

# کند و پاش پلاسمایی به عنوان روشی نوین جهت ایجاد لایه رسانای انعطاف پذیر فیبروین

## ابریشم

مائده قاسمی<sup>۱،۲\*</sup>، فاطمه نریمانی<sup>۱</sup>، مجید عشق آبادی<sup>۱</sup>

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

**چکیده:** در این پژوهش، از روش نوین کند و پاش پلاسمایی برای لایه‌نشانی مس بر فیلم فیبروین ابریشم استفاده شده است. به دلیل خواص منحصر به فرد فیبروین ابریشم از جمله انعطاف پذیری بالا، خواص مکانیکی خوب و سازگاری با بدن، میتوان از فیبروین رسانا به عنوان نسل آینده‌ی مواد الکترونیکی انعطاف پذیر، 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 انعطاف پذیر 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

Maede Ghasemi<sup>1,2,\*</sup>, Fatemeh Narimani<sup>1</sup> & Majid Eshghabadi

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. (Font 8, Times Bold, Center)

### Abstract

In this work, 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 as a promising material for the new generation of flexible electronic devices, implants and wearable electronic devices. After optimization of the parameters of magnetron sputtering, silk fibroin film was deposited by Cu as a sputtering target for 6 minutes. The results of conductivity analyses and test of four probe, demonstrated that the deposition of the silk fibroin film by the plasma sputtering results in the 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 the clear peaks of Cu after plasma sputtering. As a results, plasma sputtering is a fast, clean and efficient technique for deposition of metal on polymer surface 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 لایه نشانی بسیار موفق ظاهر شده است [۱-۲] و در بسیاری از کاربردها به ویژه لایه نشانی، به عنوان روشی سریع، تمیز و کارآمد میتواند جایگزین روشهای مرسوم شیمیایی شود. کندوپاش پلاسمایی<sup>۱</sup> یکی از انواع ساختارهایی است که برای لایه نشانی 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 فوق العاده‌ای چون زیست سازگاری، زیست تخریب پذیری و انعطاف پذیری بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند و به عنوان کاندیدای مناسبی برای نسل آینده الکترونیک انعطاف پذیر مطرح شده‌اند. از این مواد میتوان به فیبروین ابریشم<sup>۲</sup>، سلولز، کیتوسان و ملانین اشاره کرد که در میان آنها، 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 انعطاف پذیر زیست سازگار، به ویژه برای البسه‌های پوشیدنی و همچنین مواد کاشتنی داخل بدن مورد توجه و پژوهش قرار گرفته است [۴].

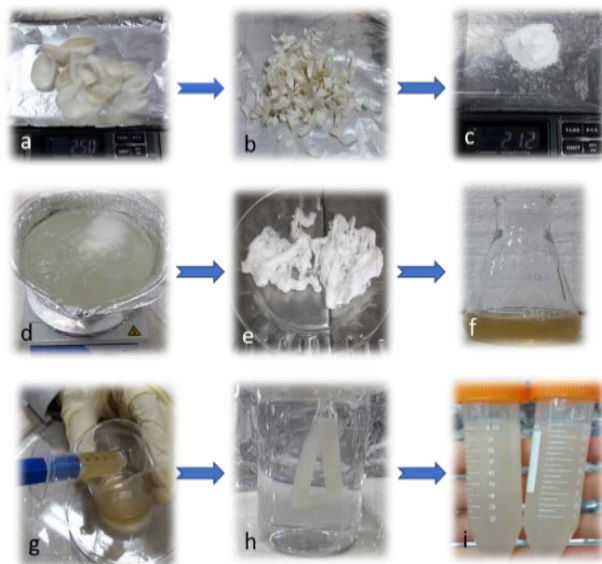
اگرچه میتوان از پلیمرهایی مانند پلی آمید، پلی اتیلن، ترفتالات، پلی دی متیل سیلوکسان و .. استفاده کرد ولی خصوصیاتمانند زیست سازگاری ضعیف، زیست تخریب پذیری پایین و یا سمی بودن محصولاتی که از آنها تشکیل میشوند، کاربردهای اینگونه مواد را در پزشکی و سایر کاربردهایی که با بدن تماس پیدا میکنند همچون تولید البسه‌های 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 چاپی، پرنیت سه

بعدی، قالب‌ریزی ولایه نشانی 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 قالب ریزی 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 قالب ریزی حلال استفاده شده است و اثر غلظت اکسیدهای فلزی در رسانایی فیلم فیبروین بررسی شده است. پس از افزودن اکسیدهای فلزی، طیف سنجی ماورابنفش- مرئی، کاهش ضریب شکست فیلمها را نشان میدهد و همچنین کاهش مقدار صفحات بتا<sup>۲</sup> 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 خلا روشی کارا، سریع، تک مرحله‌ای و تمیز و به دور از آلاینده‌ها میباشد، در این کار از این روش جهت لایه نشانی فلز بر فیلم فیبروین ابریشم برای دستیابی به نسل آینده‌ی الکترونیک انعطاف پذیر، مواد کاشتنی (ایمپلنت) رسانا برای کاربردهای داخل بدن و همچنین البسه‌های پوشیدنی رسانا مورد پژوهش قرار گرفته است.

در روش‌های لایه نشانی با پلاسما که در فشار اتمسفری انجام میشود، از آنجاییکه وارد کردن نانو ذرات فلزی، پلاسما را تحت تاثیر قرار میدهد، کنترل پارامترهای لایه نشانی، تکرارپذیری و همچنین جلوگیری از وارد شدن ناخالصی (آلودگی) مشکل میباشد. از آنجایی که فرایند لایه نشانی با سیستم کند و پاش پلاسمایی در خلا انجام میشود دارای این برتری می باشد که



شکل ۱) تصویر مراحل استخراج فیبروین ابریشم (a) وزن کردن پیلها (b) خرد کردن پیلها (c) وزن کردن سدیم کربنات (d) پیلها های در حال جوشیدن در محلول ۰/۰۲ سدیم کربنات (e) خشک کردن الیاف فیبروین ابریشم (f) حل کردن فیبروین در محلول ۹/۳ مولار لیتیموم بروماید (g) انتقال محلول فیبروین ابریشم و لیتیموم بروماید به کیسه دیالیز (h) محلول فیبروین ابریشم و لیتیموم بروماید در حال دیالیز (i) محلول فیبروین ابریشم دیالیز شده.

محلول ۰/۰۲ مولار سدیم کربنات (Merk) در حال جوش قرار داده و به مدت یک شبانه روز داخل هود قرار داده شدند تا کاملا 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 لیتیموم بروماید (Sigma-Aldrich) به آن، به مدت ۴ ساعت داخل آن با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد قرار داده تا کاملا خشک شود و به رنگ کهربایی درآید. سپس جهت حذف لیتیموم بروماید، محلول کهربایی رنگ فیبروین را داخل کیسه دیالیز (Sigma-Aldrich) قرار داده و آنرا داخل ظرف حاوی آب (مقطر دو بار یونیزه) خالص قرار میدهیم به طوری که به طور کامل داخل آب قرار گیرد. آب ظرف را پس از بازه زمانی ۲، ۴ ساعت و سپس یک و دو شبانه روز 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 کرده ایم. مراحل استخراج فیبروین در شکل ۱ نمایش داده شده است.

۲-۲-۲ آماده سازی فیلم فیبروین ابریشم

ناخالصی های ناخواسته که در محیط وجود دارند بر روی لایه قرار نمی گیرند و از تاثیر ناخواسته آنها بر روی نتایج حاصل جلوگیری میشود. از سوی دیگر کنترل پذیری پارامترهای لایه نشانی و تکرار شوندهای دقیق شرایط لایه های تولیدی و تمیز و سریع بودن از دیگر قابلیت های موثر این روش لایه نشانی می باشد. از این رو از این روش جهت لایه نشانی استفاده شده است.

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

## ۲- مواد و روش ها

### ۲-۱ چیدمان آزمایش

در این پژوهش، از سیستم کندوپاش پلاسمایی مغناطیسی تخت دست ساز جهت پوشش دهی فیلم فیبروین ابریشم استفاده شده است. هدف مسی دایره ای شکل به شعاع ۷ سانتی متر در پایین و فیلم های فیبروین آماده شده و برش داده شده در ابعاد  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  روی سطحی چرخان در بالای هدف و به فاصله ۴ سانتی متر از آن داخل محفظه قرار داده شده اند. آزمایش در فشار سیستم  $15 \times 10^{-6}$  تور و فشار کاری  $4 \times 10^{-2}$  تور در ۶۵۰ ولت بهینه شده است. ولتاژ کاری ۷۰۰ ولت و جریان ۲۰۰ میلی آمپر بهینه شده است. از گاز آرگون خالص به عنوان گاز کاری برای تولید پلاسمای استفاده شده است و فیلمها به مدت ۶ دقیقه لایه نشانی شدند.

### ۲-۲ آماده سازی

#### ۲-۲-۱ استخراج محلول فیبروین ابریشم

استخراج محلول فیبروین ابریشم، شامل صمغ زدایی 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 پیلای کرم ابریشم (خریداری شده از مرکز پیلها درازکلای بابل) پس از خارج کردن شغیره و پاکسازی، به قطعات ریزتری تقسیم شدند. سپس پیلها 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.

### ۲-۳-۲ آنالیز میکروسکوپ الکترونی<sup>۵</sup>

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 نانو ساختارها و شناسایی ترکیبات شیمیایی می‌باشد. در این پژوهش، به منظور بررسی مورفولوژی سطح فیبروین ابریشم، قبل و بعد از لایه نشانی از این آزمون استفاده شد و تصاویر سطح فیلم‌ها مورد آنالیز قرار گرفت.

### ۲-۳-۲ طیف سنجی پراش پرتو ایکس<sup>۶</sup>

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

حجم ۴ میلی لیتر 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 مارپیچ آلفا به صفحات بتا تبدیل شود. برای محاسبه‌ی درصد حجمی-وزنی فیلم‌های به دست آمده، نیم میلی لیتر از محلول فیبروین به دست آمده را وزن کرده و به مدت یک ساعت در آن خشک کرده و سپس آنرا روی ترازو با دقت سه رقم اعشار وزن میکنیم. درصد وزنی حجمی فیلم به دست آمده ۰.۸٪ 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 پوشش دهی، در قطعات  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  برش داده شدند.

### ۲-۳ آنالیزها

### ۲-۳-۲ آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه‌ی مادون قرمز بازتاب کلی کاهش یافته<sup>۴</sup>

طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه روش مناسبی برای تشخیص گروه‌های آمیدی و پپتیدی محلول فیبروین میباشد. از آنجاییکه 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، انتقال دهنده مادون قرمز نیاز است که برای اکثر کاربردها، از KBr استفاده می‌شود. در این پژوهش، از آنالیز ATR FTIR که سریع و غیر مخرب 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 طیف سنجهای تبدیل فوریه مادون قرمز استفاده می‌شود. در



شکل ۲) نمونه‌ای از فیلم فیبروین ابریشم (EDX)

شکل ۲) نمونه‌ای از فیلم فیبروین ابریشم.

<sup>۴</sup>ART-FTIR (Attenuated Total Reflection – Fourier-Transform-Infrared Spectroscopy)

مقاومت کل را تشکیل می‌دهند در نتیجه مقاومت لایه رسانا بصورت دقیق بدست نمی‌آید. از اینرو 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 بدست 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 بر حسب سانتی‌متر و ضرب کردن آن بدست 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.

#### ۳- فیبروین ابریشم و ساختار آن

امروزه از ابریشم نه تنها در صنعت نساجی، بلکه به خاطر ترکیبات ویژه‌ی آن، در صنعت دارو سازی جهت ساخت انواع محصولات آرایشی و بهداشتی استفاده میشود. ابریشم یک پلیمر پروتئینی طبیعی است که توسط برخی بندپایان مانند عنکبوت و کرم ابریشم کنیده 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 غیر الاستیک و محلول در آب است با وزن مولکولی ۱۲ تا ۳۲۲ کیلودالتون که ۲۵ تا ۳۰ درصد پیله‌ی ابریشم را تشکیل میدهد. سیریسین که به آن صمغ ابریشم هم گفته می‌شود، ماده‌ی

الکترونی با نمونه منجر به تولید سیگنال‌هایی خواهد شد که شامل الکترون‌های ثانویه، الکتروهای 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 سبب بیرون راندن الکترون داخل ترین 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  $K_{\alpha}$  زمانی تولید خواهد شد که یک الکترون از لایه  $K$  رانده میشود و یک الکترون از لایه  $L$  این جای خالی را پر میکند.  $K_{\beta}$  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 شده اند و از تفسیر سیگنال‌های پرتو ایکس 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.

#### ۲-۳-۴ آزمون هدایت الکتریکی و پروب چهار نقطه‌ای

ابتدا از اهم متر 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 آنجاییکه در استفاده از اهم متر علاوه بر مقاومت خود رسانا، مقاومت‌های دیگری نیز حضور دارند که



شکل ۳) سیستم آنالیز پروب چهار نقطه‌ای

چسبنده است که اطراف فیبروین، پیچیده و در نهایت باعث شکل گیری پبله میشود. از آنجاییکه سیریسین به علت تماس با بدن، باعث ایجاد حساسیت و التهاب می شود، باید به طور کامل از ابریشم حذف شود (صمغ زدایی). فیبروین ابریشم یک پروتئین نامحلول در آب است که حدود ۷۵ درصد از پبله ابریشم را تشکیل می دهد. از دو زنجیره ی سنگین (حدوداً ۳۷۰ کیلو دالتون) و سبک (۲۶ کیلو دالتون) تشکیل شده است که توسط پیوندهای دی سولفیدی به یکدیگر متصل شده اند. در مواد فیبروین ابریشم زنجیره های سنگین، کریستال های صفحات بتا را تشکیل میدهند که مسئول خواص مکانیکی فیبروین ابریشم می باشد. فیبروین ابریشم شامل بیش از ۵۰۰۰ آمینو اسید است. زنجیره سنگین فیبرین که بسیار منظم است از ۱۲ ناحیه آبگریز (نواحی کریستالی) و ۱۱ ناحیه آب دوست (نواحی آمورف) تشکیل می شود. نواحی کریستالی دو سوم و نواحی آمورف، یک سوم کل فیبروین را تشکیل می دهند. نواحی آب گریز شامل آمینو اسید های سرین، آلانین و گلیسین که زنجیره های کوتاهی دارند می شود. توالی خطی این اسیدهای آمینه نشان دهنده ی ساختار اولیه پروتئین است که با پیوند های پپتیدی بهم متصل می شوند. ترتیب توالی نواحی آبگریز بصورت ( گلیسین\_ آلانین\_ گلیسین\_ آلانین\_ سرین) که به اختصار (GAGAS) است ولی نواحی آبدوست توالی پیچیده تر دارند [۱۴]. درصد مولی هر یک از آمینواسیدها در جدول ۱ آمده است.

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 اسید ها	۸/۳۹

در فیبروین ابریشم، برهمکنش های گوناگون باعث ایجاد ساختار های ثانویه می شوند. از جمله مهمترین آن ها، پیوند های هیدروژنی است که عامل اصلی مقاومت کششی بالای فیبروین ابریشم می باشد. 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 ۵/۱۳ درصد از ساختار فیبروین ابریشم را تشکیل می دهد. این ساختار با استفاده از یک حلال آلی مثل اتانول یا متانول بسیار سریع و راحت به ساختار ابریشم نوع دوم تبدیل می شود. ابریشم نوع دوم مربوط به صفحات بتا است و حدود ۵۶ درصد از ساختار فیبروین را تشکیل می دهد. ابریشم نوع دوم پایدارتر از ابریشم نوع اول است و از پیوند های هیدروژنی ایجاد می شود. بطور 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 می شود. ساختار پیچ تصادفی یا ابریشم نوع سوم: ساختار دیگری که به نواحی آمورف و زنجیره های بی شکل مربوط می شود 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 می توان بدست آورد. از جمله این ساختارها می توان به فیلم ها، اسفنج ها، الیاف ها، هیدروژل ها اشاره کرد که هر یک در زمینه های بسیاری مورد استفاده قرار میگیرد [۱۱].

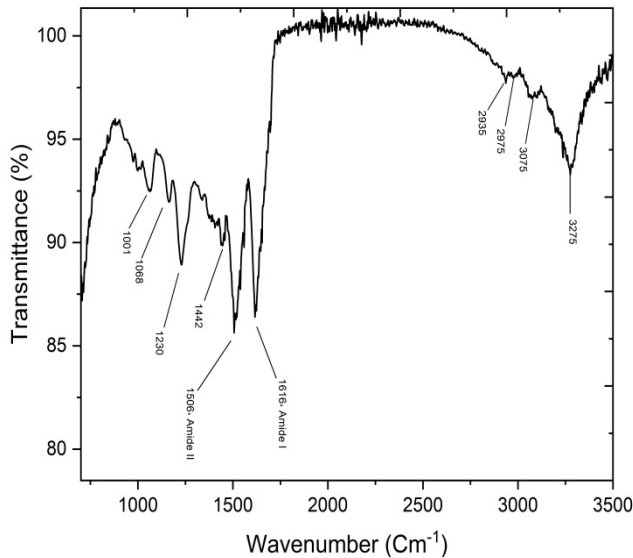
به دلیل خواص مکانیکی و ساختار منحصر به فرد و تعامل مثبت این بیوپلیمر طبیعی با محیط های بیولوژیکی، از آن میتوان به عنوان یک ماده ی زیست سازگار در کاربردهای پزشکی در مهندسی بافت، بیوسنسورها و بهبود زخم ها و همچنین به عنوان دارورسان استفاده کرد [۱۶-۲۲].

#### ۴- نتایج و بحث

۴-۱ بررسی ساختار فیلم فیبروین ابریشم و آنالیز ATR-FTIR  
قبل از لایه نشانی، به منظور بررسی ساختار آمیدی و پپتیدی فیبروین ابریشم استخراج شده، از آزمون طیف سنجی 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،

و نشانگر آمید نوع سوم می باشد. 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



شکل ۴) طیف ATR-FTIR محلول فیبروین ابریشم

غالب است [۲۳].

جدول ۲) مشخصه‌های خطوط طیفی آمیدهای فیبروین ابریشم

نوار جذبی وسیع در بازه‌ی  $3100$  تا  $3500$   $\text{cm}^{-1}$  (در این طیف در  $3275$  دیده می‌شود) به ارتعاشات کشش  $\text{N-H}$  و  $\text{O-H}$  گروه های پپتیدی مربوط می شود. سه نوار جذبی در طول موجهای  $3075$  و  $2975$  و  $2935$   $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به  $\text{C-H}$  آروماتیک،  $\text{C-H}$  نامتقارن و  $\text{C-H}$  متقارن هستند. همچنین جذب باند  $1616$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{C-H}_2$  است و دوباند ضعیف در  $1068$   $\text{cm}^{-1}$  و  $1001$   $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به پیوند گلايسين-گلايسين و آلانين-آلانين هستند.

۲-۴ سیستم کندوپاش پلاسمایی

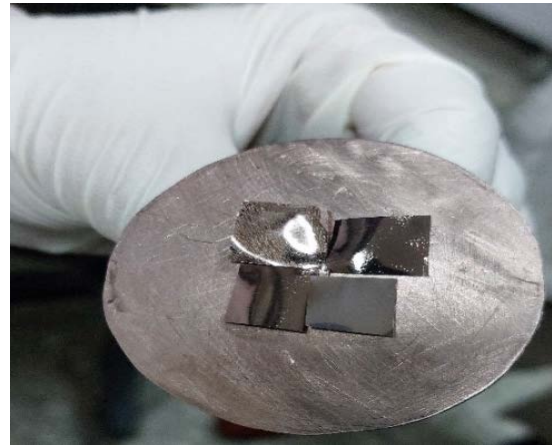
سیستم کندوپاش مغناطیسی پلاسمایی تخت جریان مستقیم دست‌سازی که جهت پوشش‌دهی فیلم فیبروین ابریشم در این پژوهش استفاده شده، در شکل ۵ نشان داده شده است.

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 لایه نشانی مس بر سطح بوده و دانستن اینکه سطح زیرلایه پلیمری، فیبروین ابریشم با ساختارهای آمیدی و پپتیدی ویژه بوده تاثیری در نتایج لایه نشانی نداشته ولی از طرف دیگر فیلم فیبروین به عنوان یک سطح پلیمر انعطاف پذیر 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  $1616$   $\text{cm}^{-1}$  و  $1646$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ساختار آمید I می باشد که خط طیفی جذبی اولی قویتر و ساختار پاد موازی صفحات بتا و جذب ضعیفتر دوم نشان دهنده مارپیچ آلفاست. همچنین آمید نوع دوم، به

عدد موج ( $\text{cm}^{-1}$ )	ساختار آمید	
۱۶۱۶	آمید نوع اول (I)	$\beta$ sheet (silk II)
۱۶۴۶	(C=O کششی)	$\alpha$ helix (silk I)
۱۵۰۶	آمید نوع دوم (II)	$\beta$ sheet (silk II)
۱۵۲۹	(N-H خمشی، C-N کششی)	$\alpha$ helix (silk I)
۱۲۳۰	آمید نوع سوم (III) (کششی C-N و تغییر شکل N-H)	$\beta$ 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 <sub>2</sub>	
۱۰۶۸	پیوند Gly-Gly	
۱۰۰۱	پیوند Ala-Ala	

صورت یک خط طیفی قوی در طول موج  $1506$   $\text{cm}^{-1}$  (صفحات بتا) و خط طیفی ضعیفتر در طول موج  $1539$  (مارپیچ آلفا) نمایان میشود و جذب نسبتا قوی مشاهده شده در طول موج  $1230$   $\text{cm}^{-1}$  ناشی از صفحات بتا

سیستم کند و پاش مغناطیسی تخت از الکتروود کاند و آند تشکیل شده که در الکتروود کاند آهنرباهای مغناطیسی دائمی



شکل ۶) فیلم‌های فیبروین پس از ۶ دقیقه لایه نشانی

قرار گرفته اند. روی آهنرباها، هدف (در اینجا ورقه مس) قرار میگیرد. الکتروود آند هم به صورت حلقوی در چند میلیمتری بالای کاند قرار داده میشود. کل این سیستم داخل محفظه خلا قرار میگیرد. آهنرباهای به کار رفته در کاند، دو وظیفه اصلی را بر عهده دارند. نخست اینکه با به دام انداختن

کلاسترها را از سطح آن کنده و به سمت زیر لایه پرتاب کنند. این اتمها و کلاسترها به دلیل اینکه در محیط خلا قرار دارند با کمترین عوامل مزاحم برای حرکت، به سمت زیر لایه حرکت کرده و بر روی سطح زیر لایه قرار میگیرند. شکل ۶) فیلم‌های فیبروین ابریشم را پس از ۶ دقیقه لایه‌نشانی نشان میدهد.

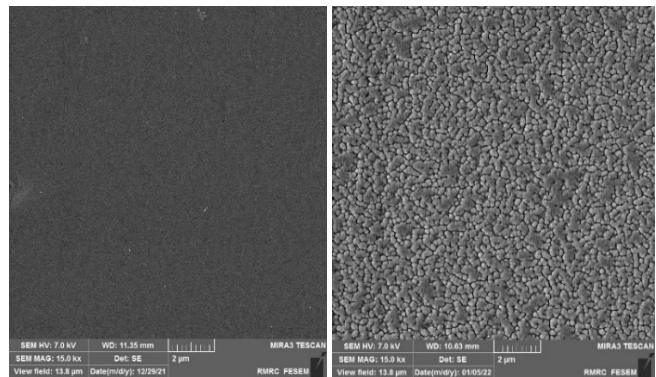
#### ۴-۳ بررسی ریخت شناسی<sup>۷</sup> سطح

شکل ۷) سطح فیبروین ابریشم را قبل و بعد از لایه نشانی مس نشان میدهد که برای مقایسه‌ی بهتر، هر دو در مقیاس ۲ میکرومتر نشان داده شده است. همانطور که در شکل کاملا



شکل ۵) سیستم کند و پاش مغناطیسی

مشهود است، پس از لایه نشانی، سطح فیلم فیبروین دچار تغییرات بسیار قابل ملاحظه‌ای شده است. برای نمایش بهتر، تصاویر فیبروین پس از لایه نشانی 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 خوبی بر روی سطح فیلم فیبروین ابریشم لایه نشانی



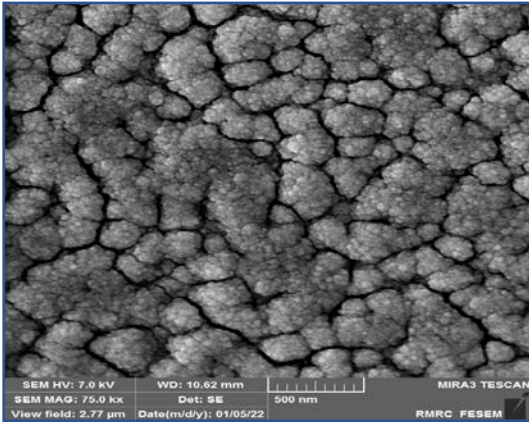
شکل ۷) سطح فیلم فیبروین، قبل (سمت چپ) و بعد از لایه نشانی با مس (سمت راست) در مقیاس ۲ میکرومتر

الکترونها در راستای خطوط میدان مغناطیسی بازده یونیزاسیون را بالا میبرد و این امکان فراهم می‌آید که گاز آرگون به کار رفته در کند و پاش، به راحتی یونیزه شده و پلاسما تشکیل دهد. کار کرد دیگر این آهنرباها این است که پلاسمای آرگون تولیدی را در نزدیکی هدف نگه میدارد تا یونها پلاسما بتوانند با برخورد موثر به سطح هدف، اتمها و

<sup>۷</sup> Morphology



جدول ۳) مقایسه درصد اتم ها روی سطح فیلم فیبروین قبل و بعد از لایه نشانی



شکل ۸) بافت سطح فیلم فیبروین لایه نشانی شده با مس

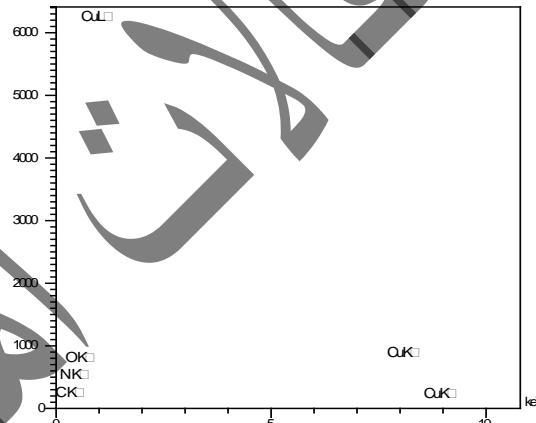
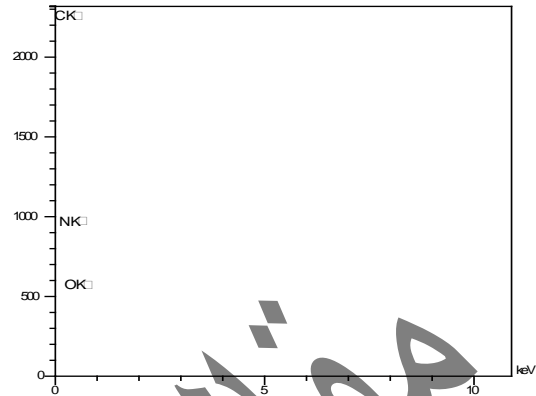
عنصر	قبل از لایه نشانی		بعد از لایه نشانی	
	درصد	جرمی (A%)	درصد	جرمی (A%)
C	۵۱/۷۲	۵۷/۲۶	۹/۰۹	۲۹/۹۵
N	۲۲/۰۹	۲۰/۹۷	۰/۷۳	۲/۰۷
O	۲۶/۲۰	۲۱/۷۷	۶/۴۰	۱۵/۸۲
Cu	-	-	۸۳/۷۸	۵۲/۱۶

#### ۴-۴ هدایت الکتریکی

با توجه به داده های موجود در جدول ۳ کاملاً روشن است که مس با درصد بالایی بر روی فیلم فیبروین ابریشم لایه نشانی شد. در عین حال درصد سایر عناصر تشکیل دهنده سطح نمونه نسبت به قبل از لایه نشانی، به شدت کاهش یافته است. مقاومت فیلم های فیبروین پس از لایه نشانی، توسط مولتی متر اندازه گیری شد و در فاصله ۱ mm، مقاومتی در حدود چند اهم به دست آمده است که در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

برای بررسی دقیقتر، هدایت الکتریکی فیلم ها پس از لایه نشانی، از آزمون هدایت الکتریکی پروب چهار نقطه ای استفاده شده است و نتایج به دست آمده از این آزمون در جدول ۴ آمده است. فیلم های فیبروین که قبل از لایه نشانی، رسانایی از خود نشان نمیدادند پس از لایه نشانی رسانایی خوبی از خود نشان میدهند.

جدول ۴) مقادیر مقاومت بدست آمده از آزمون پروب چهار نقطه ای.



شکل ۹) آنالیز EDX قبل (بالایی) و بعد از لایه نشانی (پایینی)

شده است. جهت بررسی دقیق تر فیلم و بررسی درصد اتم های

روی سطح و بالاخص درصد مس لایه نشانی شده روی سطح فیلم فیبروین، آنالیز اتمی EDX از فیلم فیبروین گرفته شده که اطلاعات خوبی درمورد عناصر تشکیل دهنده سطح نمونه ارائه می کند. درصد وزنی و جرمی اتم ها قبل و بعد از لایه نشانی در جدول ۳ و نمودار آنها در شکل ۹ نشان داده شده است.

در این پژوهش، از روش کند و پاش پلاسمایی جهت لایه نشانی مس بر سطح فیلم فیبروین ابریشم به هدف تولید فیلم رسانای انعطاف پذیر برای استفاده در صنعت الکترونیک انعطاف پذیر و البسه های 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 مرحله ای، سریع، بدون استفاده از مواد شیمیایی، و کارا میباشد.

مقاومت ویژه	ولتاژ (mV)	جریان اعمالی	نقطه
$872/6 \frac{m\Omega}{square}$	1/92	10 mA	نقطه ۱
$30/3 \frac{\Omega}{square}$	0/066	10 μA	
$724 \frac{m\Omega}{square}$	1/598	10 mA	نقطه ۲
$31/52 \frac{\Omega}{square}$	0/069	10 μA	
$829/6 \frac{m\Omega}{square}$	1/822	10 mA	نقطه ۳
$32/57 \frac{\Omega}{square}$	0/073	10 μA	

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. معمولا در ساختارهای گل کلمی و ساختارهایی که لایه نشانی به صورت کاملا یکساخت نیستند، نمودار ولتاژ برحسب 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 آنجاییکه انرژی زیادی صرف اصطلاحا پریدین از ساختارهای گل کلمی ریزتر نیاز نیست، قادر به ایجاد جریان به نسبت زیادی است و با افزایش بیشتر ولتاژ، از آنجاییکه برای عبور از اصطلاحا 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 میابد. در حالیکه با افزایش بیشتر جریان به چند میلی ولت، به دلیل اتلاف انرژی به خاطر اصطلاحا گذر از ساختارهای گل کلمی بزرگتر و هدر رفت انرژی بیشتر، جریان به نسبت افزایش کمتری دارد. از اینرو تفاوتی در مقاومت ویژه و رسانایی در چنین ساختارهایی دیده میشود.

## مراجع

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, and 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 (2011).
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, and 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. Norouzkermanshahi, M. Mohammadi, *FTIR spectroscopy and its application on in textiles*, today's textiles.**140**, 57 (2014) (In persion)
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. Motesadzadeh 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, and 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, and S.Boonsang, *Influence of alcohol treatments on properties of silk-fibroin-based films for highly optically transparent coating applications*, RSC adv. **10**, 15913 (2020).