می‌گیرد. آهنرباهای به کار رفته در کاتد، دو وظیفه اصلی را بر عهده دارند. نخست این‌که با به دام انداختن الکترون‌ها در راستای خطوط میدان مغناطیسی بازده یونیزاسیون را بالا می‌برد و این امکان فراهم می‌آید که گاز آرگون به کار رفته در کندوپاش، به راحتی یونیزه شده و پلاسما تشکیل دهد. کارکرد دیگر این آهنرباها این است که پلاسمای آرگون تولیدی را در نزدیکی هدف نگه می‌دارد تا یون‌های پلاسما بتوانند با برخورد مؤثر به سطح هدف، اتم‌ها و کلاسترها را از سطح آن کنده و به سمت زیر لایه پرتاب کنند. این اتم‌ها و کلاسترها به دلیل این‌که در محیط خلأ قرار دارند با کم‌ترین عوامل مزاحم برای حرکت، به سمت زیر لایه حرکت کرده و بر روی سطح زیرلایه قرار می‌گیرد. شکل ۶ فیلم‌های فیبروین ابریشم را پس از ۶ دقیقه لایه‌نشانی نشان می‌دهد.

۳.۴ بررسی ریخت‌شناسی سطح

شکل ۷ سطح فیبروین ابریشم را قبل و بعد از لایه‌نشانی مس نشان می‌دهد که برای مقایسه‌ی بهتر، هر دو در مقیاس ۲ میکرومتر نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل کاملاً مشهود است، پس از لایه‌نشانی، سطح فیلم فیبروین دچار تغییرات بسیار قابل‌ملاحظه‌ای شده است. برای نمایش بهتر، تصاویر فیبروین پس از لایه‌نشانی با بزرگ‌نمایی بیشتری در مقیاس پانصد نانومتر در شکل ۸ نشان داده شده است. ساختارهای گل کلمی و قرارگیری ذرات مس روی سطح نمونه مشهود است. این تصویر نشان می‌دهد که ذرات مس با نسبت



شکل ۴. طیف ATR-FTIR محلول فیبروین ابریشم.

جدول ۲. مشخصه‌های خطوط طیفی آمیدهای فیبروین ابریشم

عدد موج (cm ⁻¹)	ساختار آمید	
۱۶۱۶	آمید نوع اول (I)	β sheet (silk II)
۱۶۴۶	(C=O کششی)	α helix (silk I)
۱۵۰۶	آمید نوع دوم (II)	β sheet (silk II)
۱۵۳۹	(N-H خمشی، C-N کششی)	α helix (silk I)
۱۲۳۰	آمید نوع سوم (III)	β sheet (silk II)
۳۲۷۵	کششی O-H و N-H	
۳۰۷۵	C-H آروماتیک	
۲۹۷۵	C-H نامتقارن	
۲۹۳۵	C-H متقارن	
۱۴۴۲	C-H _۲	
۱۰۶۸	پیوند Gly-Gly	
۱۰۰۱	پیوند Ala-Ala	

نوار جذبی وسیع در بازه‌ی ۳۱۰۰ تا ۳۵۰۰ cm⁻¹ (در این طیف در ۳۲۷۵ دیده می‌شود) به ارتعاشات کشش N-H و O-H گروه‌های پپتیدی مربوط می‌شود. سه نوار جذبی در طول موج‌های ۳۰۷۵ و ۲۹۷۵ و ۲۹۳۵ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به C-H آروماتیک، C-H نامتقارن و C-H متقارن هستند. همچنین جذب باند ۱۴۴۲ cm⁻¹ مربوط به C-H_۲ است و دو باند ضعیف در ۱۰۶۸ cm⁻¹ و ۱۰۰۱ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به پیوند گلیسین- گلابسین و آلانین- آلانین هستند.

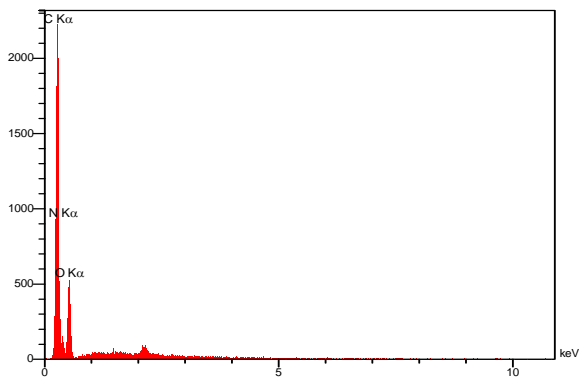
۲.۴ سیستم کندوپاش پلاسمایی

سیستم کندوپاش مغناطیسی پلاسمایی تخت جریان مستقیم دست‌سازي که جهت پوشش‌دهی فیلم فیبروین ابریشم در این پژوهش استفاده شده، در شکل ۵ نشان داده شده است.

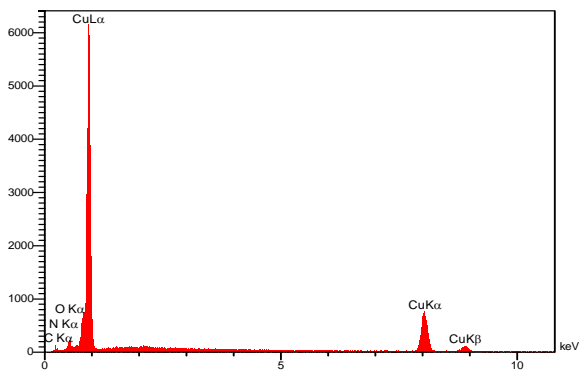


جدول ۳. مقایسه‌ی درصد اتم‌ها روی سطح فیلم فیبروین قبل و بعد از لایه‌نشانی

عناصر	قبل از لایه‌نشانی		بعد از لایه‌نشانی	
	درصد وزنی (W%)	درصد جرمی (A%)	درصد وزنی (W%)	درصد جرمی (A%)
C	۵۱٫۷۲	۵۷٫۲۶	۹٫۰۹	۲۹٫۹۵
N	۲۲٫۰۹	۲۰٫۹۷	۰٫۷۳	۲٫۰۷
O	۲۶٫۲۰	۲۱٫۷۷	۶٫۴۰	۱۵٫۸۲
Cu	-	-	۸۳٫۷۸	۵۲٫۱۶



(الف)



(ب)

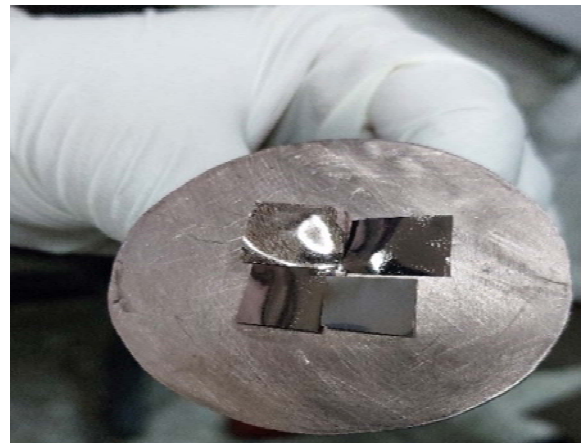
شکل ۹. آنالیز EDX قبل (الف) و بعد از لایه‌نشانی (ب).

۴.۴ هدایت الکتریکی

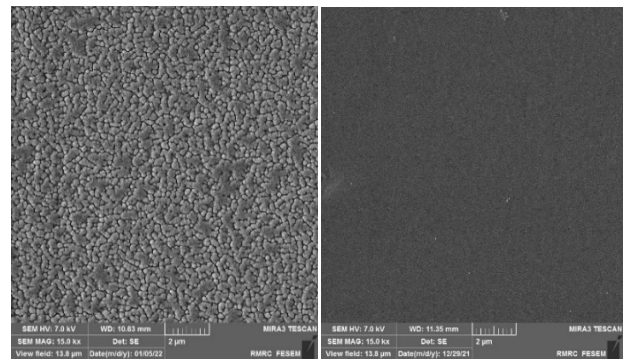
با توجه به داده‌های موجود در جدول ۳ کاملاً روشن است که مس با درصد بالایی بر روی فیلم فیبروین ابریشم لایه‌نشانی شده است. در عین حال درصد سایر عناصر تشکیل‌دهنده سطح نمونه نسبت به قبل از لایه‌نشانی، به شدت کاهش یافته است. مقاومت فیلم‌های فیبروین پس از لایه‌نشانی، توسط مولتی‌متر اندازه‌گیری شد و در فاصله‌ی ۱ mm، مقاومتی در حدود چند اهم به دست آمده است که در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

برای بررسی دقیق‌تر، هدایت الکتریکی فیلم‌ها پس از لایه‌نشانی، از آزمون هدایت الکتریکی پروب چهار نقطه‌ای

خوبی بر روی سطح فیلم فیبروین ابریشم لایه‌نشانی شده است. جهت بررسی دقیق‌تر فیلم و بررسی درصد اتم‌های روی سطح و بالاخص درصد مس لایه‌نشانی شده روی سطح فیلم فیبروین، آنالیز اتمی EDX از فیلم فیبروین گرفته شده که اطلاعات خوبی در مورد عناصر تشکیل‌دهنده سطح نمونه ارائه می‌کند. درصد وزنی و جرمی اتم‌ها قبل و بعد از لایه‌نشانی در جدول ۳ و نمودار آن‌ها در شکل ۹ نشان داده شده است.



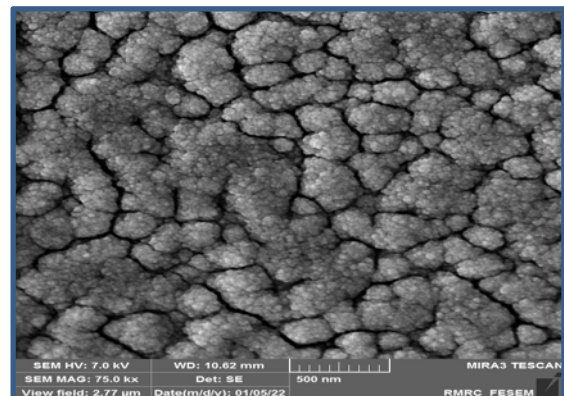
شکل ۶. فیلم‌های فیبروین پس از ۶ دقیقه لایه‌نشانی.



(ب)

(الف)

شکل ۷. سطح فیلم فیبروین، قبل (الف) و بعد از لایه‌نشانی با مس (ب) در مقیاس ۲ میکرومتر.



شکل ۸. بافت سطح فیلم فیبروین لایه‌نشانی شده با مس.



عبور از اصطلاحاً ساختارهای گل کلمی بزرگتر انرژی بیشتری نیاز دارد و انرژی زیادی برای غلبه بر آن می‌شود و جریان کمتری ایجاد می‌شود. به نظر می‌رسد نتایج به دست آمده با این تئوری که برای ساختارهای گل کلمی مطرح می‌شود توافق دارد.

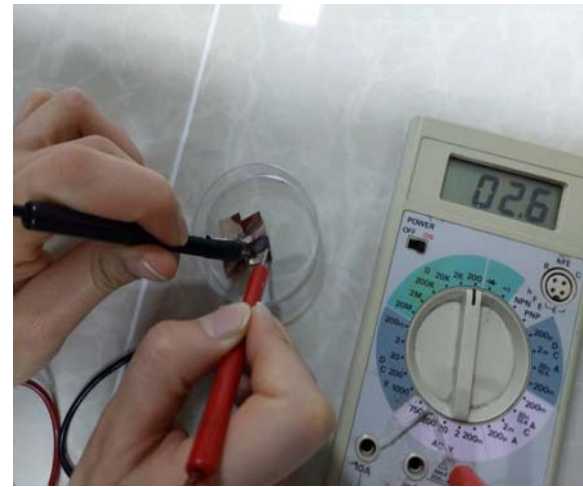
در ولتاژهای پایین، جریان بهترین مسیر که در آن نیاز به کمترین انرژی را دارد انتخاب می‌کند و جریان به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. در حالی که با افزایش بیشتر جریان به چند میلی ولت، به دلیل اتلاف انرژی به خاطر اصطلاحاً گذر از ساختارهای گل کلمی بزرگتر و هدر رفت انرژی بیشتر، جریان به نسبت افزایش کمتری دارد. از این رو تفاوتی در مقاومت ویژه و رسانایی در چنین ساختارهایی دیده می‌شود.

۵. نتیجه گیری

در این پژوهش، از روش کندوپاش پلاسمایی جهت لایه‌نشانی مس بر سطح فیلم فیبروین ابریشم به هدف تولید فیلم رسانای انعطاف پذیر برای استفاده در صنعت الکترونیک انعطاف پذیر و البسه‌های رسانا استفاده شده است.

روشی که در این پژوهش برای ایجاد خاصیت رسانایی در فیلم فیبروین پیشنهاد و به کار گرفته شده، روش کندوپاش پلاسمایی می‌باشد که روشی ساده، تک مرحله‌ای، سریع، بدون استفاده از مواد شیمیایی، و کارا می‌باشد.

استفاده شده است و نتایج به دست آمده از این آزمون در جدول ۴ آمده است. فیلم‌های فیبروین که قبل از لایه‌نشانی، رسانایی از خود نشان نمی‌دادند پس از لایه‌نشانی رسانایی خوبی از خود نشان می‌دهند.



شکل ۱۰. تست رسانایی فیلم فیبروین پس از لایه‌نشانی مس.

جدول ۴. مقادیر مقاومت به دست آمده از آزمون پروب چهار نقطه‌ای

مقاومت ویژه	ولتاژ (mV)	جریان اعمالی	نقطه
$872.6 \frac{m\Omega}{square}$	۱.۹۲	۱۰ mA	۱
$30.3 \frac{\Omega}{square}$	۰.۰۶۶	۱۰ μ A	
$724 \frac{m\Omega}{square}$	۱.۵۹۸	۱۰ mA	۲
$31.52 \frac{\Omega}{square}$	۰.۰۶۹	۱۰ μ A	
$829.6 \frac{m\Omega}{square}$	۱.۸۳۲	۱۰ mA	۳
$32.57 \frac{\Omega}{square}$	۰.۰۷۳	۱۰ μ A	

روش کار دستگاه به این صورت است که نقاط به صورت رندم و در یک راستا انتخاب می‌شوند و با اعمال جریان‌هایی در رنج میکرو و میلی آمپر، و به دست آوردن اختلاف پتانسیل، مقاومت محاسبه می‌شود.

ساختار SEM (که در شکل ۸ نشان داده شده) ساختار گل کلمی را نشان می‌دهد. معمولاً در ساختارهای گل کلمی و ساختارهایی که لایه‌نشانی به صورت کاملاً یکنواخت نیستند، نمودار ولتاژ بر حسب جریان، ابتدا با شیب کند و سپس با شیب بیش‌تر افزایشی است. بدین مفهوم که با اعمال ولتاژ بسیار کم، جریان، جهتی را که ساختارهای ریزتری دارد انتخاب می‌کند و از آنجایی که انرژی زیادی صرف اصطلاحاً پریدین از ساختارهای گل کلمی ریزتر نیاز نیست، قادر به ایجاد جریان به نسبت زیادی است و با افزایش بیشتر ولتاژ، از آنجایی که برای



1. F. Sohbatzadeh, et al., *Characterization and performance of coupled atmospheric pressure argon plasma jet with n-hexane electro spray for hydrophobic layer coatings on cotton textile*, *Diamond and Related Materials*, **91**, 10 (2018).
2. M. Ghasemi, F. Sohbatzadeh, S. Mirzanejhad, *Surface modification of Raw and Frit glazes by non-thermal helium plasma jet*, *J. Theor. Appl. Phys*, **9**, 177 (2015).
3. L. Bai, et al, *Surface modification and properties of Bombyx mori silk fibroin films by antimicrobial peptide*, *Applied Surface Science*, **254**, 2988 (2008).
4. D.L. Wen, et al., *Recent progress in silk fibroin-based flexible electronics*, *Microsystems and Nano Engineering*, **7**, 1 (2011).
5. B. Zhu, et al., *Silk Fibroin for Flexible Electronic Devices*, *Adv. Mater.*, **28**, 4250 (2016).
6. A. Carlson, et al., *Transfer printing techniques for materials assembly and micro/nanodevice fabrication*, *Adv. Mater.*, **24**, 5284 (2021).
7. H.S.K. Jong-Hyun Ahn, *Heterogeneous three-dimensional electronics by use of printed semiconductor nanomaterials*, *Science*, **314** (2006).
8. X.M. Feng, et al., *Competing fracture in kinetically controlled transferprinting*, *Langmuir*, **23** (2007).
9. Y. Chen, et al., *Preparation of transient electronic devices with silk fibroin film as a flexible substrate*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **600**, 124896 (2020).
10. R. Yadav, R. Purwar, *Tailoring of electrical and optical properties of regenerated silk fibroin films with metal oxides*, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **31**, 17784 (2020).
11. D.N. Rockwood, et al., *Materials fabrication from Bombyx mori silk fibroin*, *Nature Protocols*, **6**, 1612 (2011).
12. P. Norouz kermanshahi, M. Mohammadi, *FTIR spectroscopy and its application on in textiles*, *Today's Textiles*, **140**, 57 (2014) (In persian).
13. J.L.Yagüe, et al., *A new four-point probe design to measure conductivity in polymeric thin films*, *Afinidad-Barcelona*, **70**, 563 (2013).
14. H. Motesadizadeh, et al., *Novel drug delivery systems based on silk fibroin polymer*, *Journal of Cellular and Molecular Biotechnology News*, **9** (2019) (In Persion).
15. K. M.Babu, *Silk: processing, properties and applications*, *Second Edition* (Woodhead Publishing 2018).
16. L.D. Koh, et al., *Structures, mechanical properties and applications of silk fibroin materials*, *Progress in Polymer Science*, **46**, 86 (2015).
17. L. Jeong, et al., *Plasma-treated silk fibroin nanofibers for skin regeneration*, *International Journal of Biological Macromolecules*, **44**, 222 (2009).
18. M.R. Sommer, et al., *Silk fibroin scaffolds with inverse opal structure for bone tissue engineering*, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, **105**, 2074 (2017).
19. H.W. Ju, et al., *Silk fibroin based hydrogel for regeneration of burn induced wounds*, *Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, **11**(3), 203 (2014).
20. M. Farokhi, et al., *Overview of silk fibroin use in wound dressings*, *Trends in Biotechnology*, **36**, 907 (2018).
21. N. Kuboyama, et al., *Silk fibroin-based scaffolds for bone regeneration*, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, **101**, 295 (2013).
22. S. Patil, T. George, K. Mahadik, *Green synthesized nano silver loaded silk fibroin gel for enhanced wound healing*, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, **30**, 30 (2015).
23. S. Kaewpirom, S. Boonsang, *Influence of alcohol treatments on properties of silk-fibroin-based films for highly optically transparent coating applications*, *RSC adv*, **10**, 15913 (2020).

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



استناد به این مقاله

مائده قاسمی، فاطمه نریمانی، مجید عشق آبادی (۱۴۰۲)، کندوپاش پلاسمایی به عنوان روشی نوین جهت ایجاد لایه رسانای انعطاف پذیر فیبروین ابریشم، ۱۰۶، ۱۴۷-۱۳۸

DOI: 10.24200/nst.2022.1148.1756

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1493.html