

سنتز و مشخصه یابی نانوسیم‌های نقره بعنوان ماده الکترودی شفاف و منعطف برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی پلیمری

زهرا تیموری، لیلا ناجی*، شعله کاظمی فرد

تهران - دانشگاه صنعتی امیرکبیر - گروه مستقل شیمی

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۳/۰۸

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۲/۲۵

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۱/۰۴

چکیده

امروزه کاربرد الکترودهای رسانای شفاف و منعطف نانوسیم‌های نقره (AgNWs) به عنوان جایگزینی برای الکترودهای ایندیوم قلع اکساید (ITO) در سلول‌های خورشیدی پلیمری، به شدت مورد توجه قرار گرفته است. در این مطالعه سنتز و روش‌های کنترل ابعاد AgNWها بررسی شده است. ابتدا AgNWها به روش پلی آل سنتز شدند. اثر حضور دانه سدیم کلراید به عنوان یک فاکتور کلیدی در تشکیل AgNWها مورد ارزیابی قرار گرفت و هم چنین اثر نسبت پلیمر پلی وینیل پیرولیدون (PVP) به پیش ماده‌ی نقره به عنوان عامل کنترل کننده‌ی ابعاد AgNWها بررسی گردید. تشکیل AgNWها و مورفولوژی آن‌ها به ترتیب، توسط روش‌های طیف سنجی فرابنفش - مرئی (UV-VIS) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد در نسبت‌های پایین PVP/AgNO₃ نانوسیم‌هایی با قطر کم تر و طول بیشتر بدست می‌آیند. به منظور تهیه‌ی الکترودهای رسانای شفاف و منعطف AgNW محلول بر روی بستر منعطف پلی اتیلن ترفتالات (PET) با روش لایه نشانی چرخشی لایه نشانی شد. مقاومت سطحی و درصد عبور نور از الکترودهای طراحی شده با توجه به تغییرات حجم محلول لایه نشانی شده، به ترتیب با استفاده از مقاومت سنج و دستگاه طیف سنجی UV-VIS در طول موج ۵۵۰ نانومتر اندازه گیری شد. بهترین الکترود از نمونه با نام Ag-S-3.5 با نسبت PVP/AgNO₃ ۳/۵ به عنوان جایگزین الکترود ITO با درصد عبور نور ۴۴/۴۷ و مقاومت سطحی ۷۵/۲ اهم بر سانتیمتر مربع بدست آمد.

واژگان کلیدی: نانوسیم نقره، سلول خورشیدی پلیمری، پلی وینیل پیرولیدون، پلی اتیلن ترفتالات، الکترود منعطف

۱-مقدمه

در سال‌های اخیر محققین و شرکت‌های صنعتی، تحقیقاتی را با هدف دستیابی به سلول‌های خورشیدی کارآمد، بادوام و ارزان قیمت که بتوانند وارد بازار فوتوولتاییک گردند، شروع کرده اند [۱-۲]. در این میان سلول‌های خورشید آلی به ویژه پلیمری از نظر هزینه پایین، فراوری راحت، روش ساخت سریع، انعطاف پذیری بالا و سازگاری با محیط زیست، تکنولوژی بی نظیری می‌باشند [۳]. سلول‌های خورشیدی پلیمری انعطاف پذیر به علت کاربردهای جذاب برای استفاده در صفحات خورشیدی، پنجره‌ها، البسه و بسیاری از کاربردهای دیگر بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۴]. در میان فاکتورهای کلیدی برای سلول‌های خورشیدی پلیمری، آند نقش مهمی را در عملکرد این سلول‌ها ایفا می‌کند [۵]. بیشترین موادی که به عنوان آند استفاده می‌گردند اکسیدهای فلزی شامل آلومینیوم روی اکساید (AZO)، فلئوئر قلع اکساید (FTO) و ایندیوم قلع اکساید (ITO) می‌باشند که در میان این مواد، رایج ترین ماده مورد استفاده، ITO می‌باشد [۶].

ترکیب ITO معمولا با استفاده از روش‌های لایه نشانی بخار فیزیکی [7] (PVD) رسوب شیمیایی بخار [8] (CVD)، اسپری پیرولیز [9] و کندوپاش [10] در دماهای بالای ۳۵۰-۲۰۰ درجه سانتیگراد لایه نشانی می‌گردد. فیلم‌های حاصل دارای درصد عبور نور بالای ۹۰ درصد و مقاومت سطحی پایین تر از ۳۰ اهم بر سانتیمترمربع می‌باشند. این خواص به طور کامل ویژگی‌های مورد نیاز برای یک الکترودمنظور کاربرد در سلول خورشیدی پلیمری را برآورده می‌کند؛ اما در دماهای پایین تر از ۱۵۰ درجه سانتیگراد کاهش در شفافیت، هدایت الکتریکی و پایداری شیمیایی گزارش شده است. از آنجا که بیشتر زیرلایه‌های انعطاف پذیر فرایندهای دمای پایین را می‌توانند تحمل کنند، ITO معمولا مستقیما بر روی شیشه لایه نشانی می‌شود [۱۱]. به علاوه ITO یک ماده سرامیکی بوده، بسیار شکننده و مستعد ترک خوردگی می‌باشد، بنابراین برای استفاده در دستگاه‌های انعطاف‌پذیر کاربردهای محدودی دارد. همچنین به دلیل کمبود قلع و افزایش قیمت آن، مصرف انرژی بالا در طی فرایند سنتز و لایه نشانی، مطالعاتی به دنبال جایگزین کردن این ماده با مواد دیگر در سراسر دنیا در حال انجام می‌باشد [۱۲-۱۵]. مواد جایگزین باید دارای ویژگی‌های مطلوب و مهمی از قبیل شفافیت، هدایت الکتریکی، پایداری مکانیکی، انعطاف پذیری بالا و مقاومت سطحی پایین باشند [۱۶-۱۷]. مطالعات بسیاری در رابطه با بکارگیری مواد جایگزین مانند پلی(۳،۴-اتیلن دی اکسی تیوفن) پلی استایرن سولفونات [۱۸] (PEDOT:PSS) گرافن [۱۹،۵]، نانولوله‌های کربنی [۲۰] و صفحات مشبک نقره [۲۱-۲۲] صورت گرفته است. بسیاری از این مواد جایگزین مشکلاتی از قبیل هدایت الکتریکی و شفافیت پایین، ناپایداری، روش ساخت مشکل و دستیابی دشوار را به همراه داشته‌اند [۲۳]. اخیرا نانوسیم‌های نقره به علت هدایت الکتریکی و حرارتی بالا، شفافیت نوری و پایداری مکانیکی بالا، به عنوان جایگزین مناسب و قابل رقابت با ITO در نظر گرفته شده‌اند [۲۴-۲۸]. نانوسیم‌های نقره به عنوان ساختارهای تک بعدی در ابعاد نانو در نظر گرفته می‌شوند که دارای قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر و طولی معادل یک میکرومتر یا بیشتر می‌باشند [۲۹-۳۰]. برای تهیه AgNW، روش‌های بسیاری وجود دارد. به طور کلی این روش‌ها را می‌توان به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم بندی نمود. روش‌های فیزیکی شامل روش‌های لیتوگرافی [۳۱]، قالبی [۳۲] و روش‌های فاز بخار [۳۳] می‌باشند؛ سنتز AgNW با استفاده از این روش‌ها، فرایند پیچیده‌ای است که افزایش مصرف انرژی و زمان سنتز نانوسیم‌ها را در پی دارد. از روش‌های شیمیایی برای سنتز نانوسیم‌ها، می‌توان به روش‌های فاز محلول از جمله روش‌های حلالی-حرارتی (سولوترمال) [۳۴]، آبی-حرارتی (هیدروترمال) [۳۵] و روش پلی آل [۳۶] اشاره نمود. در سال‌های اخیر در میان فرایندهای فاز محلول، روش پلی آل به دلیل هزینه کم، سادگی روش و تولید AgNW‌ها با بازده بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این روش برای اولین بار توسط فیوت و همکارانش مطرح گردید [۳۷]. ضیا و همکارانش این روش را برای سنتز AgNW‌ها با سایز کنترل شده گسترش دادند [۳۸]. در روش پلی آل انتخاب حلال مناسب [۳۹-۴۱]، عامل کاهنده [۴۰]، عامل پوشاننده سطح نقره [۳۸] و همچنین منبع تامین کننده یون نقره در طی فرایند سنتز [۴۲] بسیار حائز اهمیت می‌باشد. مکانیزم کلی واکنش سنتز نانوسیم‌های نقره به این صورت می‌باشد که در ابتدای واکنش یون‌های نقره

توسط عامل کاهنده به نقره فلزی کاهش می‌یابند. نانوذرات نقره به هم می‌پیوندند و نانو ساختارهای نقره را تشکیل می‌دهند. برهم کنش عامل پوشاننده پلیمری با ذرات چند قلو (جفت چندتایی (MTP) (از میان نانو ساختارهای نقره تشکیل شده، سبب رشد این ذرات به صورت نانوسیم می‌گردد. با استفاده از این روش می‌توان با کنترل و تغییر پارامترهای مؤثر، AgNW با خلوص، راندمان و نسبت ابعادی متنوع در مدت زمان واکنش کوتاه تر تولید نمود [۴۳]. تاکنون مطالعات بسیاری در زمینه استفاده از عامل پوشاننده پلیمری برای کنترل سرعت رشد ساختارهای نقره در فاز محلول صورت پذیرفته است [۴۴]. مشخص شده است که از لحاظ سینتیکی عامل پوشاننده پلیمری، سرعت رشد وجوه مختلف یک فلز را از طریق جذب و واجذب گزینشی این وجوه، کنترل می‌کند. به نظر می‌رسد که این اثر به علت برهم کنش گزینشی وجوه فلز با گروه‌های عاملی عامل پوشاننده باشد [۴۵-۴۸]. یکی دیگر از مهم ترین مطالعات انجام شده در راستای بهبود روش پلی آل، استفاده از دانه در محیط واکنش می‌باشد که روشی ساده و مؤثر در جهت تولید مقدار انبوه AgNW و تسهیل در تشکیل آن‌ها می‌باشد [۴۹]. تاکنون اثرات اضافه کردن مقدار بسیار کمی از ترکیباتی مانند $Fe(NO_3)_2$ ، $CuCl$ ، $CuCl_2$ ، KBr و KCl بعنوان دانه بر روی نسبت ابعادی و مورفولوژی نانوسیم‌های نقره گزارش شده است [۵۰-۵۳]. این ترکیبات در محیط واکنش با نقره واکنش داده و رسوبات نقره با انحلال پذیری‌های مختلفی تشکیل می‌دهند. از آنجا که ثابت انحلال پذیری رسوبات نقره تشکیل شده حاصل در دمای واکنش باهم متفاوت است یون‌های نقره با سرعت‌های مختلفی وارد محیط واکنش می‌شوند. تغییر در سینتیک آزاد شدن یون‌های نقره، سبب تشکیل هسته‌های اولیه نقره با ساختارهای متفاوت می‌گردد. از میان هسته‌های نقره مانند تک کریستال، جفت شده منفرد و ذرات MTP، تنها MTPها به صورت نانوسیم رشد می‌کنند [۵۳-۵۵]. با توجه به مطالعات انجام شده از میان ترکیبات نمکی، ترکیبات کلرینه به علت تشکیل رسوب AgCl با ثابت انحلال پذیری مناسب جهت تشکیل ذرات MTP بهترین عامل کنترل کننده سینتیک واکنش محسوب می‌شوند. وجود همزمان کاتیون و آنیون نقش مؤثری در تولید نانوسیم‌ها دارد [۵۵-۵۶]. اثر پارامترهای مختلف دیگر نیز می‌تواند در سنتز نانوسیم‌ها بررسی گردد که در مقالات به آنها اشاره شده است [۵۲، ۵۶].

در این مقاله اثر حضور دانه NaCl در سنتز AgNW به روش پلی آل بررسی شده است. از آنجا که مقدار PVP یک فاکتور کلیدی و مؤثر در کنترل ابعاد AgNW به حساب می‌آید، اثر نسبت $PVP/AgNO_3$ بر روی قطر و طول AgNW بررسی شد. مشخصه‌های نانوسیم‌های نقره سنتز شده، با استفاده از تکنیک‌های اسپکتروفوتومتری، پراش اشعه ایکس و میکروسکوب الکترونی مورد ارزیابی قرار گرفت. در این مقاله هدف از سنتز AgNWها، تهیه ی الکتروود آند به عنوان جایگزین ITO در سلول‌های خورشیدی پلیمری بوده است. بنابراین، بعد از مرحله ی سنتز، با لایه نشانی AgNW بر روی بستر منعطف پلی اتیلن ترفتالات (PET)، با استفاده از روش لایه نشانی چرخشی، الکترودهای رسانای شفاف و منعطف تهیه شدند. تغییرات

درصد عبور نور و مقاومت سطحی الکترودها بر حسب حجم محلول نانوسیم نقره لایه نشانی شده و همچنین نسبت ابعادی نانوسیم های حاصل بررسی گشتند. مشخص شد خواص نوری و الکتریکی AgNW ها به شدت وابسته به نسبت ابعاد آن ها می باشد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و معرف های مورد استفاده

نیترات نقره ($AgNO_3$) و اتیلن گلایکول (EG) با خلوص ۹۹/۹٪ از شرکت شیمیایی Alfa Aesar خریداری شد. پلیمر پلی وینیل پیرولیدون (PVP) به صورت پودر با وزن مولکولی ۴۰۰۰۰ از شرکت Sigma Aldrich فراهم شد. اتانول ۹۶ درصد از شرکت نور زکریای رازی و استون دکتر مجلی برای شستشو مورد استفاده قرار گرفتند. سدیم کلراید با خلوص ۹۹/۹٪ از شرکت شیمیایی مرک آلمان تهیه شد. جهت تهیه الکتروود منعطف، زیرلایه PET با ضخامت ۰/۱۷۵ mm از شرکت DuPont Teijin Films خریداری شد.

۲-۲- تهیه ی AgNW ها

نانوسیم های نقره با استفاده از روش پلی آل سنتز شدند. در این روش EG به عنوان حلال مواد واکنش دهنده و هم چنین عامل کاهنده یون های نقره به نقره فلزی، نیترات نقره ($AgNO_3$) به عنوان تامین کننده یون های نقره، PVP به عنوان عامل پوشاننده و جوه نقره به منظور کنترل مورفولوژی و ابعاد AgNW، نمک NaCl به عنوان دانه به منظور عامل کنترل کننده ی سینتیک واکنش به کار گرفته شده اند. اثر حضور و عدم حضور نمک NaCl به عنوان دانه و همچنین اثر بکارگیری غلظت های متفاوت از پلیمر PVP بر مورفولوژی و ساختار AgNW بررسی گردید. روش انجام آزمایش ها تحت عناوین اثر دانه سدیم کلراید و اثر نسبت پلیمر PVP به نیترات نقره در ادامه شرح داده شده است.

۲-۲-۱- اثر دانه سدیم کلراید

برای تهیه نمونه در غیاب دانه NaCl، در ابتدا ۰/۵ گرم از پلیمر PVP به ظرف حاوی ۱۰ ml از EG اضافه شد، پس از رسیدن محلول به دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد، در حالی که محلول توسط همزن مغناطیسی با سرعت چرخش ۱۰۰۰ دور بر دقیقه هم می خورد؛ ۵ میلی لیتر از محلول ۰/۱۲ مولار $AgNO_3$ در EG، آرام آرام به ظرف واکنش تزریق گردید. نسبت درصد وزنی PVP به $AgNO_3$ ۷/۵، انتخاب شد. پس از تزریق محلول $AgNO_3$ ، واکنش به مدت ۳۰ دقیقه تحت همان شرایط قرار گرفت. بعد از اتمام واکنش، برای جداسازی PVP از سطح محصولات تهیه شده و همچنین حذف ناخالصی ها، محلول نهایی یک بار با استون و دو بار با اتانول شست و شو داده شد و سپس در سرعت چرخش ۳۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ گردید. محصول نهایی در اتانول نگه داری شد. این نمونه Ag-SL نامگذاری شد.

برای تهیه نمونه در حضور دانه NaCl، بعد از تهیه محلول پلیمر PVP در EG، مقدار ۰/۵mg NaCl به عنوان دانه به ظرف واکنش اضافه شد، سپس دمای محلول به دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد رسید. بقیه فرایند مشابه با آزمایش قبل انجام شد. این نمونه‌ی سنتزی، Ag-S-7.5 نامگذاری شد.

۲-۲-۲- اثر نسبت درصد وزنی پلیمر PVP به AgNO₃

به منظور بررسی اثر غلظت پلیمر PVP بر رشد AgNW از دو نسبت وزنی PVP به AgNO₃ استفاده شد. در این آزمایش‌ها از نمک NaCl بعنوان دانه استفاده گردید و نسبت PVP به AgNO₃ از ۷/۵ به ۳/۵ در دو فرایند سنتز مجزا کاهش داده شد. تمام مراحل سنتز مشابه با آنچه که در بخش قبلی توصیف گردید صورت پذیرفت. برای دستیابی به نسبت PVP به AgNO₃ برابر با ۳/۵، به ظرف واکنش ۰/۲۳۳ گرم از پلیمر PVP اضافه شد. نمونه‌های سنتز شده براساس نسبت وزنی PVP به AgNO₃ بکارگرفته شده در فرایند سنتز، به ترتیب Ag-S-3.5 و Ag-S-7.5 نامگذاری شدند. در جدول ۱، تمامی نمونه‌های سنتز شده در این کار معرفی شده‌اند.

جدول ۱. معرفی نمونه‌های سنتز شده

نام نمونه	نسبت PVP/AgNO ₃	دانه	دما (°C)	سرعت چرخش محلول (rpm)
Ag-SL	۷/۵	-	۱۷۰	۱۰۰۰
Ag-S-7.5	۷/۵	NaCl	۱۷۰	۱۰۰۰
Ag-S-3.5	۳/۵	NaCl	۱۷۰	۱۰۰۰

۳-۲- طراحی الکتروود منعطف بر پایه AgNW

به منظور بررسی اثر مورفولوژی نانوسیم‌های نقره بر خواص اپتیکی و الکتریکی آنها، الکترودهای منعطف بر پایه AgNWهای سنتز شده، تهیه گردیدند و مورد مشخصه یابی قرار گرفتند. برای تهیه الکترودها در ابتدا صفحات PET با ابعاد ۲×۲ و ضخامت ۰/۱۷۵ mm توسط شوینده، آب مقطر و اتانول در دمای اتاق شستشو داده شدند. بعد از هر مرحله از شستشو، صفحات PET به مدت ۳ دقیقه درون حمام فراصوت قرار داده شدند و در دمای ۷۰ °C درون آن به طور کامل خشک شدند. از هر دو نمونه ی Ag-S-7.5، Ag-S-3.5 محلول‌های پایه اتانولی با غلظت ۴ mg/ml تهیه شد. برای لایه نشانی یکنواخت AgNW بر روی صفحه PET از دستگاه لایه نشان چرخشی استفاده شد. بدین منظور حجم مشخصی (۱۰۰ میکرولیتر) از محلول‌های نانوسیم نقره تهیه شده در حالت دینامیک بر روی صفحه PET قرار داده شد و با چرخش صفحه با سرعت ۳۰۰۰ rpm لایه نشانی انجام پذیرفت. به منظور بررسی اثر ضخامت لایه نانوسیم نقره بر مقاومت سطحی و شفافیت الکترودهای حاصل، حجم

محللول نانوسیم لایه نشانی از $100 \mu\text{l}$ به مقادیر بالاتر افزایش داده شد. صفحات PET لایه نشانی شده در آن در دمای 140°C به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفتند و سپس در خلا برای مطالعات بعدی نگهداری شدند.

۴-۲- مشخصه یابی مواد سنتز شده و الکترودهای منعطف

۱-۴-۲- طیف سنجی مادون قرمز FT-IR

از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه BRUKER مدل آلفا برای تایید حذف پلیمر PVP از سطح AgNW در مرحله خالص سازی محصول نانوسیم‌های نقره استفاده شد. به این منظور، بعد از شستشوی نمونه‌ها با استون و اتانول و سانتریفیوژ نمودن نمونه‌ها، یک قطره از محللول فوقانی (اتانول) بر روی قرص KBr ریخته شد و سپس طیف آن برای بررسی وجود PVP و EG حذف شده بررسی گردید. همچنین از AgNW لایه نشانی شده بر روی بستر منعطف PET، طیف مادون قرمز نمونه به روش ATR گرفته شد.

۲-۴-۲- طیف سنجی فرابنفش - مرئی (UV-Vis)

از دستگاه طیف سنجی فرابنفش - مرئی (UV-Vis) Perkin-Elmer مدل Lambda 45 برای بررسی اثر حضور NaCl و تایید سنتز AgNW استفاده گردید. بدین منظور $50 \mu\text{l}$ از محللول اتانولی نمونه‌های Ag-SL و Ag-S با غلظت 4 mg/ml درون سل ۳ ml حاوی اتانول ریخته شد و همگن گردید و بعد از قرار گرفتن درون دستگاه، در گستره‌ی طول موج $250-750$ نانومتر مورد ارزیابی قرار گرفتند. میزان عبوردهی الکترودهای طراحی شده بر پایه نانوسیم نقره نیز با قرار دادن مستقیم الکترودها در درون دستگاه UV-Vis صورت پذیرفت. برای این آزمایش‌ها، الکترودهای طراحی شده بر روی یک پایه یونولیتی، در محل نمونه در دستگاه UV-Vis قرار داده شدند. در طول موج 550 nm درصد عبور نور مرئی (شفافیت) مورد ارزیابی قرار گرفت. طول موج 550 نانومتر، طول موج استاندارد برای بررسی درصد جذب یا عبور در ناحیه مرئی می‌باشد.

۳-۴-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

به منظور بررسی مورفولوژی و تعیین قطر و طول AgNW سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل ALS2300C استفاده شد. بدین منظور، مقدار مشخصی از محللول پایه اتانولی AgNW بر روی سطح شیشه ای کاملاً تمیز و عاری از آلودگی با استفاده از روش لایه نشانی چرخشی لایه نشانی شد و نمونه‌ها بعد از انجام اسپاترینگ لایه بسیار نازکی از طلا مورد تصویر برداری قرار گرفتند.

۴-۴-۲- اندازه گیری مقاومت سطحی الکترودهای منعطف

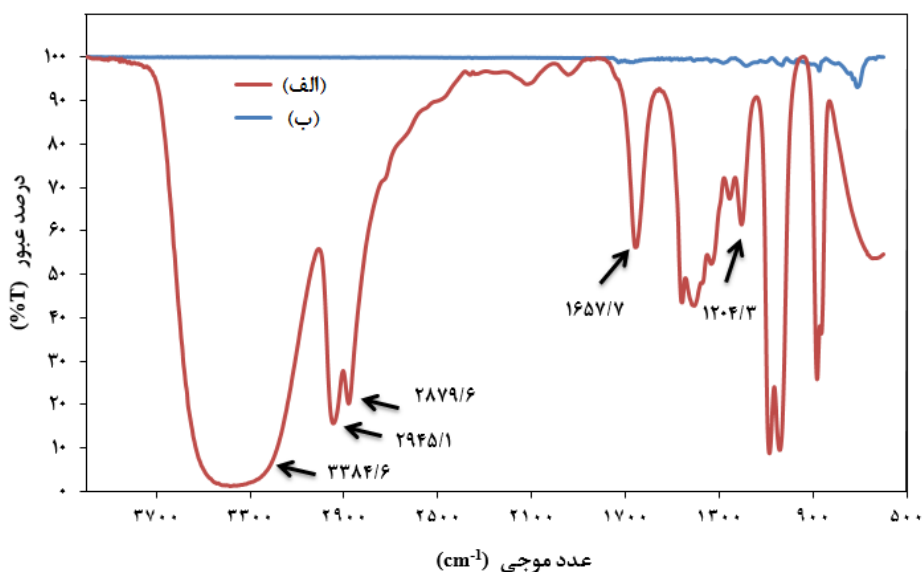
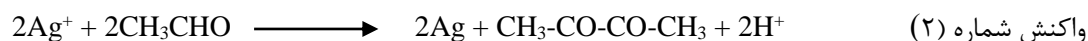
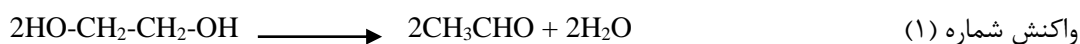
برای بررسی مقاومت سطحی الکترودهای تهیه شده بر پایه‌ی نانوسیم‌های نقره از مقاومت سنج استفاده شد. برای این منظور مقاومت سطحی نمونه‌ها در ۴ نقطه که هر دو نقطه به فاصله ۱ سانتیمتر مربع از یکدیگر قرار دارند، اندازه گیری

می‌شود. اندازه گیری مقاومت سطحی الکترودها، بعد از عملیات حرارت دهی در دمای 140°C به مدت ۳۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)

برای تهیه AgNW های خالص، بعد از اتمام واکنش ناخالصی‌های فرایند واکنش مانند حلال، نانوذرات نقره، پلیمر PVP قرار گرفته بر روی سطوح AgNW ها، با کمک سانتریفیوژ جدا شده و سپس با استفاده از استون و اتانول، شست و شو داده شد و خالص سازی نانوسیم‌ها صورت گرفته است. از آنالیز FT-IR به منظور تایید حذف ناخالصی‌ها در طی فرایند شستشوی AgNW با استون و اتانول استفاده شد. برهمکنش الکترواستاتیک استون و اتانول با PVP، سبب جداسازی این پلیمر از سطح AgNW و همچنین باعث حذف ناخالصی‌های دیگر از AgNW می‌گردد. شکل ۱ طیف IR- (الف) محلول اتانولی قرار گرفته بر روی رسوب پس از سانتریفیوژ و (ب) AgNW لایه نشانی شده بر روی بستر منعطف PET را نشان می‌دهد. در طیف (الف) پیک جذبی پهن در $3384/6\text{cm}^{-1}$ ارتعاشات کششی OH را نشان می‌دهد که مربوط به حضور گروه‌های هیدروکسیل آب تولید شده، طبق واکنش شماره ۱ می‌باشد. در دمای بالا، اتیلن گلیکول به استالدهید تبدیل می‌شود که سبب کاهش یون‌های نقره به نقره فلزی می‌گردد (واکنش شماره ۲). آب به عنوان محصول جانبی در طی واکنش تشکیل می‌شود.

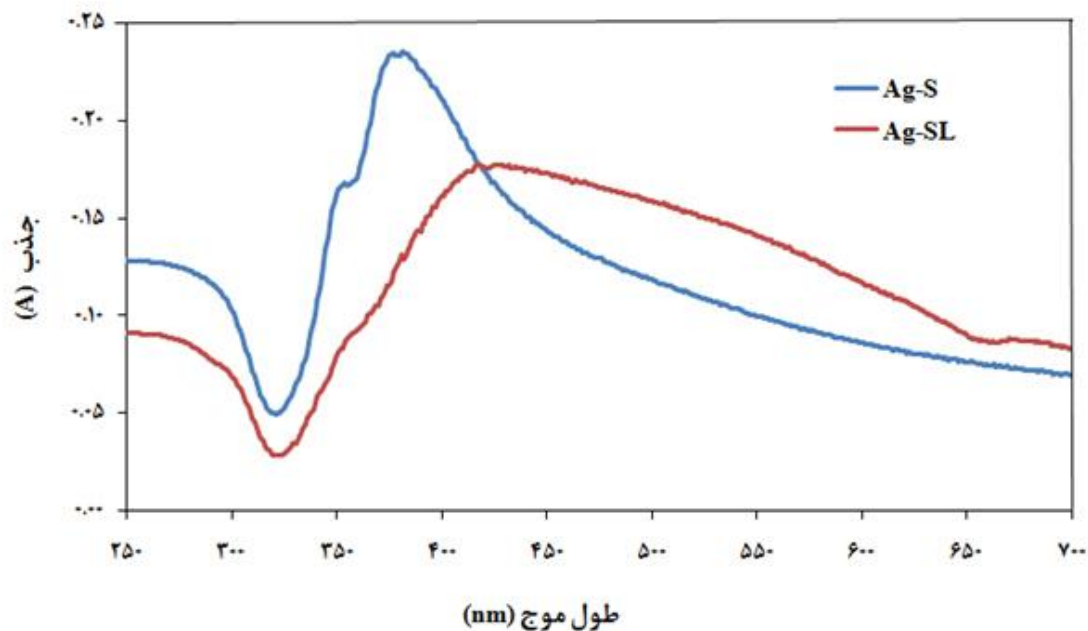


شکل ۱- طیف IR- (الف) محلول اتانولی قرار گرفته بر روی رسوب پس از فرایند سانتریفیوژ و (ب) AgNW ها لایه نشانی شده بر روی بستر منعطف

پیک های جذبی در $2945/1\text{cm}^{-1}$ و $2879/6\text{cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات پیوند C-H گروه های CH_3 و CH_2 و CH فرآورده های واکنش فوق و PVP می باشد. پیک جذبی قوی در فرکانس $1657/7\text{cm}^{-1}$ ارتعاشات کششی گروه کربونیل پیرولیدون و پیک جذبی در $1204/3\text{cm}^{-1}$ ارتعاشات کششی پیوند C-N در مولکول PVP را نشان می دهد. همان طور که در شکل ۱ (ب) مشخص شده است پیک های مربوط به ناخالصی های محلول واکنش به طور کامل حذف شده اند؛ همچنین پیک های مربوط به پلیمر PVP بسیار ضعیف شده اند که این نشان دهنده ی حذف اکثر مولکول های PVP از روی سطح AgNW می باشد. پیک های بسیار ضعیف در طیف مربوط به رسوب AgNW، نشان دهنده ی تشکیل لایه ی نانومتری PVP بر روی سطوح نقره می باشد و این نیز نمایانگر برهم کنش مشخص بین پلیمر PVP و AgNW می باشد.

۲-۳- طیف سنجی فرابنفش - مرئی (UV-Vis)

به منظور تایید سنتز AgNW و همچنین بررسی اثر حضور NaCl در فرایند سنتز AgNW، از طیف سنجی UV-Vis استفاده شد. شکل ۲ طیف UV-Vis نمونه های Ag-SL و Ag-S-7.5 را نشان می دهد. برای نمونه Ag-SL پیک جذبی در nm 425 ظاهر شده است که مربوط به تشکیل نانوذرات نقره می باشد که نشان می دهد در غیاب دانه NaCl، AgNW ها تشکیل نشده اند. برای نمونه Ag-S-7.5 پیک های قوی رزونانس پلاسمون سطحی (SPR) در nm 380 و nm 350 ظاهر شده است که به ترتیب مربوط به حالت رزونانس دوقطبی و چهارقطبی خارج از صفحه AgNW ها می باشند.

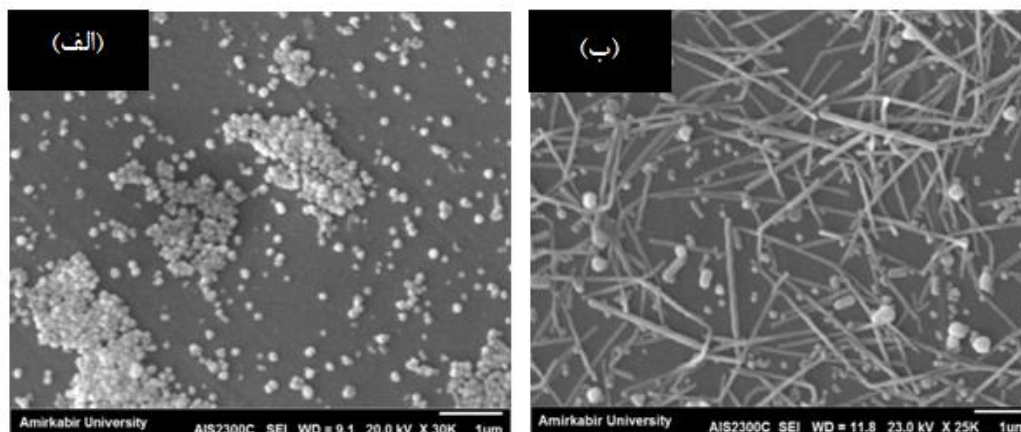


شکل ۲- طیف UV-Vis نمونه های نانوذرات نقره Ag-SL، نانوسیم نقره Ag-S-7.5

۳-۳- بررسی مورفولوژی نانوسیم‌های نقره با استفاده از SEM

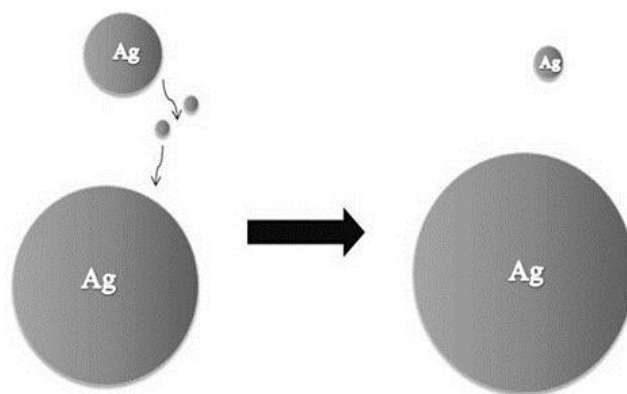
برای بررسی مورفولوژی محصولات و تعیین نسبت ابعاد AgNW ها از SEM استفاده شد. شکل ۳ تصاویر SEM نمونه‌های Ag-SL و Ag-S-7.5 را نشان می‌دهد که به ترتیب در عدم حضور و در حضور نمک NaCl بعنوان دانه سنتز شده‌اند. همانطوریکه دیده می‌شود، در عدم حضور نمک سدیم کلراید فقط نانوذرات نقره تشکیل شده‌اند و هیچ نانوسیم نقره ای حاصل نشده است. اما تصویر SEM نمونه Ag-S-7.5 نشان می‌دهد که نمک سدیم کلراید نقش مؤثری در تشکیل AgNW داشته به گونه ای که فقط مقدار جزئی نانوذرات نقره تشکیل شده‌اند.

کاتیون سدیم سبب جذب اکسیژن‌های حل شده در واکنش و همچنین اکسیژن‌های اتمی از سطح نقره می‌گردد. درحضور اکسیژن، اچینگ اکسیداسیونی رخ می‌دهد. به این شکل که در صورت وجود اچ کننده در محلول، MTPها اکسید شده و اتم‌های نقره به درون محلول آزاد می‌گردند. آنیون کلراید علاوه بر ایجاد یک پایداری الکتروستاتیکی برای هسته‌های نقره اولیه، از طریق تشکیل رسوب AgCl، سبب کاهش سرعت ورود یون‌های نقره آزاد در محیط واکنش می‌گردد. انحلال پذیری رسوب AgCl در دمای بالا، سبب ورود یون‌های نقره با سرعت کم تر در محیط واکنش می‌شود که این امر برای تشکیل MTPها با بازده بالا مطلوب می‌باشد [۵۶].



شکل ۳- تصاویر SEM نمونه‌های (الف) Ag-SL و (ب) Ag-S-7.5

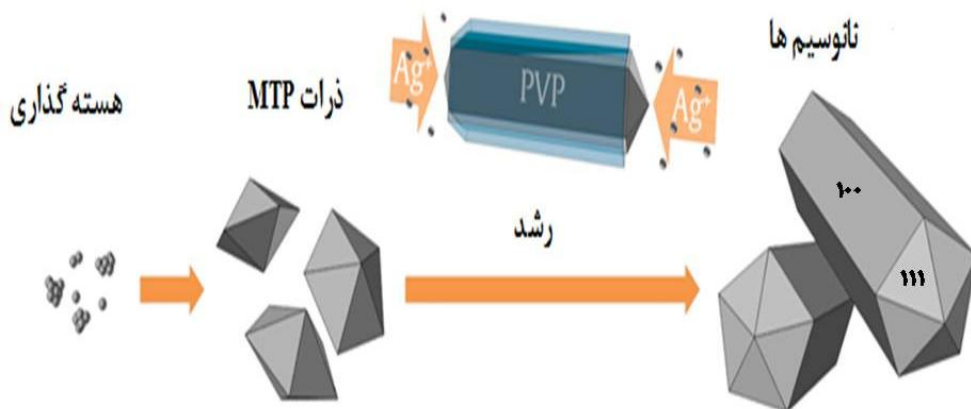
همانطوریکه در واکنش‌های شماره ۱ و ۲ نمایش داده شد، مکانیزم سنتز AgNW به این صورت است که در ابتدا در دمای بالا EG به استآلدهید تبدیل می‌شود و با ورود یون‌های نقره، نانوذرات نقره توسط استآلدهید تشکیل می‌گردند. در ادامه ی فرایند طبق مکانیسم اسوالد (شکل ۴) بعضی از نانوذرات نقره کوچک تر حل شده و یون‌های نقره حاصل به نانوذرات بزرگ تر اضافه می‌گردند و به این ترتیب نانوذرات بزرگتر نقره به طور مداوم رشد می‌کنند [۵۷].



شکل ۴- طرح شماتیکی از مکانیسم اسوالد مینی بر تشکیل ذرات بزرگتر از ذرات کوچکتر نقره [۵۷]

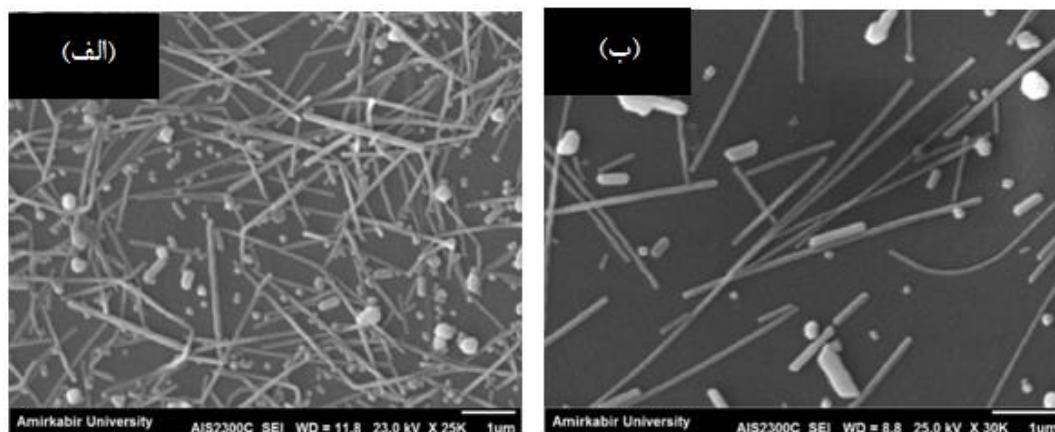
با پیشرفت فرآیند، از میان ساختارهای نقره تشکیل شده، MTPهای با سطح مقطع پنج ضلعی به صورت نانوسیم شروع به رشد می کنند. سینتیک واکنش فاکتور کلیدی برای تشکیل MTP ها می باشد. در حضور دانه NaCl، تشکیل رسوب نقره کلرید باعث کاهش غلظت یون نقره آزاد می گردد و به این ترتیب در دمای بالا انحلال پذیری کم رسوب نقره کلرید سبب آزاد شدن یون های نقره با سرعت کندتری در محیط واکنش می شود که این فرایند برای تشکیل MTP ها مساعد می باشد. اما، در عدم حضور دانه NaCl، یون های نقره با سرعت زیاد به نقره فلزی تبدیل شده و نانوذرات را تشکیل می دهند. شکل ۵، طرح شماتیک رشد AgNW ها را در حضور NaCl بعنوان دانه نشان می دهد. در ادامه ی واکنش پلیمر PVP به عنوان عامل پوشاننده سطوح MTP سبب کنترل ابعاد AgNW ها می گردد. پلیمر PVP برهم کنش بیشتری با برخی از وجوه MTP ها دارد، به این ترتیب که وجوه (۱۰۰) MTP ها توسط اتم های اکسیژن پیرولیدون پایدار می گردند و وجوه (۱۱۱) آن برای رشد ناهمسانگرد فعال باقی می مانند. با اضافه شدن یون های نقره در ادامه ی فرایند، MTP ها به صورت نانوسیم رشد می کنند. رنگ خاکستری محصول تشکیل AgNW را نشان می دهد.

از لحاظ ترمودینامیکی، جذب اتم های اکسیژن حلقه ی پیرولیدون بر روی سطح کریستال، سبب کاهش انرژی های آزاد سطح کریستال و پایداری آن می گردد. برهم کنش بیشتر پلیمر PVP با برخی از وجوه های کریستال ها و اضافه شدن اتم های فلزی به وجه هایی که پوشانده نشدند؛ سبب کنترل شکل نانوکریستال می گردد [۴۶-۴۸].



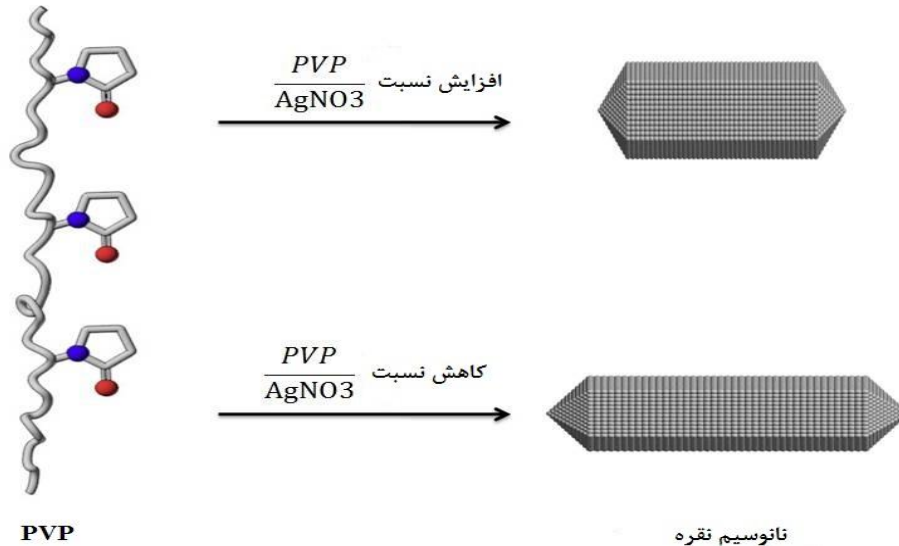
شکل ۵- طرح شماتیکی از مکانیزم رشد AgNWها در حضور دانه و پلیمر PVP

شکل ۶ تصاویر SEM نمونه‌های Ag-S-3.5 و Ag-S-7.5 را نشان می‌دهد که در حضور نمک NaCl و با استفاده از دو نسبت مولی ۳/۵ و ۷/۵ از پلیمر PVP به $AgNO_3$ سنتز شده‌اند. همان طوریکه دیده می‌شود، نسبت ابعاد و مورفولوژی نهایی AgNWها در فرایند پلی‌ال به شدت وابسته به نسبت مولی $PVP/AgNO_3$ می‌باشد. با تغییر این نسبت، قطر و طول AgNWها تحت تاثیر قرار گرفته است. به طور میانگین قطر و طول AgNWها در نمونه ی Ag-S-7.5 به ترتیب ۹۰ nm و ۵ μm تعیین شد. اما برای نمونه ی Ag-S-3.5 که از نسبت کوچکتری از پلیمر PVP به $AgNO_3$ استفاده شد؛ قطر نانوسیم‌ها به ۵۰ nm کاهش و طول آنها به ۷ μm افزایش یافت. در نمونه ی Ag-S-7.5، به علت وجود مقدار بیشتری از PVP در محیط واکنش، انتظار می‌رود که این پلیمر علاوه بر وجوه (۱۰۰) با وجوه (۱۱۱) نیز برهم کنش داده و سطح نقره را بپوشاند. به این ترتیب، اضافه شدن یون‌های نقره در دو جهت قطر و طول، منجر به رشد همسانگرد نانوسیم‌ها می‌گردد؛ به همین علت، AgNWها با قطر بیشتر و طول کم تر تشکیل شده‌اند.



شکل ۶- تصاویر SEM نمونه‌های (الف) Ag-S-7.5 و (ب) Ag-S-3.5

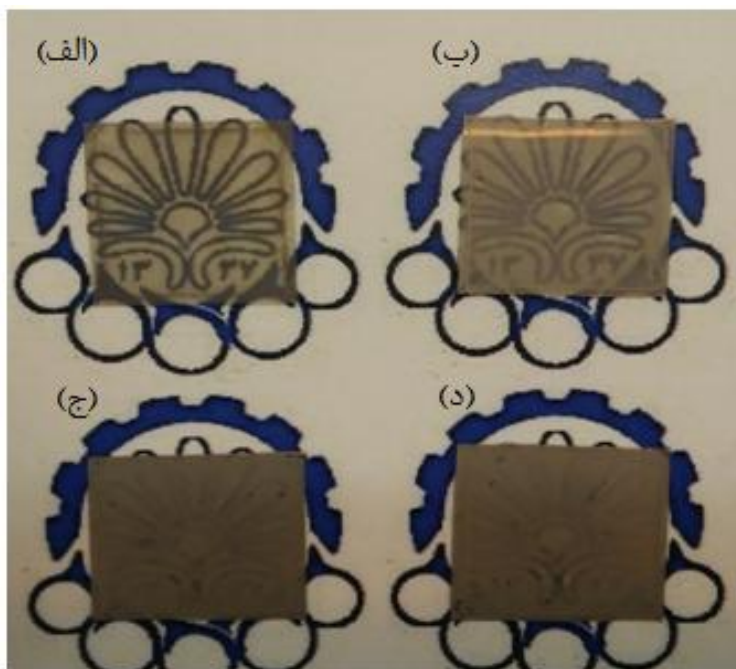
شکل ۷ طرح شماتیکی از اثر نسبت پلیمر PVP به $AgNO_3$ را نشان می دهد. افزایش نسبت پلیمر PVP به $AgNO_3$ ، منجر به رشد همسانگرد نانوسیم ها می گردد و در نهایت نانوسیم های با قطر بیشتر و طول کمتر بدست می آیند. با کاهش این نسبت، با توجه به اثر PVP، $AgNW$ ها با نسبت طول به قطر بیشتری تهیه می گردد. بنابراین با تغییر نسبت عامل پوشاننده ی پلیمری به پیش ماده نیترات نقره می توان $AgNW$ ها با نسبت ابعاد مختلف را سنتز کرد.



شکل ۷- طرح شماتیکی از اثر نسبت پلیمر PVP به $AgNO_3$

۴-۳- بررسی ویژگی های الکتریکی و نوری الکترودهای رسانای شفاف

الکترودهای منعطف تهیه شده بر پایه ی $AgNW$ از نمونه های $Ag-S-3.5$ و $Ag-S-7.5$ مورد بررسی نوری و الکتریکی قرار گرفتند. از آنجا که در طراحی الکترودها مخصوصا آند در سلول های خورشیدی، برای بالابردن راندمان سلول خورشیدی، میزان شفافیت بالاتر به منظور افزایش عبور نور بیشتر و مقاومت سطحی کمتر به منظور افزایش انتقال الکتریکی بهتر، مطلوب می باشد، در الکترودهای تهیه شده این دو فاکتور می بایست بهینه گردد. در شکل ۸ تصویر دیجیتالی الکترودهای منعطف طراحی شده بر پایه نمونه $Ag-S-7.5$ که دارای ضخامت متفاوت از لایه نانوسیم نقره می باشند، نمایش داده شده است. همانطوریکه دیده می شود الکترودها دارای ظاهری شیری رنگ هستند و با افزایش حجم محلول نانوسیم نقره لایه نشانی شده تیره تر به نظر می رسند.



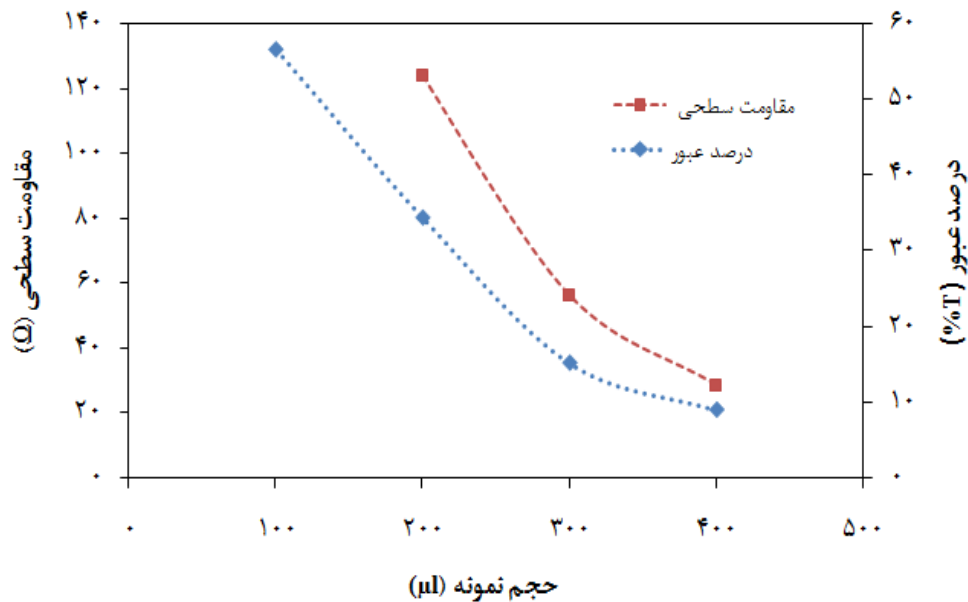
شکل ۸- تصویر دیجیتالی الکترودهای تهیه شده بر پایه ی Ag-S-7.5 با لایه نشانی حجم‌های (الف) ۱۰۰، (ب) ۲۰۰، (ج) ۳۰۰ و (د) ۴۰۰ میکرولیتر

در جدول ۲ داده‌های مربوط به تغییرات مقاومت سطحی و درصد عبور نور این الکترودها گزارش شده است. همانطوریکه دیده می‌شود با افزایش حجم نمونه لایه نشانی شده از $100 \mu\text{l}$ به $400 \mu\text{l}$ ، درصد عبور نور مرئی (شفافیت) و مقاومت سطحی الکترودها به شدت کاهش یافت. از آنجا که در حجم $400 \mu\text{l}$ شفافیت الکترود به زیر 10% عبور رسید تهیه ی الکترود از نمونه Ag-S-7.5 در همین حجم متوقف گردید. از میان الکترودهای طراحی شده از نمونه ی Ag-S-7.5، الکترود با حجم $200 \mu\text{l}$ با درصد عبور نور $34/39$ و مقاومت سطحی $124/2 \Omega/\text{cm}^2$ بهترین الکترود به عنوان آند انتخاب شد.

جدول ۲. مقادیر محاسبه شده درصد عبور و مقاومت سطحی الکترودهای تهیه شده بر پایه ی Ag-S-7.5

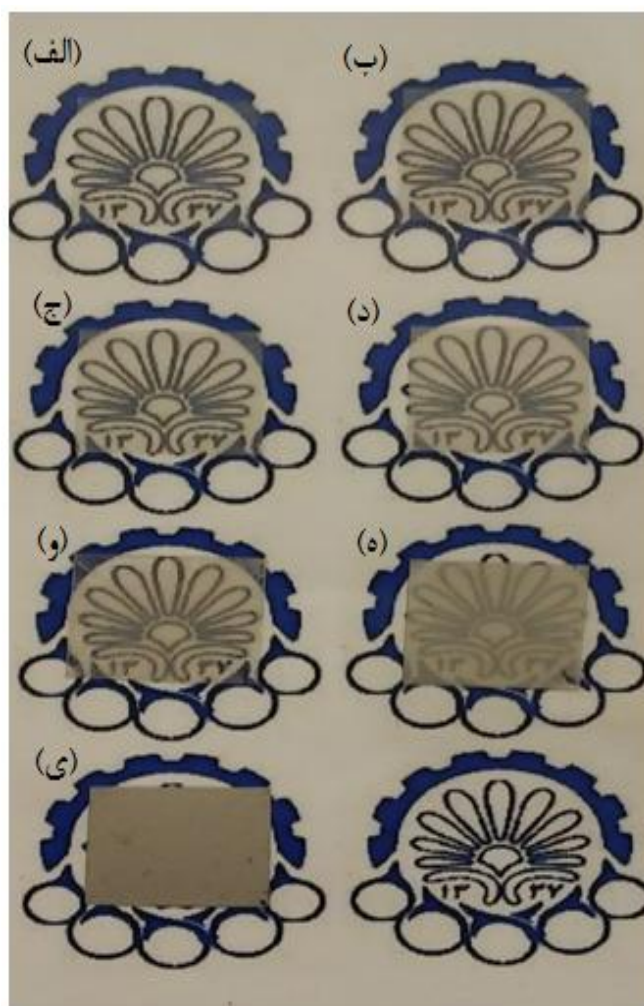
مقاومت سطحی (Ω/cm^2)	درصد عبور (%T)	حجم نمونه (μl)
-	۵۶/۶	۱۰۰
۱۲۴/۲	۳۴/۳۹	۲۰۰
۵۶/۳	۱۵/۲۱	۳۰۰
۲۸/۶	۹/۰۱	۴۰۰

شکل ۹ نمودار تغییرات درصد عبور نور و مقاومت سطحی الکترودها بر حسب حجم لایه نشانی شده از نمونه Ag-S-7.5 را نشان می‌دهد. با افزایش حجم محلول وارد شده بر روی سطح بستری، به دلیل قرارگرفتن دانسیته ی بالاتری از AgNW و افزایش تراکم بر روی سطح، درصد عبور نور کاهش یافته است. در مقابل، به دلیل افزایش اتصالات بیشتر AgNW برای انتقال الکترون، مقاومت سطحی نمونه کاهش چشمگیری را نشان می‌دهد.



شکل ۹- تغییرات شفافیت و مقاومت سطحی الکترودهای طراحی شده بر پایه ی نمونه ی Ag-S-7.5 بر حسب حجم نمونه ی لایه نشانی شده

در شکل ۱۰ تصویر دیجیتالی الکترودهای منعطف طراحی شده بر پایه نمونه ی Ag-S-3.5 که دارای ضخامت متفاوت از لایه نانوسیم نقره می‌باشند، نمایش داده شده است. همانطوریکه دیده می‌شود، این الکترودها به طور کلی دارای ظاهری شفاف تر نسبت به الکترودهای تهیه شده بر پایه ی نمونه ی Ag-S-7.5 هستند. برای این الکترودها حجم نمونه از ۱۰۰ تا ۲۰۰ µl به منظور افزایش ضخامت لایه ی الکترودی و بررسی تاثیر آن بر روی مقاومت سطحی و شفافیت الکترودها افزایش داده شد.



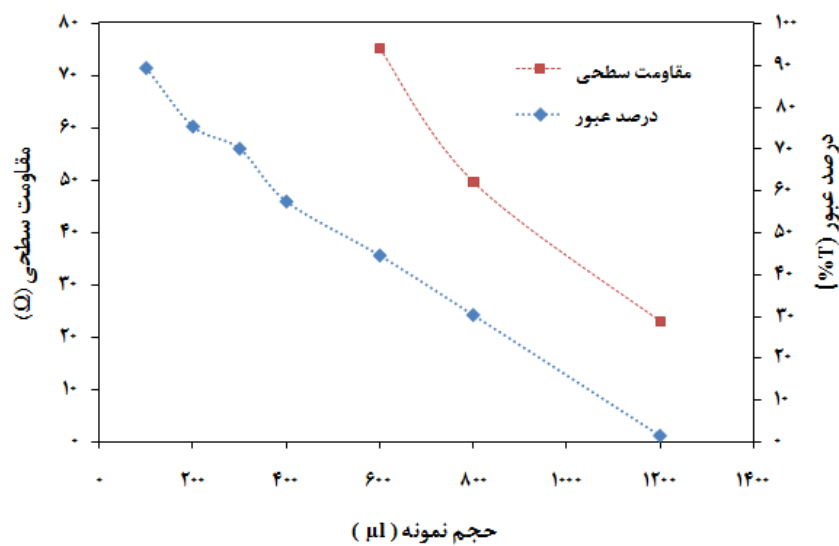
شکل ۱۰- تصویر دیجیتالی الکترودهای تهیه شده بر پایه ی Ag-S-3.5 با لایه نشانی حجم‌های (الف) ۱۰۰، (ب) ۲۰۰، (ج) ۳۰۰، (د) ۴۰۰، (و) ۶۰۰ (ه) ۸۰۰ و (ی) ۱۲۰۰ میکرولیتر

در جدول ۳، داده‌های مربوط به تغییرات مقاومت سطحی و درصد عبور نور برای حجم‌های مختلف از نمونه ی Ag-S-3.5 گزارش شده است. از آنجایی که تا حجم $400 \mu\text{l}$ ، دستگاه مقاومت سنج عددی را برای مقاومت سطحی الکترودها نشان نداد به همین دلیل حجم‌های بالاتری از محلول Ag-S-3.5 بر روی بستر PET لایه نشانی شدند. با افزایش حجم درصد عبور نور کاهش پیدا کرده و درمقابل مقاومت سطحی الکترودها به علت افزایش تراکم AgNWها بر روی سطح و افزایش اتصالات لازم بین سیم‌ها، کاهش پیدا کرد.

جدول ۳. مقادیر محاسبه شده درصد عبور و مقاومت سطحی الکترودهای تهیه شده بر پایه ی Ag-S-3.5

حجم نمونه (μl)	درصد عبور (%T)	مقاومت سطحی (Ω/cm ²)
۱۰۰	۸۹/۱۶
۲۰۰	۷۵/۲۲
۳۰۰	۶۹/۹۲
۴۰۰	۵۷/۳۴
۶۰۰	۴۴/۴۷	۷۵/۲
۸۰۰	۳۰/۲۹	۴۹/۶
۱۲۰۰	۱/۵۳	۲۲/۹

نمودار تغییرات درصد عبور نور و مقاومت سطحی الکترودها بر حسب حجم لایه نشانی شده از نمونه ی Ag-S-3.5 در شکل ۱۱ نمایش داده شده است. هرچند نمونه ی Ag-S-3.5 با حجم های ۸۰۰ و ۱۲۰۰ میکرولیتر مقاومت سطحی بسیار پایینی را نشان می دهند اما به دلیل تراکم بیشتر نانوسیم ها بر روی سطح بستر، درصد عبور نور بسیار کاهش پیدا کرده است. با توجه به اینکه الکترودها تهیه شده با حجم ۶۰۰ μl از نمونه دارای شفافیت ۴۴/۴۷٪ و مقاومت سطحی ۷۵/۲ Ω/cm² می باشد؛ می تواند بعنوان گزینه ی مطلوبی برای آند در ساختار سلول های خورشیدی در نظر گرفته شود.



شکل ۱۱- تغییرات شفافیت و مقاومت سطحی الکترودهای طراحی شده بر پایه ی نمونه ی Ag-S-3.5 بر حسب حجم نمونه ی لایه نشانی شده

همانطوریکه دیده شد، الکترودهای تهیه شده بر پایه‌ی نمونه‌ی Ag-S-3.5 با ضخامت برابر دارای شفافیت بیشتر و مقاومت سطحی کمتری نسبت به الکترودهای تهیه شده بر پایه‌ی نمونه‌ی Ag-S-7.5 بودند. این نتایج تاثیر ویژه‌ی مورفولوژی و نسبت ابعادی نانو سیم‌های نقره را بر خواص الکتریکی و نوری آنها نشان می‌دهد. در نمونه‌ی Ag-S-3.5، AgNWها با طول بیشتر و قطر کمتر، شفافیت بالاتری در غلظت برابر نشان دادند. به منظور طراحی الکترودهای شفاف به عنوان آند در سلول‌های خورشیدی پلیمری، مقدار مقاومت سطحی و درصد عبور نور باید بهینه گردد. بدین ترتیب بهترین الکترودهای طراحی شده می‌بایست دارای مقاومت سطحی کم تر و عبور دهی نور بالاتری نسبت به نور مرئی باشد. در بین الکترودهای طراحی شده از نمونه‌های Ag-S-3.5 و Ag-S-7.5، بهترین الکترودها به عنوان آند از نمونه‌ی Ag-S-3.5 با حجم $600 \mu\text{m}^3$ با $44/47\%$ درصد عبور و مقاومت سطحی $75/2 \Omega/\text{cm}^2$ می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

هدف از مقاله حاضر، سنتز نانوسیم‌های نقره برای کاربرد بعنوان الکترودها در سلول‌های خورشیدی پلیمری می‌باشد، بررسی پارامترهای سنتز با ویژگی‌های ساختاری و عملکردی، کنترل ضخامت نقره بر زیرلایه منعطف، ارتباط مستقیم ساختار نانوسیم‌های نقره با روش سنتز، تاثیر روش سنتز بر خواص نوری (شفافیت الکترودها ساخته شده) و الکتریکی (بررسی مقاومت و هدایت الکتریکی الکترودها طراحی شده)، از اهداف اصلی مقاله بوده است. در این مقاله، AgNWها به روش پلی آل در حضور دانه سدیم کلراید تهیه شدند. اثر حضور دانه‌ی سدیم کلراید به عنوان عامل کنترل کننده سینتیک واکنش در جهت تشکیل نانوسیم‌های نقره، توسط نتایج حاصل از طیف سنجی UV-Vis و تصاویر SEM تایید شد. سپس اثر کاهش نسبت PVP/AgNO_3 از $7/5$ به $3/5$ ، بر مورفولوژی و نسبت ابعاد AgNW بررسی گردید. در نمونه‌ی Ag-S-3.5 که در آن نسبت پلیمر به یون نقره کمتر می‌باشد؛ به علت برهم‌کنش بیشتر مولکول‌های PVP با وجوه (۱۰۰) نقره، نانوسیم‌های طولی‌تر با ضخامت کمتر حاصل شد. محلول اتانولی نانوسیم‌های سنتز شده‌ی نمونه‌های Ag-S-3.5 و Ag-S-7.5، به روش لایه نشانی چرخشی بر روی بستر منعطف PET لایه نشانی گردید و الکترودهایی با ضخامت متفاوت تهیه شد. با افزایش حجم محلول لایه نشانی شده و قرار گرفتن تعداد بیشتری از نانوسیم‌های نقره بر روی سطح، درصد عبور نور و مقاومت سطحی الکترودها حاصل کاهش می‌یابد. درصد عبور نور و مقاومت سطحی تمامی الکترودها با تغییر حجم محلول لایه نشانی شده بررسی گردید و مشخص شد که خواص نوری و الکتریکی AgNW به شدت وابسته به نسبت ابعادی آنها می‌باشد.

۵- تقدیر و تشکر

از همکاری آزمایشگاه‌های نانوشیمی و انرژی‌های نو در دانشگاه صنعتی امیرکبیر و همچنین از ستاد نانو به دلیل حمایت مالی این پروژه، تشکر و قدردانی می‌گردد.

۶-مراجع

- [1] N. D. Damgaard, C. Cruickshank, S. Foged, J. Thorsen, and F. C. Krebs, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **94** (2010) 1553–1571.
- [2] M Saeidi, A Mozaffari, S Rahimnejad, R Rahmanian, *J. Applied chemistry (ISC)*, **8** (28) (2013) 79-90.
- [3] F. C. Krebs, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **93** (2009) 394-412.
- [4] G. Li, R. Zhu, and Y. Yang, *Nat. Photonics.*, **6** (2012) 153-161.
- [5] YY. Choi, SJ. Kang, HK. Kim, WM. Choi, SI. Na, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **96** (2012) 281-285.
- [6] DS. Ginley, *Handbook of Transparent Conductors*, Springer, (2010).
- [7] Z. Chen, K. Yang, J. Wang, *Thin Solid Films*, **162** (1988) 305–313.
- [8] Y.S. Kim, Y.C. Park, S.G. Ansari, B.S. Lee, H.S. Shin, *Thin Solid Films*, **426** (2003) 124–131.
- [9] Y. Gao, G. Zhao, Z. Duan, Y. Ren, *Mat. Sci.-Poland*, **32** (1) (2014) 66-70.
- [10] Y. Han, D. Kim, J.S. Cho, S.K. Koh, Y.S. Song, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **65** (1-4) (2001) 211–218.
- [11] A.R. Madari., A. Kumar, F.N. Ishikawa, C. Zhou, *Nano Res.*, **3** (2010) 564–573.
- [12] M. Manceau, D. Angmo, M. Jorgensen, F.C. Krebs, *Org. Electronics*, **12** (4) (2011) 566-574.
- [13] H. Park, P.R. Brown, V. Bulovic, J. Kong, *Nano Lett.*, **12** (1) (2011) 133-140.
- [14] Y. Galagan, J.M. Rubingh, R. Andriessen, C-C. Fan, P.W.M. Blom, S.C. Veenstra, and J. M. Kroon, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **95** (5) (2011) 1339-1343.
- [15] D. Angmo, F. C. Krebs, *Appl. Poly. Sci.*, **129** (1) (2013) 1-14.
- [16] A. Gadisa, K. Tvingstedt, S. Admassie, L. Lindell, X. Crispin, M.R. Andersson, W.R. Salaneck, and O. Ingan, *Synth. Metals*, **156** (2006) 1102–1107.
- [17] Krebs Frederik C., Winther-Jensen B., *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **90** (2006) 123–132.
- [18] J.Snaith H., Kenrick H., Chiesa M., H.Friend R., *Polym.*, **46** (8) (2005) 2573-2578.
- [19] A.K. Geim, and K.S. Novoselov, *Nature Mat.*, **6** (2007) 183-191.
- [20] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J.M. Lgan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J.R. Reynolds, D.B. Tanner, A.F. Hebard, and A.G. Rinzler, *Science*, **305** (2004) 1273–1276.
- [21] C.F. Krebs, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **93** (9) (2009) 1636-1641.

- [22] K. Myung-Gyu, G.L. Jay, *Adv. Mat.*, **19** (2007) 1391–1396.
- [23] H.J. Lee, J.H. Hwang and K.B. Choi, *ACS Appl. Mat. Interf.*, **5** (21) (2013) 10397-10403.
- [24] A. Mityashin, D. Cheyns, B.P. Rand and P. Heremans, *Appl. Phys. Lett.*, **100** (5) (2012) 0533051-0533057.
- [25] Y. Wu, J. Xiang, C. Yang, W. Lu, and C.M. Lieber, *Nature*, **430** (2004) 704-704.
- [26] M. Park, Y. Sohn, W. G. Shin, J. Lee and S.H. Ko, *Ultrason. Sonochem.*, **22** (2015) 35-40.
- [27] J.I. Pascual, J. Mendez, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, N. Garcia, U. Landman, W.D. Luedtke, E.N. Bogachek and H.P. Cheng, *Science*, **267** (1995) 1793-1795.
- [28] A Daneshfar, R Sahrai, *J. Applied chemistry (ISC)*, **7** (23) (2012) 35-41.
- [29] J.Y. Lee, S.T. Connor, Y. Cui and P. Peumans, *Nano Lett.*, **8** (2008) 689–692.
- [30] L. Hu, H.S. Kim, J.Y. Lee, P. Peumans and Y. Cui, *ACS*, **4** (2010) 2955-2963.
- [31] G. Schider, J.R. Krenn, A. Hohenau, H. Ditlbacher, A. Leitner, R.F. Aussenegg, W.L. Schaich, I. Puscasu, B. Monacelli, and G. Boreman, *Phys. Rev. B*, **68** (2003) 155427.
- [32] S. Schafer, A. Petersen and TA. Wagner, *Phys. Rev. B*, **83** (16) (2011) 165311.
- [33] T. Kang, W. Choi, I. Yoon, H. Lee, M.K. Seo, Q.H. Park and B. Kim, *Nano Lett.* **12** (2012) 2331-2336.
- [34] G. Zhu, and D. Chen, *J Mater Sci: Mater Electron*, **23** (2012) 2035–2041.
- [35] Z. Yang, H. Qian, H. Chen and J. N. Anker, *J. Colloid Interf. Sci.*, **352** (2010) 285–291.
- [36] B. Wiley, Y. Sun and Y. Xia, *Langmuir*, **21** (18) (2005) 8077–8080.
- [37] F. Fievet, J.P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin and M. Figlarz, *Solid State Ionics*, **32** (1989) 198-205.
- [38] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim and S.E. Skrabalak, *Ange. Chemie Int. Ed.*, **48** (2009) 60-103.
- [39] C. Jia, P. Yang and A. Zhang, *Mat. Chem. Phys.*, **143**(2) (2014) 794-800.
- [38] M.R. Johan, N.A.K. Aznan, S.T. Yee, I.H. Ho, S.W. Ooi, N.D. Singho and F. Aplop, *J. of Nanomat.*, **7** (2014).
- [40] H. S. Lee, Y. W. Kim, J. E. Kim, S. W. Yoon, T. Y. Kim, J. S. Nohe, K. S. Suh, *Acta Mat.*, **83** (2015) 84–90.
- [41] Y. Sun and Y. Xia, *Adv. Mat.*, **14** (2002) 833-837.
- [42] D. Chen, X. Qiao, X. Qui, J. Chen, R. Jiang., *J. Mat. Sci.: Mat. Electronics*, **22** (1) (2011) 6-13.
- [43] K. E. Korte, S. E. Skrabalak and Y. Xia, *J. Mat. Chem.*, **18** (2008) 437-441.
- [44] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks and Y. Xia, *Nano Lett.*, **3** (2003) 955-960.
- [45] <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinylpyrrolidone>.
- [46] Y. Zhang and Y. J. Lu, *Cryst. Growth Design*, **8** (7) (2008) 2101-2107.

- [47] W. A. Al-Saidi, H. Feng and K. A. Fichthorn, *Nano Lett*, **12** (2012) 997–1001.
- [48] Y. Sun, B. Gates, B. Mayers and Y. Xia, *Nano Lett.*, **2** (2002) 165-168.
- [49] C. Chen, L. Wang, G. Jiang, J. Zhou, X. Chen, H. Yu and Q. Yang, *Nanotech.*, **17** (2006) 3933-3938.
- [50] B. Wiley, T. Herricks, Y. G. Sun and Y. N. Xia, *Nano Lett.*, **4** (2004) 1733-1739.
- [51] S. Coskun, B. Aksoy, and H. E. Unalan, *Cryst. Growth*, **11** (2011) 4963-4969.
- [52] C. Tang, W. Sun, J. Lu and W. Yan, *J. Colloid Interf. Sci.*, **416** (2014) 86-94.
- [53] B. Wiley, Y. Sun and Y. Xia, *Acc. Chem. Res*, **40** (2007) 1067–1076.
- [54] S. Chang, K. Chen, Q. Hua, Y. Ma and W. Huang, *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 79–86.
- [55] B. Wiley, T. Herricks, Y. Sun and Y. Xia, *Nano Lett.*, **4** (9) (2004) 1733–1739.
- [56] J. J. Zhu, C. X. Kan, J. G. Wan, M. Han, G. H. Wang, *J. Nanomat.*, 982547 (2011) 1-7.
- [57] P. W. Voorhees, *J. Stat. Phys.*, **38** (1) (1985) 231-252.