

## مروری بر نانوساختارهای فلزی پلاسمونی و روش ساخت آنها

زهرا تیموری<sup>۱</sup>، لیلا ناجی<sup>۲\*</sup>، شعله کاظمی فرد<sup>۳</sup>

۱- کارشناس ارشد شیمی کاربردی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲- استادیار الکتروشیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۳- دانشجوی دکتری شیمی کاربردی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۱/۲۲ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۰/۰۴

پیام‌نگار: leilanaji@aut.ac.ir

### چکیده

امروزه نانوساختارهای فلزی به دلیل برخورداری از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد بسیار مورد توجه‌اند. در این مقاله مروری، انواع روش‌های تهیه و سنتز نانوساختارهای فلزی را ارائه می‌کنیم که به کنترل شکل و ابعاد آنها منجر می‌شود. از میان این نانوساختارهای فلزی، نانوسیم‌های نقره، از جهت خواص پلاسمونی و امکان بالقوه در کاربردهای الکترونیک نوری، مورد توجه قرار گرفته‌اند. بنابراین، روش‌های فیزیکی و شیمیایی در سنتز نانوسیم‌های نقره به تفصیل بررسی شد. همچنین با کاربردهای دو احیاء‌کننده در روش جدید، حکاکی و تشکیل نانوساختارهای هسته پوسته، در تولید نانوساختارهای نقره آشنا می‌شویم. پی برده‌اند که روش پلی‌آل یکی از موفق‌ترین روش‌ها در سنتز کنترل شده نانوسیم‌های نقره است که در کنار سازوکار ساخت نانوسیم‌ها در این مقاله ارائه می‌شود.

کلیدواژه‌ها: نانوساختارهای فلزی، نانوسیم‌های نقره، روش پلی‌آل، اثر پلاسمونی.

### ۱. مقدمه

برخی خواص غیر عادی در مقایسه با مواد دیگر برخوردار شوند. در شکل (۱) مقایسه‌ای بین مواد در مقیاس نانو و مقیاس‌های ملموس برای انسان را مشاهده می‌کنید [۲]. مواد نانوساختار در یک تقسیم‌بندی مهم، براساس عناصر ساختاری‌شان به چند نوع طبقه‌بندی می‌شوند: نانومواد صفر بعدی<sup>۲</sup> (0D)، یک بعدی<sup>۳</sup> (1D)، دو بعدی<sup>۴</sup> (2D) و سه بعدی<sup>۵</sup> (3D)، که بخشی از این طبقه‌بندی را به صورت طرح‌واره‌ای از نانوساختارهای کربنی در شکل (۲) مشاهده می‌کنید.

نانوفناوری، عبارت است از درک و دستکاری ماده در ابعادی تقریباً بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر. وقتی ابعاد مواد تا مقیاس نانو کاهش می‌یابد، به علت افزایش نسبت سطح به حجم در مقایسه با مواد کپه‌ای<sup>۱</sup> و بنابراین قرار گرفتن بخش عمده‌ای از اتم‌ها یا مولکول‌ها در سطوح مرزدارانه فعال، خواص منحصر به فردی بروز می‌یابد [۱]. برهمکنش‌هایی شامل نیروهای واندروالس، برهمکنش‌های  $\pi-\pi$ ، پیوندهای هیدروژنی و آثار کوانتومی، نانومواد را قادر می‌سازند که از

2. Zero-Dimension  
3. One-Dimension  
4. Two-Dimension  
5. Three-Dimension

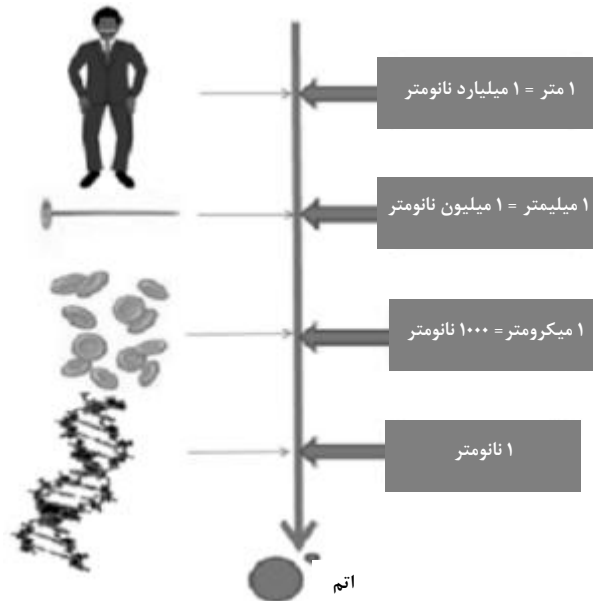
1. Bulk

\* ارومیه، دانشگاه صنعتی ارومیه، دانشکده مهندسی شیمی

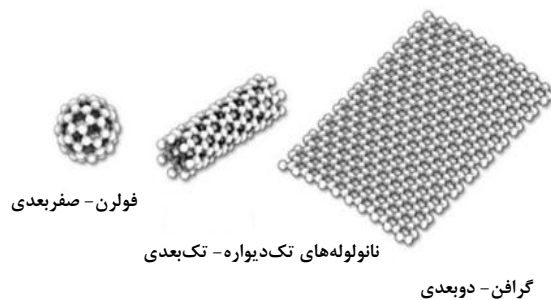
دارند و فصل مشترک‌ها را می‌سازند[۶]. اساساً، به ذراتی با ابعاد نانومتری، نانوذره می‌گویند. درحالی که در نانوساختارها الزاماً نانو بودن در تمامی ابعاد مورد نظر نیست. نانومواد، عبارت‌اند از موادی که دست‌کم در یک بعد دارای اجزای ساختاری کوچکتر از یک میکرومتر باشند. در حالیکه بلوک‌های ساختمانی و اتمی آن مواد (حدود ۰/۲ نانومتر) به عنوان نانومواد بررسی می‌شوند. نمونه آن بلورهای کپه‌ای با فواصل شبکه‌ای نانومتری است، درحالی که تمام ماده می‌تواند از ابعاد ماکروسکوپیگری (بزرگ‌نمایی) برخوردار باشد.

نانوذرات، عبارت‌اند از ذراتی که دست‌کم یک بعد آنها کوچکتر از یک میکرون و به طور بالقوه به کوچکی مقیاس طولی اتمی یا مولکولی، یعنی معادل با ۰/۲ نانومترند. نانوذرات می‌توانند بی شکل و یا بلوری باشند. نمونه‌هایی از نانوذرات، بلورری، فولرن و نانولوله‌های کربنی‌اند، درحالی که از نمونه‌های قدیمی آنها می‌توان گرافیت و الماس را برشمرد. دانشمندان زیادی، ابعاد نانومواد را به ۵۰ یا ۱۰۰ نانومتر محدود می‌کنند. انتخاب این محدودیت ابعاد، از آنجا ناشی می‌شود که برخی خواص فیزیکی نانوذرات در این مقیاس‌ها، به حالت کپه‌ای آنها شباهت پیدا می‌کند[۷].

در تولید مواد نانو، عمدتاً از دو روش بالا به پایین و پایین به بالا به عنوان روش‌های تولید و ساخت نانومواد بهره می‌گیرند. روش ساخت بالا به پایین برای سنتز نانوساختارها به کار می‌رود و عمدتاً شامل تقسیم مواد کپه‌ای بزرگ به بخش‌های کوچک‌تر است، به آن معنی که ابعاد یک ماده از میکرومتری به نانومتری کاهش می‌یابد[۸]. در روش ساخت پایین به بالا، فرایند ساخت مواد با چیدن و جابه‌جایی اتم‌ها و مولکول‌ها در کنار هم انجام می‌شود. روش‌های پایین به بالا مستلزم دستکاری تک اتم‌ها و مولکول‌هاست. در طبقه بندی روش‌های ساخت پایین به بالا، طیف گسترده‌ای از روش‌های شیمیایی مانند فرایند سل-ژل، آبی-گرماپی (آب‌گرماپی)، تجزیه گرماپی ترکیبات آلی-فلزی، احیای الکتروشیمیایی، احیاء فوتوشیمیایی و احیای شیمیایی نمک‌های فلزی برای تشکیل نانوساختارها به کار گرفته شده‌اند. کارشناسان روش ساخت پایین به بالا را به علت تولید نانوساختارهایی با ابعاد و شکل مورد نظر و نیز با ابعاد کنترل شده ترجیح می‌دهند[۹]. در شکل (۳) طرح‌واره‌ای از دو روش ساخت پایین به بالا و بالا به پایین را مشاهده می‌کنید.



شکل ۱. مقایسه مواد در مقیاس‌های مختلف[۲].



شکل ۲. نانوساختارهای کربنی صفر بعدی، یک بعدی و دو بعدی[۳].

نانومواد صفر بعدی معمولاً به صورت ذرات تک بلوری، چندبلوری و بی‌ریخت‌اند و به شکل‌هایی چون مکعبی، کروی و یا صفحه‌ای تشکیل می‌شوند[۳]. نانومواد تک بعدی، دست‌کم در جهت یک محور، از دو محور دیگر بزرگترند. دو محور کوچک‌تر به مقیاس نانو محدود می‌شوند. این گونه مواد به شکل‌هایی چون سیم<sup>۱</sup>، میله<sup>۲</sup> و لوله<sup>۳</sup> در نظر گرفته می‌شوند[۴]. نانومواد دو بعدی، معمولاً از ساختارهای صفر بعدی و یک بعدی و یا هر دو تشکیل می‌شوند و می‌توانند به عنوان نازک پوسه در نظر گرفته شوند[۵]. نانومواد سه بعدی شامل مواد پودری، چند بلوری و چند لایه‌اند که در آن عناصر ساختاری صفر، یک و دو بعدی در ارتباط تنگاتنگی با یکدیگر قرار

1. Wire
2. Rod
3. Tube

نانوبلورهای فلزی را مجموعه‌ای از پارامترهای فیزیکی شامل ابعاد، شکل، ترکیب و ساختار تعیین می‌کنند. مثلاً، در مورد تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده<sup>۲</sup> (LSPR) و پراکندگی رامان غنی‌شده<sup>۳</sup> سطح (SERS)، مطالعات تجربی و محاسبات نشان می‌دهند که ساختار و شکل نانوبلورهای نقره یا طلا، در تعیین تعداد، موقعیت و شدت مدهای LSPR نقش مهمی دارند، همچنین ناحیه طیفی یا وابستگی قطبش پذیری برای تشخیص مولکولی مؤثر توسط SERS را دارند [۱۳]. در مورد کاتالیزورها، کاملاً ثابت شده است که فعالیت نانوبلور فلزی با کاهش اندازه آن‌ها، افزایش می‌یابد. گزینش‌پذیری، حساسیت بیشتر اتم‌های قرار گرفته بر سطح و یا وجوه در معرض نمایش یک نانوبلور است [۱۴]. مثلاً، پلاتین می‌تواند به طور گزینشی، با وجوه {۱۰۰} و {۲۱۰} که، به ترتیب، برای واکنش با H<sub>2</sub> و CO فعال‌ترند، انواع مختلفی از واکنش‌های شیمیایی را کاتالیز کند. البته وجوه روی سطح قرار گرفته نانوبلور، همبستگی قوی با شکل دارند [۱۵].

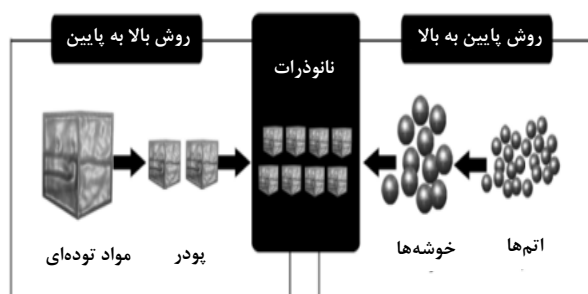
در دهه گذشته، سنتز موفقیت‌آمیز نانوبلورهای فلزی با ساختارهای مختلف صورت گرفته است [۱۶]. در ادامه سازوکار تشکیل نانوساختارهای فلزی را بیان می‌کنیم.

## ۲-۱ سازوکار کلی تشکیل نانوساختارهای فلزی

به طور کلی، تشکیل نانوساختارهای فلزی را می‌توان به سه بخش مجزا تقسیم کرد: ۱. هسته‌گذاری<sup>۴</sup>؛ ۲. تکامل هسته به دانه<sup>۵</sup>؛ ۳. رشد دانه به نانوبلور. دانه به حکم چیزی بزرگ‌تر از هسته تعریف می‌شود که در آن دیگر تغییرات ساختاری، رخ نخواهد داد [۱۷]. در ادامه، هریک از این مراحل به اختصار شرح خواهیم داد:

### ۲-۱-۱ هسته‌گذاری

هسته‌گذاری نخستین مرحله فرایند بلورینگی را نشان می‌دهد. سازوکار مولکولی هسته‌گذاری از این قرار است که در یک سنتز معمولی، نانوبلورهای فلزی، یک پیش ماده برای تولید اتم‌های فلزی صفر ظرفیتی احیا و یا تجزیه می‌شود. هسته و نانوبلور از یک پیش ماده رشد می‌کنند. با توجه به آن که پیش ماده احیا و یا تجزیه شود،



شکل ۳. مقایسه دو روش ساخت بالا به پایین و پایین به بالا برای تولید نانوساختارها [۹].

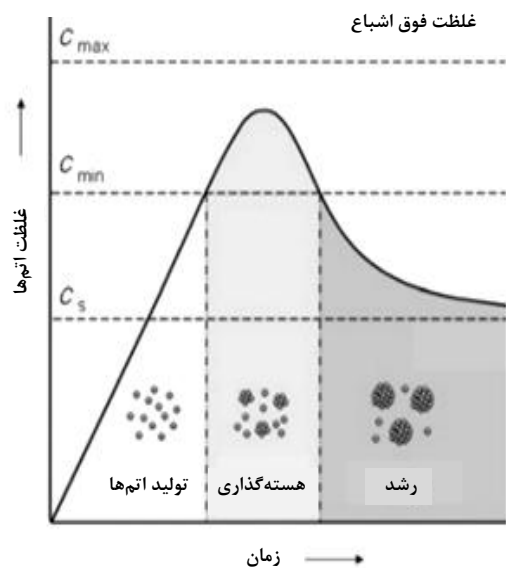
هدف از نگاشتن این مقاله آشنایی با نانوساختارهای فلزی و سازوکار کلی تشکیل نانوساختارهای فلزی، به ترتیب، شامل مراحل هسته گذاری، تکامل هسته به دانه و رشد دانه به نانوبلور، است. سازوکار مرحله تکامل هسته به دانه از دیدگاه سینتیکی و ترمودینامیکی نیز شرح داده شده است، و در نهایت، اثر تشدید پلاسمونی در نانوساختارها بررسی شده که به خواص نوری شگفت‌انگیزی در نانوساختارهای فلزی می‌انجامد. در ادامه، نانوسیم‌های نقره، به عنوان زیرمجموعه‌ای از نانوساختارهای فلزی از نظر روش‌های مختلف تولید، سازوکارهای موجود در ساخت نانوسیم‌ها، و سرانجام کاربرد نانوسیم‌های نقره در صنایع الکترونیک نوری بررسی می‌شود.

## ۲. نانوساختارهای فلزی

بلورهایی که دست‌کم یک بُعد آنها بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد نانوبلور شناخته می‌شوند. نانوبلورها، در حکم پلی بین اتم‌ها و جامدات کپه‌ای‌اند و به علت برخورداری از خواص شگفت و پتانسیل کاربرد پر دامنه بسیار مورد توجه‌اند [۱۰]. از میان انواع جامدات معدنی، فلزات، از آن جهت که دو سوم عناصر جدول تناوبی را تشکیل می‌دهند، علاقمندان بسیاری دارند. اکثر فلزات در شبکه بلوری مکعبی با وجوه پُر<sup>۱</sup> (FCC) متبلور می‌شوند که به آسانی قابل تشخیص‌اند. بسیاری از فلزات در کاتالیست، الکترونیک، عکاسی، ذخیره سازی اطلاعات و کاربردهای جدید، از جمله فوتونیک، حسگرها، تصویربرداری و پزشکی در حال توسعه‌اند [۱۲ و ۱۱]. در بسیاری از این کاربردها، استفاده از فلزات در مقیاس نانو، ترجیحاً به شکل نانوبلورها با خواص دقیقاً کنترل شده، ضروری است. خواص

2. Localized Surface Plasmon Resonance  
3. Surface-enhanced Raman Scattering  
4. Nucleation  
5. Seed

1. Face Centered Cubic



شکل ۴. نمودار غلظت اتم‌ها نسبت به زمان [۱۸].

#### ۲-۱-۲-۱ کنترل ترمودینامیکی

وقتی واکنشی تحت کنترل ترمودینامیکی باشد، محصولات با پایداری بیشتر، بیشترین سهم تولید را خواهند داشت. انرژی آزاد بین سطحی، می‌تواند به عنوان انرژی لازم برای ایجاد یک واحد سطح جدید تعریف شود (معادله (۱)). در معادله (۱)، انرژی آزاد گیبس و  $A$  مساحت سطح است.

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{n_i, T, P} \quad (1)$$

برای یک دانه تازه تشکیل شده، تقارن بلوری به علت شکستگی مرزدانه‌ها در سطح، از بین می‌رود. این پدیده سبب می‌شود که اتم‌های سطح به سمت داخل کشیده شوند. یک نیروی بازگرداننده لازم است تا اتم‌های سطح را به موقعیت اصلی برگرداند. با استفاده از این مدل ساده، انرژی آزاد سطح از طریق معادله (۲) تعریف می‌شود. در این معادله،  $N_b$  تعداد مرزدانه شکسته شده،  $\epsilon$  استحکام مرزدانه و  $\rho_a$  چگالی اتم‌های سطحی است [۲۲].

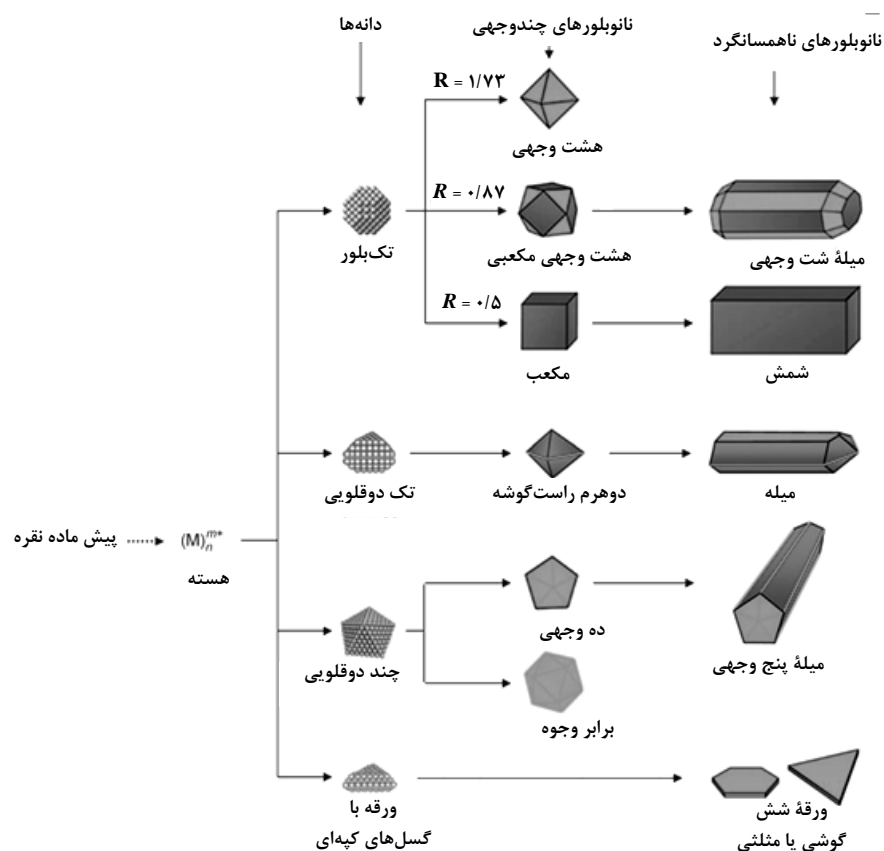
$$\gamma = \frac{1}{2} N_b \epsilon \rho_a \quad (2)$$

فرایند هسته‌گذاری ممکن است مسیرهای مختلفی را طی کند. در فرایند تجزیه شدن پیش ماده، انتظار می‌رود هسته‌گذاری، براساس سازوکار پیشنهادی لامر و همکارانش (شکل (۴)) پیش رود [۱۸]. براساس این روش، در تشکیل نانوبلورهای فلزی، هنگامی که پیش ماده (برای گرما و یا امواج فراصوت) تجزیه می‌شود، با گذشت زمان، غلظت اتم‌های فلزی پیوسته افزایش می‌یابد. هنگامی که غلظت اتم‌ها به نقطه فوق اشباع می‌رسد، اتم‌ها شروع به انباشت به صورت خوشه‌های کوچک (هسته) خواهند کرد. پس از تشکیل، این هسته‌ها به سرعت رشد می‌کنند و غلظت اتم‌های فلزی کاهش می‌یابد. اگر غلظت اتم‌ها به سرعت افت کند و به زیر سطح غلظت کمینه فوق اشباع برسد، هیچ گونه هسته‌گذاری اضافه‌تری رخ نمی‌دهد. با تجزیه مداوم پیش ماده و تامین مداوم اتم‌ها، هسته‌ها به نانوبلور رشد می‌کنند و پیوسته اندازه نانوبلور بزرگ‌تر می‌شود تا آنکه حالت تعادلی بین اتم‌های روی سطح نانوبلور و اتم‌های درون محلول برقرار شود [۱۹].

#### ۲-۱-۲-۲ تکامل هسته به دانه

هنگامی که یک خوشه تا اندازه بحرانی رشد کرده است، خوشه به صورت یک ساختار مناسب بدون رشد بیشتر باقی می‌ماند، زیرا پس از آن، تغییرات ساختاری از لحاظ انرژی بسیار پرهزینه خواهد بود. در واقع، این نقطه بحرانی نشانه تولد دانه است. مطابق شکل (۵)، دانه‌ها به عنوان پلی بین هسته و نانوبلورها نقش مهمی ایفا می‌کنند. به طور کلی، دانه‌ها ممکن است به صورت ساختارهای تک بلوری، یکبار دوقلوشده<sup>۲</sup> و یا چندبار دوقلوزاده<sup>۳</sup> (MT) باشند و امکان وجود همزمان این ساختارها باهم در یک سنتز معمولی نیز وجود دارد. کنترل جمعیت دانه‌ها با ساختارهای مختلف و نیز طراحی آن‌ها در خلال فرایند تشکیل نانوذره، از طریق فاکتورهای ترمودینامیکی (انرژی آزاد گونه‌های مختلف) و سینتیکی (تولید و اضافه شدن اتم‌های فلزی به هسته) تعیین می‌شود. در ادامه به دو عامل مؤثر کنترل ترمودینامیکی و کنترل سینتیکی در تشکیل انواع مختلف دانه اشاره می‌شود [۲۰ و ۲۱].

1. Single Crystal
2. Singly Twinned
3. Multiply Twinned



شکل ۵. سازوکار رشد انواع مختلف نانوبلورها [۲۱].

## ۲-۲-۱-۲ کنترل سینتیکی

هنگامی که ذرات چند دوقلوبی<sup>۱</sup> (MTP) نسبتاً کوچک‌اند، انرژی کششی اضافی ناشی از دوقلوب شدن، می‌تواند با حداکثر رساندن پوشش سطحی با وجوه {۱۱۱} (که به کاهش انرژی آزاد سطحی کل منجر می‌شود)، جبران شود. بنابر تجزیه و تحلیل‌های نظری، MTPها به خاطر افزایش بازده، باید به اندازه‌های بسیار کوچک محدود شوند. از لحاظ تجربی، می‌توان با کاهش سرعت تولید اتم‌ها و یا افزایش مقدار کافی از اتم‌ها به محیط واکنش، به این شرایط دست یافت. هنگامی که تولید اتم‌ها در محیط واکنش کند است، MTPها بر دانه‌های تک بلور، غالب می‌شوند. به این علت که آن‌ها می‌توانند در مدت زمانی طولانی، در اندازه‌های کوچک حفظ شوند. تحت همان سینتیک کند، دانه‌های تک بلور نیز ممکن است به مقادیر کمتر از MTPها ظاهر شوند، زیرا این ذرات دارای وجوه {۱۰۰} با انرژی بالاترند [۲۳]. جمعیت دانه‌ها با تغییرات سرعت احیاء و یا تجزیه شدن پیش ماده قابل کنترل است که این

1. Multiply Twinned Particle

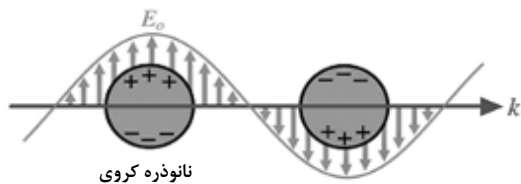
امر در واقع ماهیت کنترل سینتیکی است. دستیابی به ساختارهای مختلف انواع دانه با کنترل سینتیک واکنش از طریق عواملی چون کاهش سرعت تجزیه شدن و یا احیاء پیش ماده، استفاده از یک عامل احیاء کننده ضعیف [۲۴]، جفت شدن فرایند احیاء با فرایند حک کردن اکسایشی<sup>۲</sup> [۲۵] و برتری داشتن سازوکار اسوالد [۲۶] قابل دستیابی است.

## ۲-۱-۳ تکامل دانه به نانوبلور

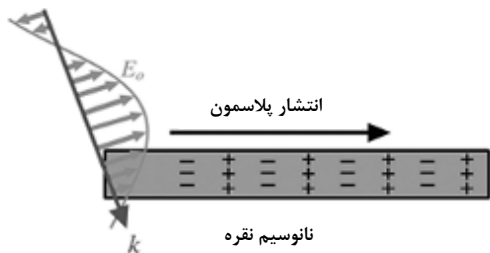
زمانی که دانه تشکیل شد، می‌تواند با اضافه شدن اتم‌های فلزی در اندازه‌های مختلفی رشد کند. به کمک مطالعات شیمیایی می‌توان پی برد که وقتی اتم‌ها به سطح اضافه می‌شوند، اتم‌های اضافه شده در اطراف سطح پخش می‌شوند تا زمانی که بتوانند در مکانی مناسب بر روی سطح جای گیرند. رشد کلی یک نانوبلور از طریق رقابت بین کاهش انرژی توده (مساعد رشد) و افزایش در انرژی سطح (مساعد تجزیه) کنترل می‌شود. این کنش و واکنش‌ها

2. Oxidative Etching

به عنوان مد تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده شناخته می‌شود. این پدیده در شکل (۶-الف) نشان داده شده است.



(الف)



(ب)

شکل ۶. مدهای پلاسمونی (الف) پلاسمون سطحی جایگزیده (LSP)، (ب) پلاسمون سطحی انتشاری (PSP).

در شکل (۶-ب) مشاهده می‌شود که  $E_0$  در سراسر ساختار یکنواخت نیست و سایر آثار نیز باید در نظر گرفته شود. مثلاً، در این چنین ساختارهایی مشابه با نانوسیم‌های نقره، پلاسمون سطحی در جلو و عقب ساختار بین دو انتهای نانوسیم انتشار می‌یابد [۲۷]. بازتابش در پایان ساختار نیز می‌تواند فاز و طول تشدید را تغییر دهد. طول انتشار برای نانوسیم‌ها می‌تواند ده‌ها میکرومتر باشد و موج‌های PSP می‌تواند از طریق کنترل پارامترهای هندسی ساختار، تغییر یابد. نانوساختارهای نقره و طلا جذب قوی را در ناحیه مرئی و فرورسرخ نزدیک دارند که یک ویژگی نوری چشمگیر متفاوت از مواد توده‌ای نشان می‌دهند [۲۸]. با توجه به خواص منحصر بفرد در نانوساختارهای نقره به واسطه اثر پلاسمونی و سایر مشخصه‌های قابل تامل، در ادامه این گروه از نانوساختارها با جزئیات بیشتری بررسی می‌شوند.

#### ۴. روش‌های مختلف در تولید نانوساختارهای نقره

نقره کپه‌ای شکل، یک فلز واسطه براق با رسانش الکتریکی بسیار بالاست. از لحاظ تاریخی نقره به طور گسترده به عنوان ارز، جواهر زینتی و رسانای الکتریکی، فلزات تزئینی و تصویربرداری بسیار

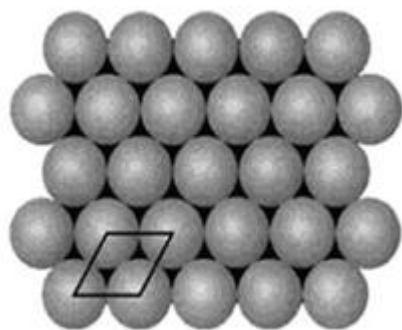
دینامیک رشد و تجزیه به‌شمار می‌آید تکامل دانه به نانوبلور را نشان می‌دهد [۲۱]. در سمت راست شکل (۴)، خلاصه‌ای از نانوبلورهای تشکیل شده از دانه‌های مختلف، طی فرایند تکامل دانه به نانوبلور را مشاهده می‌کنید. به طور کلی، با توجه به سرعت رشد نسبی در جهت‌های  $\{100\}$  و  $\{111\}$ ، از دانه‌های تک بلور، نانوبلورهای هشت وجهی، مکعبی هشت وجهی و مکعبی تولید می‌شوند. در ادامه به یکی از خواص منحصر بفرد نانوذرات فلزی، به نام پلاسمونی، می‌پردازیم.

### ۳. اثر پلاسمونی

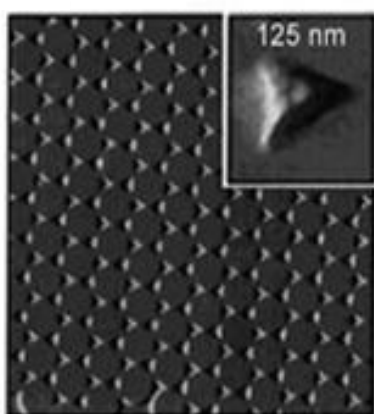
پلاسمون در فلزات عبارت است از نوسانات جمعی کوانتیده الکترون‌های رسانا که تابش الکترومغناطیسی آنها را برانگیخته است. در تصویری کلاسیک، الکترون‌های آزاد همدیگر را دفع می‌کنند و به سمت هسته یون مثبت فلزی جذب می‌شوند. تحت یک میدان الکترومغناطیسی خارجی متغیر با زمان، الکترون‌ها مجبور به نوسان گروهی در مقابل نیروی گرانش هسته می‌شوند، تا زمانی که انرژی در نتیجه مقاومت و یا میرایی از دست برود. وقتی بسامد میدان الکترومغناطیسی خارجی کمتر از بسامد پلاسمون فلز باشد، الکترون‌ها میدان‌های الکتریکی نور را غریب می‌کنند و نور بازتابیده می‌شود. در مقابل، هنگامی که بسامد میدان الکترومغناطیسی خارجی بیشتر از بسامد پلاسمون فلز باشد، پاسخ الکترون‌ها نمی‌تواند به اندازه کافی سریع باشد، بنابراین طول موج‌های فرودی عبور می‌کنند. در میان عناصر، نقره بهترین عملکرد را در بسامدهای نوری، با کمترین اتلاف انرژی دارد. طلا و نقره عمدتاً برای کاربردهای پلاسمونی انتخاب می‌شوند. انواع مختلفی از نانوساختارهای پلاسمونی یافت می‌شود که می‌توان آن‌ها را بر اساس مدهای پلاسمونی به دو نوع پلاسمون‌های سطحی جایگزیده<sup>۱</sup> (LSP) و پلاسمون‌های سطحی انتشاری<sup>۲</sup> (PSP) تقسیم بندی کرد. در LSP، میدان الکتریکی همراه با نور ( $E_0$ )، نیرویی بر گاز الکترون‌های باردار شده منفی در نوار رسانش فلز اعمال می‌کند و آن‌ها را به نوسان جمعی تحریک می‌کند. در یک بسامد برانگیخته مشخص، این نوسانات در تشدید با نور فرودی خواهند بود که نوسانات شدید و قوی الکترون‌های سطح رخ می‌دهد که معمولاً

1. Localized Surface Plasmon
2. Propagating Surface Plasmon

بهره‌گیری از کره‌های مرتب چیده شده که به عنوان پوشش استفاده می‌شوند، بر روی بستر قرار گیرد و در نهایت نقره‌های مثلثی شکل بعد از حذف کره‌ها بر جای می‌مانند (شکل (۷)) [۳۲].



(الف)



(ب)

شکل ۷. نانوکره‌های کلونیدی به عنوان پوشش (الف) و نانوساختار نقره تولید شده، (ب) در روش NSL [۳۲].

#### ۴-۱-۳ روش زیستی

اخیراً ریزاندامگان‌های زنده مانند قارچ‌ها، باکتری‌ها و گیاهان برای سنتز نانوذرات فلزی مانند کادمیم سولفید (CdS) [۳۳]، تیتانیوم (Ti) [۳۴]، نیکل / تیتانیوم (Ti/Ni) [۳۵]، زیرکونیم (Zr) [۳۶]، طلا [۳۷] و نقره [۳۸] مورد توجه قرار گرفته‌اند. استفاده از ریزاندامگانها با محیط زیست سازگار است و مسیر سنتز مناسبی برای کنترل توزیع اندازه نانوساختار فراهم می‌آورد. مثلاً، نانوساختارهای نقره با استفاده از باکتری‌ها در ابعاد کمتر از ۲۰۰ نانومتر سنتز شده‌اند.

به کار گرفته شده است. هنگامی که نقره در مقیاس نانو تولید می‌شود، خواص آن تغییر می‌کند. نانوساختارهای تک بعدی نقره به خاطر خواص الکتریکی، نوری و مکانیکی منحصر به فرد بسیار مطالعه شده‌اند [۱۲]. در ادامه، روش‌های ساخت فیزیکی و شیمیایی نانوساختارهای نقره توضیح داده می‌شود.

#### ۴-۱-۲ روش‌های فیزیکی

##### ۴-۱-۱ رشد به کمک قالب

روش رشد به کمک قالب به عنوان روشی ساده و تطبیق‌پذیر برای تهیه نانوساختارها به کار گرفته می‌شود. به این علت که می‌توان ابعاد و شکل نانوساختار را با اختیار کردن یک قالب مناسب تعریف کرد [۲۹]. قالب‌ها معمولاً به دو نوع تقسیم بندی می‌شوند: قالب‌های سخت<sup>۱</sup> و قالب‌های نرم<sup>۲</sup>. قالب‌های نرم معمولاً برای ساخت نانوذرات آلیاژها، مولکول‌های آلی، اکسیدهای فلزی و فلزات نجیب مانند نقره استفاده می‌شوند. ریخت نانوساختارهای نقره درون این قالب‌ها، متأثر از ساختار قالب، گونه‌های یونی و پارامترهای مختلف سنتز خواهد بود. قالب‌های سخت، با برخورداری از ساختارهایی سفت و محکمتر، برای سنتز نانوساختارهای نقره با ابعاد کنترل شده به کار گرفته می‌شوند. غشاهای آلومینیم اکسید آنودی متخلخل<sup>۳</sup> (AAO) به عنوان قالب سخت رایج‌اند. از مزایای این غشاهای این است که آنها دارای کانال‌هایی در ابعاد نانومتر (قطر ۵ تا ۲۵۰ نانومتر)، منافذی با تراکم بالا در سطح (بیشتر از  $10^{11}$  منفذ در هر سانتی‌متر مربع) و طول کانال قابل کنترل (از چند نانومتر تا چند صد میکرومتر)‌اند. غشاهای AAO، وسیله‌ای برای سنتز نانوسیم‌های یکنواخت نقره با ابعاد مختلف و با بازده بالا فراهم می‌آورند [۳۰].

##### ۴-۱-۲ لیتوگرافی (چاپ سنگی)

برخلاف روش‌های ساخت فاز محلول، روش لیتوگرافی یا چاپ سنگی کنترل دقیق را بر قرارگیری نانوساختارهای نقره عرضه می‌کند [۳۱]. محبوب‌ترین روش، لیتوگرافی نانوکروی<sup>۴</sup> (NSL) است که در آن خود آرایبی کره‌های کلونیدی به یک آرایش فشرده شش‌گوشه روی سطح بستر منجر می‌شود. نقره می‌تواند با

1. Hard Template
2. Soft Template
3. Porous Anodic Aluminum Oxide
4. Nanosphere Lithography

## ۲-۴ روش‌های شیمیایی

نور لیزر نیز می‌توان برای تغییر شکل نانوذرات فلزی استفاده کرد، مثلاً، با ذوب کردن ساده تبدیل نانوکره‌های نقره به نانو صفحه‌های نقره امکان پذیر است که این فرایند، را فرایند طراحی<sup>۵</sup> با نور می‌گویند [۴۷].

## ۲-۲-۴ الکترولیز و پیرولیز

در میان سایر روش‌های سنتز شیمیایی، روش الکترولیز و پیرولیز در حکم فرایندهای دوستدار محیط زیست و به عنوان عاملان کاهش مواد سمی و زیانبار در تولید نانوساختارها تلقی می‌شوند. گزارش‌های متعددی انتشار یافته که استفاده از این روش‌های الکتروشیمیایی را برای سنتز نانوذرات فلزی شرح می‌دهند. مثلاً، نانوذرات کرومی شکل نقره با متوسط ابعاد ۱۰ نانومتر با احیای یون‌های نقره در حضور پلی‌وینیل پیرولیدون با بهره‌گیری از روش الکتروشیمیایی سنتز می‌شوند. در این روش، الکتروکود تیتانیم به عنوان کاتود و صفحه پلاتین با قطر ۲ سانتیمتر به عنوان آنود عمل می‌کند [۴۸].

## ۳-۲-۴ احیای سیترات

لی<sup>۶</sup> و همکاران، برای نخستین بار در سال ۱۹۸۲ سنتز کلوئیدهای نقره توسط سیترات در یک محلول آبی را گزارش دادند [۴۹]. این روش همچنان برای تولید سریع کلوئیدهای نقره، روشی محبوب به‌شمار می‌آید. به این علت که تجهیزات گران قیمت یا مهارت‌های خاص آزمایشگاهی نیاز ندارد. در این روش، نانوذرات نقره با اضافه کردن مقدار دقیقی از محلول آبی سدیم سیترات به محلول آبی در حال جوش نقره نیترات فراهم می‌شوند. در این فرایند یون‌های سیترات هم به عنوان عامل احیاء کننده و هم به عنوان عامل پایدارساز عمل می‌کنند. این فرایند ساده به تولید نانوساختارهایی با شکل و اندازه‌های مختلف منجر می‌شود [۵۰].

## ۴-۲-۴ واکنش آینه نقره‌ای

از زمان اختراع آینه شیشه‌ای نقره توسط لیبیگ<sup>۷</sup> در سال ۱۸۳۵، واکنش آینه نقره‌ای<sup>۸</sup> یکی از روش‌های مناسب برای لایه‌نشانی و

تاکون روش‌های بسیاری برای تهیه نانوساختارها با شکل و اندازه کنترل شده ارائه شده است. به طور کلی، پیش ماده نمک فلز (نقره) با عامل احیاء کننده در حضور عامل پایدار کننده مخلوط می‌شود. گزارش‌های علمی انتشار یافته نشان می‌دهند که نیترات نقره به جهت ارزان بودن و دسترسی آسان به عنوان پیش ماده نقره، بیشترین کاربرد را در تهیه نانوساختارهای نقره داشته است. عوامل احیاء کننده مختلفی چون سدیم سیترات، سدیم بورو هیدرید و الکل‌ها برای احیای یون‌های نقره درون محلول به اتم‌های فلز نقره به کار می‌روند [۳۹]. سرانجام، اتم‌های فلز نقره با هم ترکیب شده و انباشته و به نانوساختار نقره تبدیل می‌شوند. از سوی دیگر، حضور عوامل پایدارساز (بسپارها و روآورها) در فرایند سنتز برای کنترل و پایدارسازی ریخت‌شناسی نانوساختار ضروری‌اند. در مواردی می‌توانند سبب کنترل رشد ابعاد نانوساختارها برای تشکیل نانوساختارهایی با شکل مطلوب شوند. برخی روش‌های شیمیایی رایج برای ساخت نانوساختارهای نقره شامل سنتز با واسطه نور<sup>۱</sup> [۴۰]، الکترولیز و پیرولیز<sup>۲</sup> [۴۱، ۴۲]، احیای سیترات [۴۳]، واکنش آینه نقره‌ای [۴۴]، سنتز در حضور دانه<sup>۳</sup> [۴۵] و روش پلی آل<sup>۴</sup> [۴۶] است. در ادامه، توضیحات مختصری در ارتباط با انواع روش‌های تشکیل نانوساختارهای نقره بیان شده است. از آنجا که از میان روش‌های سنتز نانوساختارهای نقره به ویژه نانوسیم‌های نقره، روش پلی‌آل یکی از موفق‌ترین روش‌های سنتز به جهت سادگی روش، بازده و تکرارپذیری پر دامنه است؛ در ادامه، به تفصیل راجع به روش پلی‌آل و سازوکار تشکیل نانوسیم‌های نقره با استفاده از این روش به تفصیل خواهیم پرداخت.

## ۱-۲-۴ سنتز در حضور نور

در این روش، برای تولید نانوساختارها از پرتوی نور استفاده می‌شود. با استفاده از تابش مستقیم و نامستقیم لیزر در یک محلول آبی از نمک نقره در حضور روآور، نانو ساختارهای فلزی را با اندازه و شکل مختلف می‌توان تولید کرد. در این روش منبع نور به عنوان عامل احیاء کننده در فرایند سنتز نانوساختارهای فلزی به کار می‌رود. از

5. Tailoring Process with Light

6. Lee

7. Liebig

8. Silver Mirror Reaction

1. Light Mediated Synthesis

2. Electrolysis and Pyrolysis

3. Seed Mediated Synthesis

4. Polyol Process

یافت، با بازده و اندازه ذرات یکنواخت فراهم می‌آورند. از روش‌های چند مرحله‌ای می‌توان به روش دو احیاءکننده<sup>۴</sup>، شیوه حکاکی<sup>۵</sup> (اچینگ) و نانوساختارهای هسته-پوسته<sup>۶</sup> اشاره کرد. در روش دو احیاءکننده (احیاءکننده دوتایی)، قدرت احیاءکنندگی متفاوت احیاءکننده‌های مختلف، نقش مهمی را در کنترل شکل و ابعاد نانوساختار بازی می‌کند.

در روش حکاکی، از یک حک‌کننده<sup>۷</sup> برای حذف برخی نانوذرات به صورت انتخابی استفاده می‌شود و بنابراین نانوساختارهایی با شکل کنترل شده فراهم می‌آیند. با استفاده از تکنیک حکاکی می‌توان نانوساختارهای توخالی با ضخامت پوسته مختلف تولید کرد که خواص نوری متفاوتی را بروز می‌دهند.

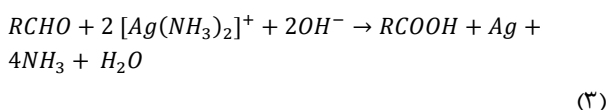
سازوکار تشکیل نانوساختار هسته-پوسته، رشد همبافته از دانه‌های هسته است. خواص نوری این ساختارها می‌تواند مطابق با ابعاد و شکل تنظیم شوند که این امر به افزایش گستره کاربرد خواهد انجامید. در تشکیل نانوساختار هسته-پوسته نه تنها کنترل اندازه و شکل به خوبی امکانپذیر است، بلکه این ساختارها خواص نوری بسیار عالی تری را نسبت به نانوساختارهای فلزی بروز می‌دهند [۵۳].

#### ۴-۲-۷ روش پلی آل

فرایند پلی آل<sup>۸</sup>، یکی از روش‌های تطبیق‌پذیر و قوی برای تولید نانوساختارهای نقره با طیف گسترده‌ای از اندازه و شکل است. با تغییر شرایط واکنش از قبیل دمای واکنش، غلظت واکنش‌دهنده‌ها، حضور بسیار ناچیز برخی یون‌ها، امکان کنترل بسیار بالای مراحل هسته‌گذاری، تشکیل دانه و رشد نانوساختار به وجود می‌آید. سازوکار کلی واکنش از این قرار است که در ابتدای واکنش یون‌های نقره از طریق عامل احیاءکننده به نقره فلزی احیا می‌شوند. نانوذرات نقره به هم می‌پیوندند و نانوساختارهای نقره را تشکیل می‌دهند. برهمکنش عامل پوشاننده بسیاری با ذرات دوقلوی چندتایی در میان انواع نانوساختارهای نقره تشکیل، و سبب رشد این ذرات به صورت نانوسیم می‌شود. با استفاده از این روش می‌توان با کنترل و تغییر پارامترهای مؤثر نانوسیم‌های نقره با خلوص، بازده و نسبت ابعادی متنوع در مدت زمان واکنش کوتاه‌تر، تولید کرد [۵۴].

4. Double Reductants
5. Etching Technique
6. Core-Shell Nanostructures
7. Etchant
8. Polyol Process

تولید انبوه پوشش‌های نقره بر روی انواع مختلف زیرلایه به‌شمار آمده است. در این واکنش نیترات نقره به عنوان پیش‌ماده برای تشکیل واکنشگر تولنس<sup>۱</sup>  $(Ag(NH_3)_2OH)$  به کار گرفته می‌شود. پس از آن واکنشگر تولنس توسط ماده قندی (گلوکز) و یا یک ترکیب حاوی آلدئید طبق واکنش (۳)، به نقره عنصری احیاء می‌شود:



هنگامی که واکنش موفقیت‌آمیز باشد، یک لایه براق آینه‌ای، سطح درونی لوله واکنش را به سرعت می‌پوشاند. هیچ‌گونه کنترل ساختار با استفاده از این روش نشان داده نشده و برای سنتز نانوساختارهای نقره با کیفیت بالا، محدودیت استفاده از این روش وجود دارد. با این احوال، واکنش نقره آینه‌ای هنوز هم در بسیاری از کاربردها مانند پوشش اشیاء بزرگ مانند تلسکوپ و یا ساخت سطوح هموار ریزساختار یا نانوساختار نقره به کار می‌رود [۵۱].

#### ۴-۲-۵ سنتز در حضور دانه

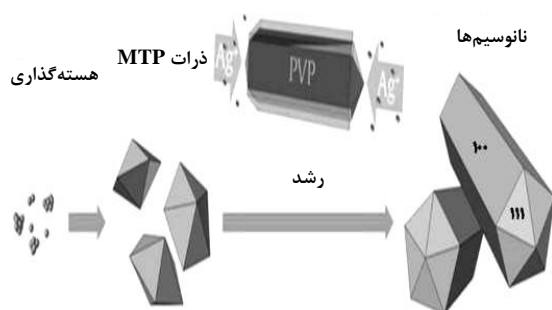
در سال‌های اخیر، روش دیگری برای تشکیل نانو ذرات فلزی به کار رفته است که در آن نانو بلورها به عنوان دانه برای رشد بیشتر به کار برده می‌شوند. این روش از مزایایی برای کنترل ریخت محصول نهایی برخوردار است. مثلاً، ضیا<sup>۲</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۰، نانومکعب‌های نقره را با بهره‌گیری از نانوبلورهای تک بلور مکعبی و یا کروی شکل با طول لبه‌ی ۳۰ تا ۲۰۰ نانومتر سنتز کردند [۵۲].

#### ۴-۲-۶ روش‌های چند مرحله‌ای

روش‌های چند مرحله‌ای<sup>۳</sup>، روش‌های نامعمول و جدیدی‌اند که در سال‌های اخیر برای ساخت نانوساختارهای نوظهور با شکل کنترل شده به کار می‌روند. نانوساختارهای مختلف نقره می‌توانند با استفاده از این روش‌ها تهیه شوند. این روش‌ها امکان ساخت نانوساختارهای پیچیده را، که با روش‌های تک مرحله‌ای نمی‌توان به آنها دست

1. Tullen,s Reagent
2. Xia
3. Multistep Methods

مشاهده می‌کنید. در ادامه واکنش، بسپار PVP به عنوان عامل پوشاننده سطوح MTP، سبب کنترل ابعاد نانوسیم‌های نقره می‌شود. بسپار PVP به پیدایش که وجوه {۱۰۰} در MTPها توسط اتم‌های اکسیژن پیرولیدون پایدار منجر می‌شود و وجوه {۱۱۱} آن برای رشد ناهمسانگرد، فعال باقی می‌مانند. با اضافه شدن یون‌های نقره در ادامه فرایند، MTPها به صورت نانوسیم رشد می‌کنند [۵۹].



شکل ۸. سازوکار تشکیل نانوسیم‌های نقره.

## ۵. کاربردها

الکترودهای شفاف در بسیاری از دستگاه‌های مدرن مانند سلول‌های خورشیدی، نمایشگرها، گرم‌کن‌های شفاف و صفحات لمسی نقش اساسی بازی می‌کنند. تقاضای بسیار زیاد برای استفاده از مواد رسانای شفاف، به توسعه تحقیقات صنعتگران و دانشمندان برای ارائه راه‌حل‌های ممکن به منظور جایگزینی ایندیم قلع اکساید (ITO) انجامیده که تاکنون به طور گسترده به عنوان الکترودهای رسانای شفاف استفاده شده است. علی‌رغم اینکه، ITO خواص نور الکترونیکی بسیار مطلوبی بروز می‌دهد، اما به علت کمبود ایندیم، بسیار گران است و به علاوه به دلیل شکنندگی زیاد، برای استفاده در دستگاه‌های الکترونیکی انعطاف‌پذیر مناسب نیست [۶۰]. فیلم‌های رسانای شفاف اساساً در دستگاه‌های نور الکترونیکی، برای جمع‌آوری بار از لایه‌های مجاور (در سلول‌های خورشیدی) و یا با ورود و خروج نور، حاملان بار را تأمین می‌کنند (در نمایشگرهای دیود نورگسیل) [۶۱ و ۶۲]. علاوه بر آن، نانوساختارهای فلزی برای کاربردهای الکترومغناطیسی مانند آنتن‌های رادیو و پوشش‌های الکترومغناطیسی شفاف به کار گرفته می‌شوند [۶۳ و ۶۴].

در نانوساختارهای فلزی، به ویژه نانوسیم‌های نقره، نسبت سطح به حجم زیاد است. افزایش نسبت سطح به حجم همراه با اثر ابعاد

ترکیبات مورد استفاده در سنتز به روش پلی آل شامل پیش ماده نقره (معمولاً نیترات نقره  $(AgNO_3)$ ، حلال و عامل احیاءکننده (ترکیبات پلی‌آل همچون اتیلن گلیکول<sup>۱</sup> (EG)، گلیسرول، ایزوپروپانول، پروپیلن گلیکول)، عامل پوشاننده (برای کنترل سرعت رشد ساختارهای نقره در فاز محلول از بسپارهایی مانند پلی وینیل پیرولیدون (PVP) استفاده می‌شود [۵۵]) و حضور دانه‌ی نمکی (آثار افزایش مقدار بسیار کمی از ترکیباتی مانند  $CuCl_2$ ,  $Fe(NO_3)_2$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $CuCl$  به عنوان دانه بر روی نسبت ابعادی و ریخت نانوسیم‌های نقره بررسی شده [۵۶]) هستند. رابسون<sup>۲</sup> و همکارانش در مقاله اخیر خود، روش پلی آل اصلاح شده در حضور نمک سدیم برماید را به عنوان روشی سریع و ساده با بازده بسیار بالا برای سنتز نانوسیم‌های نقره معرفی کردند. آنها با استفاده از این روش، موفق به سنتز نانوسیم‌های نقره با قطر کمتر از ۲۰ نانومتر و نسبت ابعادی بیش از ۱۰۰۰ با خلوص بسیار بالا شدند. با ترکیب عامل پوشاننده PVP با وزن مولکولی بالا و آنیون برماید، سرعت واکنش به سمت تشکیل MTPها که در طول واکنش به نانوسیم‌های نقره تبدیل می‌شوند، تنظیم می‌شود [۵۷].

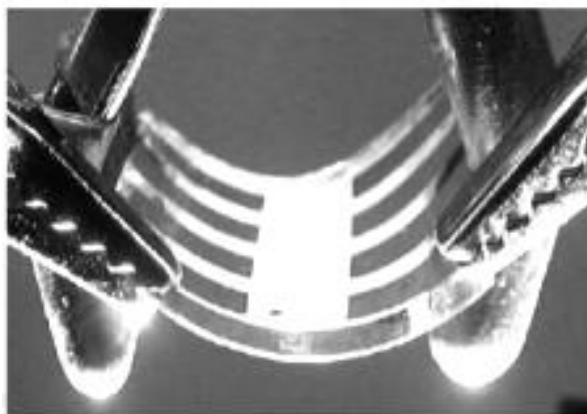
## ۴-۲-۷-۱ سازوکار تشکیل نانوسیم‌های نقره با استفاده از

### روش پلی آل

سازوکار سنتز نانوسیم‌های نقره از این قرار است که در ابتدا در دمای بالا EG به استالدهید تبدیل می‌شود و با ورود یون‌های نقره، نانوذرات نقره توسط استالدهید تشکیل می‌شوند. در ادامه فرایند، طبق سازوکار اسوالد<sup>۳</sup> بعضی نانوذرات نقره کوچکتر حل و یون‌های نقره حاصل به نانوذرات بزرگتر اضافه می‌شوند و به این ترتیب، نانوذرات بزرگتر نقره پیوسته رشد می‌کنند [۵۸]. در این میان، از بین ساختارهای نقره تشکیل شده، MTPها با سطح مقطع پنج ضلعی شروع به رشد به صورت نانوسیم می‌کنند. در حضور دانه نمکی، تشکیل رسوبات نقره باعث کاهش غلظت یون نقره آزاد می‌شود و به این ترتیب، در دمای بالا انحلال‌پذیری کم رسوب نقره، سبب آزاد شدن یون‌های نقره با سرعت کندتری در محیط واکنش می‌شود که این فرایند برای تشکیل MTPها مساعد است. در شکل (۸) طرح‌واره رشد نانوسیم‌های نقره را در حضور دانه

1. Ethylene Glycol
2. Robson
3. Oswald Mechanism

پراکندگی زیاد نور درون دستگاه می‌شود و به جذب مؤثر بیشتری در یک سطح مقطع منجر می‌شود [۶۸]. در شکل (۹) سلول خورشیدی منعطف بر پایه الکتروود نانوسیم نقره را مشاهده می‌کنید که حتی تحت زاویه خمش ۱۲۰ درجه، جریان الکتریکی چشمگیری را تولید می‌کند [۶۹].



شکل ۹. سلول خورشیدی منعطف تحت خمش [۶۹].

بسیاری پژوهشگران به منظور بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی و افزایش بازده تبدیل انرژی به سنتز نانوسیم‌های نقره با روش‌های مقرون به صرفه، روی آورده‌اند. سافیا<sup>۴</sup> و همکاران در یک کار تحقیقاتی به منظور بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای، از نانوسیم‌های نقره به عنوان آنود بهره بردند و تا ۴۰ درصد افزایش بازدهی را نسبت به سلول خورشیدی مرجع گزارش کردند. نانوسیم‌های نقره به علت برخورداری از آثار پلاسمونی ویژه‌ای که دارند، جذب نور در رنگ را بالا می‌برند و در نهایت سبب افزایش فوتو جریان و بازدهی سلول خورشیدی می‌شوند [۷۰].

در دستاوردی دیگر، فان<sup>۵</sup> و همکارانش روش جدیدی را مبتنی بر فرایند چاپ تک مرحله‌ای<sup>۶</sup>، برای لایه نشانی منظم نانوسیم‌های نقره بر روی سطح نشان دادند. آنها موفق به تهیه الکتروود نانوسیم‌های نقره با شفافیت ۹۲ درصد و رسانایی الکتریکی ۱۶/۶ اهم بر سانتی‌متر مربع شدند و از این الکتروود در ساخت سلول خورشیدی منعطف سود جستند. آنان پی بردند که دستگاه‌های مبتنی بر نانوسیم‌های نقره آرایش یافته بر روی سطح، در مقایسه با آنها که از نانوسیم‌های نقره تصادفی بر روی سطح استفاده کرده‌اند، عملکرد

(آثار کوانتومی)، سبب ایجاد خواص متفاوت و منحصربه‌فرد شیمیایی، الکتریکی، نوری، مغناطیسی و مکانیکی نسبت به نقره کپه‌ای می‌شود. با توجه به مقاومت کم و شفافیت زیاد نانوسیم‌های نقره، می‌توان از آنها در ساخت الکتروودها با استفاده از روش‌های گوناگون، بهره گرفت. این الکتروودها گزینه‌ی مناسبی برای دستگاه‌های نور الکترونیکی با کاربردهای متفاوت‌اند. خواص مکانیکی آنها نیز، بهره‌گیری از این الکتروودها را در دستگاه‌های انعطاف پذیر ممکن کرده است. در ادامه، چند مورد از کاربردهای نانوسیم‌های نقره در صنعت ارائه می‌شود.

یکی از کاربردهای پیشرفته، نمایشگرها هستند. یکی از مزایای اصلی دیودهای نورگسیل بسپاری<sup>۱</sup> (PLED) آن است که می‌توانند کاملاً در حالت محلول ساخته شوند. مطالعات کمی مربوط به PLED‌های مبتنی بر نانوسیم‌های نقره که خواص الکتروروخشانی بسیار خوبی را نشان می‌دهند، گزارش شده است. اخیراً مطالعاتی بر روی دیودهای آلی نورگسیل (OLED) بر پایه نانوسیم‌های نقره با بازده بسیار بالا انجام شده است. این امر به پراکندگی افزایش یافته نور گسیلیده از نانوسیم‌های نقره نسبت داده می‌شود. این مطالعات اولیه، مسیری به سوی ساخت دستگاه‌های نمایشگر منعطف بر پایه نانوسیم‌های نقره گشوده‌اند [۶۵].

کاربرد دیگر، صفحات لمسی<sup>۲</sup> اند. در حال حاضر، محصولات صنعتی بر پایه صفحات لمسی مقاومتی یا خازنی ساخته می‌شوند. از آنجا که نور گسیلیده از دستگاه، از الکتروود جلویی عبور می‌کند، نیاز به الکتروودهایی با شفافیت بالا احساس می‌شود. درآینده نزدیک، بسیاری از نمایشگرها انعطاف‌پذیر خواهند شد. ظاهراً الکتروودهای مبتنی بر نانوسیم‌های نقره گزینه مناسبی به منظور طراحی صفحات لمسی انعطاف‌پذیرند. اخیراً از این الکتروودها برای صفحات خازنی استفاده شده است [۶۶].

کاربرد دیگر، سلول‌های خورشیدی است. بسیاری از گروه‌های تحقیقاتی از نانوسیم‌های نقره به عنوان الکتروود کاتود و یا آنود برای ساخت سلول‌های خورشیدی استفاده کرده‌اند [۶۷]. متناسب با شرایط آزمایشگاهی استفاده شده برای ساخت الکتروودها، شبکه‌های نانوسیم نقره می‌توانند عوامل مختلف غبارمه<sup>۳</sup> بین ۱ تا ۳۰ درصد داشته باشند. در سیستم‌های فوتوولتایی، عامل غبارمه بزرگ، سبب

4. Safia  
5. Fan  
6. One-Step Printing

1. Polymer Light-Emitting Diodes  
2. Touch Panel  
3. Haze

نانوساختارهای فلزی، نانوسیم‌های نقره به دلیل خواص منحصر به فرد نوری، الکترونیکی و انعطاف‌پذیری، مورد بررسی بیشتری قرار گرفتند.

در این مقاله نشان داده شد که شبکه نانوسیم‌های نقره فرصت‌های جالبی را برای تحقیقات کاربردی فراهم می‌آورند. با توجه به روش‌های ساخت آسان و خواص مطلوب نانوسیم‌های نقره مانند خواص الکتریکی، حرارتی و نوری، نانوسیم‌های نقره از پتانسیل بالقوه پر دامنه‌ای برای کاربردهای انعطاف‌پذیر مانند سلول‌های خورشیدی، نمایشگرهای مسطح و سایر موارد برخوردارند. نانوسیم‌های نقره یکی از جایگزین‌های مناسب به جای ITO در دستگاه‌های الکترونیک نوری به‌شمار می‌آیند. امروزه به منظور ساخت دستگاه‌های الکترونیکی منعطف، کاربرد ITO، علاوه بر گران بودن و انعطاف‌ناپذیری، با مشکلاتی همراه شده است.

در این مقاله به روش‌های مختلف سنتز نانوساختارهای نقره مانند روش پلی آل، سنتز در حضور نور، کاهش سیترات، روش‌های چند مرحله‌ای و... نیز اشاره شد که می‌توانند به نانوساختارهای نقره با ریخت‌شناسی کنترل شده و ابعاد یکنواخت منجر شوند. کنترل این خواص سنتزی به کاربرد نانوساختارهای نقره، مخصوصاً نانوسیم‌ها به صورت فیلم در طیف وسیعی از دستگاه‌های الکترونیکی منجر می‌شود. تحقیقات بیشتر در آینده در زمینه نانوسیم‌های نقره، می‌تواند در بخش لایه نشانی و بهبود پارامترهای مربوط به فرآیندهای دما دهی، پوشه‌گذاری و مانند آنها باشد که می‌تواند مقاومت سطحی نانوسیم‌های نقره در حالت لایه نشانی شده را کاهش دهد. علم نانو و کاربردهای صنعتی، هردو در کنار هم می‌توانند به تولید مواد شفاف رسانای انعطاف‌پذیر مانند نانوساختارهای نقره منجر شوند.

## مراجع

- [1] Ventra, M., Evoy, S., Heflin J. R., "Introduction to nanoscale science and technology", Published by Springer US, Vol. 6, (2004).
- [2] Cao, G., Wang, Y., "Nanostructures and Nanomaterials Synthesis, Properties and Applications", 2nd Edition, Vol. 2, World Scientific, USA, (2004).
- [3] Bockelmann, U., Bastard, G., "Phonon scattering and energy relaxation in two-, one-, and zero-dimensional electron gases", Phys. Rev. B, Vol. 42, No. 14, p. 8947, (1990).

بسیار بالاتری بروز می‌دهند. به علاوه، سلول‌های خورشیدی با آنود نانوسیم‌های نقره آرایش یافته، بازده تبدیل انرژی بالایی در حدود ۶ درصد بروز می‌دهند که برای سلول‌های خورشیدی که در آنها از نانوسیم‌های نقره به عنوان الکتروود استفاده شده، بالاترین بازده گزارش شده به‌شمار می‌آید. مزیت این سلول خورشیدی نسبت به سلول خورشیدی مرجع، انعطاف‌پذیری آن است. این محققان همچنین نشان دادند که الکترودهای مبتنی بر نانوسیم‌های نقره آرایش یافته، از لحاظ مکانیکی در مقابل آزمون خمش مقاومت مطلوبی را نشان می‌دهند و بعد از ۲۰۰ مرتبه خمش، بازده سلول خورشیدی ساخته شده، ۸۹ درصد مقدار اولیه خواهد بود. این مزیت بسیار بالایی نسبت به سلول‌های خورشیدی مبتنی بر الکتروود شکننده ITO است [۷۱].

## ۶. نتیجه‌گیری کلی

در سال‌های اخیر، نانوساختارها به علت داشتن خواص شگفت‌انگیز و منحصر به فرد و نیز پتانسیل کاربرد پر دامنه، بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. روش‌های فاز مایع به عنوان روشی قدرتمند برای دستیابی به نانوبلورهای فلزی با کیفیت و تکرارپذیری گسترده برای مطالعه معنی‌دار و وابستگی شکل و خواص تبدیل شد. سازوکار کلی تشکیل نانوساختارهای فلزی را می‌توان به سه بخش هسته‌گذاری، تکامل هسته به دانه و رشد دانه‌ها به نانوبلور تقسیم‌بندی کرد. دانه‌ها نقش مهمی را به عنوان پلی بین هسته و نانوبلور ایفا می‌کنند. کاربردهای وسیع نانوساختارهای فلزاتی از قبیل طلا و نقره به اثر تشدید پلاسمون سطحی در این ساختارها مرتبط می‌شود. مفهوم توسعه و ساماندهی نانوذرات فلزی به نانوساختارهای پلاسمونی بسیار جذاب است که به ایجاد راه‌های جدید علمی به سوی برقراری برهمکنش ساختارهای فلزی در حالت محلول، سنتز مواد جدید با ویژگی‌های پلاسمونی متفاوت و نیز نانومواد عامل‌دار شده می‌انجامد. در سال‌های اخیر، کارهای تحقیقاتی بر روی نانوساختارهای فلزی پلاسمونی، در بسیاری از دانشمندان علاقه‌ای را انگیزه و توانایی بسیار زیادی در بروز خواص نوری ایجاد کرد. در این مقاله به سازوکار تولید نانوساختارهای فلزی که کاربرد آنها در کاتالیستی نوری، حسگرها بر پایه LSPR، دستگاه‌های الکترونیکی بر پایه خواص پلاسمونی است، اشاره شد. در میان انواع

- [4] Zhou, W., Zhang, Y., Niu, X., Min, G., "One-dimensional sic nanostructures: synthesis and properties in One-Dimensional Nanostructures", Springer, pp. 17–59, (2008).
- [5] Wacaser, B. A., Maughan, M. J., Mowat, I. A., Niederhauser, T. L., Linford, M. R., Davis, R. C., "Chemomechanical surface patterning and functionalization of silicon surfaces using an atomic force microscope", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, No. 5, pp. 808–810, (2003).
- [6] Gusev, A. I., "Nanomaterials, Nanostructures, and Nanotechnologies (in Russian)" *Fizmatlit, Moscow*, pp. 416, (2007).
- [7] Buzea, C., Blandino, I. I. P., Robbie, K., "Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity", *Biointerphases*, Vol. 2, issue 4, pp 12-20, (2007).
- [8] Chen, K. S., Lin, I. K., Ko, F. H., "Fabrication of 3D polymer microstructures using electron beam lithography and nanoimprinting technologies", *J. Micromechanics Microengineering*, Vol. 15, No. 10, p.1894, (2005).
- [9] Mijatovic, D., Eijkel, J. C. T., Van Den Berg, A., "Technologies for nanofluidic systems: top-down vs. bottom-up a review", *Lab Chip*, Vol. 5, No. 5, pp. 492–500, (2005).
- [10] Halperin, W. P., "Quantum size effects in metal particles", *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 58, No. 3, p 533, (1986).
- [11] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T., Ertl, G., "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2008).
- [12] Jain, P. K., Huang, X., El-Sayed, I. H., El-Sayed, M. A., "Noble metals on the nanoscale: optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine", *Acc. Chem. Res.*, Vol. 41, No. 12, pp. 1578–1586, (2008).
- [13] Wiley, B. J., Im, S. H., Li, Z. Y., McLellan, J., Siekkinen, A., Xia, Y., "Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, No. 32, pp. 15666–15675, (2006).
- [14] Campbell, C. T., Parker, S. C., Starr, D. E., "The effect of size-dependent nanoparticle energetics on catalyst sintering", *Science*, Vol. 298, No. 5594, pp. 811–814, (2002).
- [15] Zecchina, A., Groppo, E., Bordiga, S., "Selective catalysis and nanoscience: an inseparable pair", *Chem. Eur. J.*, Vol. 13, No. 9, pp. 2440–2460, (2007).
- [16] Pimpinelli A., Villain, J., "Physics of crystal growth", Cambridge university press Cambridge, p. 53, (1998).
- [17] Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B., Skrabalak, S. E., "Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics?", *Angew. Chemie Int. Ed.*, Vol. 48, No. 1, pp. 60–103, (2009).
- [18] LaMer V. K., Dinegar, R. H., "Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 72, No. 11, pp. 4847–4854, (1950).
- [19] Watzky, M. A., Finke, R. G., "Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: slow, continuous nucleation and fast autocatalytic surface growth", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 119, No. 43, pp. 10382–10400, (1997).
- [20] Goesmann, H., Feldmann, C., "Nanoparticulate Functional Materials" *Angew. Chemie Int. Ed.*, Vol. 49, No. 8, pp. 1362–1395, (2010).
- [21] Henglein, A., "Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles", *Chem. Rev.*, Vol. 89, No. 8, pp. 1861–1873, (1989).
- [22] Zhang, J. M., Ma, F., Xu, K. W., "Calculation of the surface energy of FCC metals with modified embedded-atom method", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 229, No. 1, pp. 34–42, (2004).
- [23] Mottet, C., Rossi, G., Baletto, F., Ferrando, R., "Single impurity effect on the melting of nanoclusters", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 95, No. 3, p. 35501, (2005).
- [24] Lim, B., Camargo, P. H. C., Xia, Y., "Mechanistic study of the synthesis of Au nanotadpoles, nanokites, and microplates by reducing aqueous HAuCl<sub>4</sub> with poly (vinyl pyrrolidone)", *Langmuir*, Vol. 24, No. 18, pp. 10437–10442, (2008).
- [25] Xiong, Y., McLellan, J. M., Chen, J., Yin, Y., Li, Z. Y., Xia, Y., "Kinetically controlled synthesis of triangular and hexagonal nanoplates of palladium and their SPR/SERS properties", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 127, No. 48, pp. 17118–17127, (2005).
- [26] Sun, Y., Xia, Y., "Triangular nanoplates of silver: synthesis, characterization, and use as sacrificial templates for generating triangular nanorings of gold", *Adv. Mater.*, Vol. 15, No. 9, pp. 695–699, (2003).
- [27] Gramotnev, D. K., Bozhevolnyi, S. I., "Plasmonics beyond the diffraction limit", *Nat. Photonics*, Vol. 4, No. 2, pp. 83–91, (2010).
- [28] Mayer, K. M., Hafner, J. H., "Localized surface plasmon resonance sensors", *Chem. Rev.*, Vol. 111, No. 6, pp. 3828–3857, (2011).
- [29] Thomas, A., Goettmann, F., Antonietti, M., "Hard templates for soft materials: Creating nanostructured organic materials", *Chem. Mater.*, Vol. 20, No. 3, pp. 738–755, (2008).
- [30] Yang, R., Sui, C., Gong, J., Qu, L., "Silver nanowires prepared by modified AAO template method", *Mater. Lett.*, Vol. 61, No. 3, pp. 900–903, (2007).
- [31] Ito, T., Okazaki, S., "Pushing the limits of lithography", *Nature*, Vol. 406, No. 6799, pp. 1027–1031, (2000).
- [32] Lipomi, D. J., Kats, M. A., Kim, P., Kang, S. H., Aizenberg, J., Capasso, F., Whitesides, G. M., "Fabrication and replication of arrays of single-or multicomponent nanostructures by replica molding and

- mechanical sectioning", *ACS Nano*, Vol. 4, No. 7, pp. 4017–4026, (2010).
- [33] Kowshik, M., Deshmukh, N., Vogel, N. W., Urban, J., Kulkarni, S. K., Paknikar, M. K., "Microbial Synthesis of Semiconductor CdS Nanoparticles, Their Characterization, and Their Use in the Fabrication of an Ideal Diode", *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 28, pp. 583-588, (2002).
- [34] Bansal, V., Poddar, P., Ahmad, A., Sastry, M., "Room Temperature Biosynthesis of Ferroelectric Barium Titanate Nanoparticles", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 128, pp. 11958-11963, (2006).
- [35] Bansal, V., Rautaray, D., Ahmad, A., Sastry, M., "Biosynthesis of Zirconia Nanoparticles Using the Fungus *Fusarium Oxysporum*", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 14, pp. 3303-3305, (2004).
- [36] Ankamwar, B., Chaudhary, M., Sastry, M., "Gold Nanotriangles Biologically Synthesized Using Tamarind Leaf Extract and Potential Application in Vapor Sensing", *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano Metal Chemistry*, Vol. 35, pp. 19-26, (2005).
- [37] Gericke, M., Pinches, A., "Biological Synthesis of Metal Nanoparticles", *Hydrometallurgy*, Vol. 83, pp. 132-140, (2006).
- [38] Qazi, U. Y., Javaid, R., "A Review on Metal Nanostructures: Preparation Methods and Their Potential Applications", *Advances in Nanoparticles*, Vol. 5, pp. 27-43, (2016).
- [39] Wu, X., Redmond, P. L., Liu, H., Chen, Y., Steigerwald, M., Brus, L., "Photovoltage mechanism for room light conversion of citrate stabilized silver nanocrystal seeds to large nanoprisms", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 130, No. 29, pp. 9500–9506, (2008).
- [40] Xue, C., Metraux, G. S., Millstone, J. E., Mirkin, C. A., "Mechanistic Study of Photomediated Triangular Silver Nanoprism Growth", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 130, pp. 8337-8344, (2008).
- [41] Sharma, V. K., Yngard, R. A., Lin, Y., "Silver Nanoparticles: Green Synthesis and Their Antimicrobial Activities", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 145, pp. 83-96, (2009).
- [42] Qiaoxin, Z., Hao, L., Xiaohui, W., Xiaoliang S., Xinglong, D., "Fabrication and Characterization of Nano Silver Powder Prepared by Spray Pyrolysis", *Journal of Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, Vol. 24, pp. 871-874, (2009).
- [43] Koh, A. L., Bao, K., Khan, I., Smith, W. E., Kothleitner, G., Nordlander, P., Maier, S. A., McComb, D. W., "Electron energy-loss spectroscopy (EELS) of surface plasmons in single silver nanoparticles and dimers: influence of beam damage and mapping of dark modes", *ACS Nano*, Vol. 3, No. 10, pp. 3015–3022, (2009).
- [44] Qu, L., Dai, L., "Novel silver nanostructures from silver mirror reaction on reactive substrates", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, No. 29, pp. 13985–13990, (2005).
- [45] Zhang, Q., Li, W., Moran, C., Chen, J., Wen, L. P., Xia, Y., "Seed Mediated Synthesis of Ag Nanocubes with Controllable Edge Lengths in the Range of 30-200 nm and Comparison of their Optical Properties", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 132, pp. 11372-11378, (2010).
- [46] Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B., Skrabalak, S. E., "Shape Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? ", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. No. 48, pp. 60-103, (2009).
- [47] Zheng, X., Xu, W., Corredor, C., Xu, S., An, J., Zhao, B., Lombardi, J.R., "Laser Induced Growth of Monodisperse Silver Nanoparticles with Tunable Surface Plasmon Resonance Properties and a Wavelength Self Limiting Effect", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, pp. 14962-14967, (2007).
- [48] Sharma, V. K., Yngard, R. A., Lin, Y., "Silver Nanoparticles: Green Synthesis and Their Antimicrobial Activities", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 145, pp. 83-96, (2009).
- [49] Lee, P. C., Meisel, D., "Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols", *J. Phys. Chem.*, Vol. 86, No. 17, pp. 3391–3395, (1982).
- [50] Koh, A. L., Bao, K., Khan, I., Smith, W. E., Kothleitner, G., Nordlander, P., Maier, S. A., McComb, D. W., "Electron energy-loss spectroscopy (EELS) of surface plasmons in single silver nanoparticles and dimers: influence of beam damage and mapping of dark modes", *ACS Nano*, Vol. 3, No. 10, pp. 3015–3022, (2009).
- [51] Qu, L., Dai, L., "Novel silver nanostructures from silver mirror reaction on reactive substrates", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, No. 29, pp. 13985–13990, (2005).
- [52] Sun, Y., Yin, Y., Mayers, B. T., Herricks, T., Xia, Y., "Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO<sub>3</sub> with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(vinyl pyrrolidone)", *Chemistry of Materials*, Vol. 14, pp. 4736-4745, (2002).
- [53] Zhang, T., Song, Y. J., Zhang, X. Y., Wu, J. Y., "Synthesis of Silver Nanostructures by Multistep Methods", *Sensors*, Vol. 14, pp. 5860-5889, (2014).
- [54] Murph, S. E. H., Murphy, C. J., Leach, A., Gall, K., "A Possible Oriented Attachment Growth Mechanism for Silver Nanowire Formation", *Cryst. Growth Des.*, Vol. 15, No. 4, pp. 1968–1974, (2015).
- [55] Al-Saidi, W. A., Feng, H., Fichthorn, K. A., "Adsorption of polyvinylpyrrolidone on Ag surfaces: insight into a structure-directing agent", *Nano Lett.*, Vol. 12, No. 2, pp. 997–1001, (2012).
- [56] Tang, C., Sun, W., Lu, J., Yan, W., "Role of the anions in the hydrothermally formed silver nanowires and their antibacterial property", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 416, pp. 86–94, (2014).
- [57] Silva, R. R., Yang, M., "Facile Synthesis of Sub-20 nm Silver Nanowires through a Bromide-Mediated Polyol Method", *ACS Nano*, Vol. 10, pp. 7892–7900, (2016).

- [58] Voorhees, P. W., "The theory of Ostwald ripening", *J. Stat. Phys.*, Vol. 38, No. 1–2, pp. 231–252, (1985).
- [59] Sun, Y., Mayers, B., Herricks, T., Xia, Y., "Polyol synthesis of uniform silver nanowires: a plausible growth mechanism and the supporting evidence", *Nano Lett.*, Vol. 3, No. 7, pp. 955–960, (2003).
- [60] Sannicolo, T., Lagrange, M., Cabos, A., Celle, C., Simonato, J., Bellet, D., "Metallic Nanowire-Based Transparent Electrodes for Next Generation Flexible Devices: a Review", *Small*, Vol. 12, No. 44, pp. 6052–6075, (2016).
- [61] Rai, T., Dantes, P., Bahreyni, B., Kim, W. S., "A Stretchable RF Antenna With Silver Nanowires", *IEEE Electron Device Lett*, Vol.34, pp.544, (2013).
- [62] Song, L., Myers, A. C., Adams, J. J., Zhu, Y., "A highly stretchable AgNWs@VPDMS-PMHS conductor exhibiting a stretchability of 800% ", *ACS Appl. Mater. Interface*, Vol. 6, pp.424, (2014).
- [63] Yu, Y. H., Ma, C. C. M., Teng, C. C., Huang, Y. L., Lee, S. H., Wan, I., Wei, M. H., "Electrical, morphological, and electromagnetic interference shielding properties of silver nanowires and nanoparticles conductive composites", *Mater. Chem. Phys*, Vol. 136, pp.334, (2012).
- [64] Hu, M., Gao, J., Dong, Y., Li, K., Shan, G., Yang, S., Li, R. K. Y., "Flexible Transparent PES/Silver nanowires/PET Sandwich-Structured Film for High-Efficiency Electromagnetic Interference Shielding", *Langmuir*, Vol. 28, pp.7101, (2012).
- [65] Coskun, S., Ates, E. S., Unalan, H. E., "Optimization of silver nanowire networks for polymer light emitting diode electrodes", *Nanotechnology*, Vol. 24, No. 12, p. 125202, (2013).
- [66] Lee, J., Lee, P., Lee, H., Lee, D., Lee, S. S., Ko, S. H., "Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel", *Nanoscale*, Vol. 4, No. 20, pp. 6408–6414, (2012).
- [67] Stubhan, T., Krantz, J., Li, N., Guo, F., Litzov, I., Steidl, M., Richter, M., Matt, G. J., Brabec, C. J., "High fill factor polymer solar cells comprising a transparent, low temperature solution processed doped metal oxide/metal nanowire composite electrode", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 107, pp. 248–251, (2012).
- [68] Preston, C., Xu, Y., Han, X., Munday, J. N., Hu, L., "Optical haze of transparent and conductive silver nanowire films ", *Nano Res.*, Vol. 6, No. 7, pp. 461–468, (2013).
- [69] Yang, L., Zhang, T., Zhou, H., Price, S. C., Wiley, B. J., You, W., "Solution-processed flexible polymer solar cells with silver nanowire electrodes", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 3, No. 10, pp. 4075–4084, (2011).
- [70] Kazmi, S. A., Hameed, S., Azam, A., "Synthesis and characterization of Agnanowires: Improved performance in dyesensitized solar cells", *Perspectives in Science*, Vol. 8, pp. 577-579, (2016).
- [71] Wu, F., Li, Z., Ye, F., Zhao, X., Zhang, T., Yang, X., "Aligned silver nanowires as transparent conductive electrodes for flexible optoelectronic devices", *J. Mater. Chem. C*, Vol. 4, pp. 11074-11080, (2016).