



Metody wytwarzania oraz zastosowanie nanodrutów srebra

J. Sitek^a, B. Nieradka-Buczek^b, L.A. Dobrzański^b

^a Student/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: jakub.w.sitek@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
email: barbara.nieradka@polsl.pl, email: leszek.dobrzanski@polsl.pl

Streszczenie: Artykuł przedstawia zagadnienia dotyczące nanodrutów srebra. Przedstawiono metody wytwarzania nanodrutów srebra, wśród których można wyróżnić metody z wykorzystaniem porowatych matryc, metodę solwotermalną, metodę syntezy z alkoholi polihydroksylowych, metodę osadzania na waflu krzemowym oraz metodę samoorganizacji. Wymieniono własności oraz wynikające z nich zastosowania nanodrutów srebra.

Abstract: The article presents information about silver nanowires. The methods for preparing the silver nanowires are shown, among which methods using a porous matrix, the solvothermal method, the synthesis from polyols, the method of depositing on a silicon wafer and the method of self-organization. This paper presents properties of silver nanowires and their possible applications.

Słowa kluczowe: nanomateriały, nanodruły srebra, metody wytwarzania nanodrutów srebra, warstwy przewodzące, plazmony, SERS

1. WSTĘP

Nanodruły srebra stały się obiektem zainteresowań z powodu ich olbrzymiego potencjału w miniaturyzacji urządzeń elektronicznych. Te nanostruktury są obiecującym materiałem na złącza przyszłych nanourządzeń. Co więcej, srebro posiada największe, wśród metali, przewodnictwo elektryczne. Nanodruły srebra posiadają także niespotykane własności optyczne oraz fizyczne, wśród których można wyróżnić podwójne pasmo powierzchniowego rezonansu plazmonowego, wysoką aktywność w powierzchniowo wzmocnionej fluorescencji (SEF, ang. surface enhanced fluorescence) oraz powierzchniowo wzmocnionym efekcie Ramana (SERS, ang. surface enhanced Raman scattering). W przyszłości nanodruły srebra

mogą także znaleźć zastosowanie w sensorach chemicznych i biochemicznych ze względu na możliwość wykrywania za ich pomocą nawet pojedynczych cząstek [1,2].

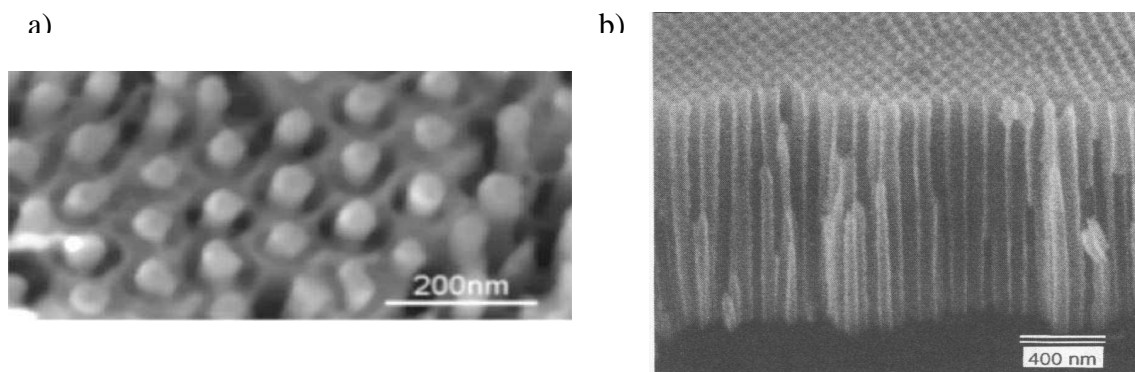
Stosunkowo wysoka długość nanodrutów zwiększa prawdopodobieństwo, że, ułożone losowo, będą się stykać, co pozwala na ich stosowanie jako wypełniaczy do polimerów przewodzących ciepło oraz prąd elektryczny. Zawiesiny nanodrutów mogą być rozpylane na powierzchni jako powłoki blokujące promieniowanie elektromagnetyczne. Ponadto badania nad nanodrutami pozwoliły na zrozumienie w znacznym stopniu mechanizmów rządzących transportem elektronów, fotonów, fononów oraz plazmonów [1,3].

2. METODY WYTWARZANIA NANODRUTÓW

Istnieje wiele metod wytwarzania nanodrutów srebra. Wśród nich można wymienić wytwarzanie z zastosowaniem porowatych matryc metodami elektroosadzania [4,5] oraz syntezy chemicznej na gorąco [6], ponadto metodę solwotermalną [1,7], syntezę z alkoholi polihydroksylowych [8], metodę osadzania na waflu krzemowym [9] oraz metodę samoorganizacji [10].

Można wskazać dwie główne metody wytwarzania nanodrutów srebra na porowatych matrycach, do których zalicza się metodę elektroosadzania oraz metodę chemicznego osadzania na gorąco. Najbardziej rozpowszechniona jest metoda elektroosadzania w porowatych matrycach. Metoda ta jest stosunkowo tania i pozwala na uzyskiwanie nanodrutów o średnicach od kilkudziesięciu do kilkuset nanometrów [4]. Jako matrycę bardzo często stosuje się porowate matryce z anodyzowanego tlenku aluminium (AAO, z ang. anodic alumina oxide; AAM, z ang. anodic alumina membrane), oprócz tego wykorzystuje się także krzemianowe materiały mezoporowe oraz membrany poliwęglanowe. Można również stosować membrany poliestrowe [11] oraz nanokanałowe matryce szklane [12], które można wykorzystywać do wytwarzania nanodrutów, lecz jak dotąd nie udało się tymi metodami uzyskać nanodrutów srebra [12,13].

Proces wytwarzania nanodrutów metodą elektrochemicznego osadzania w porowatych matrycach nie jest skomplikowany. Istotą procesu jest wytrącanie się cząstek metalu z roztworu w porach membrany pod wpływem przyłożonego prądu elektrycznego. Do tego najczęściej stosuje się azotan srebra oraz kwas borowy. Na Rys. 1 widoczny są nanodrutu osadzone w AAM oraz przekrój przez AAM [13,14].



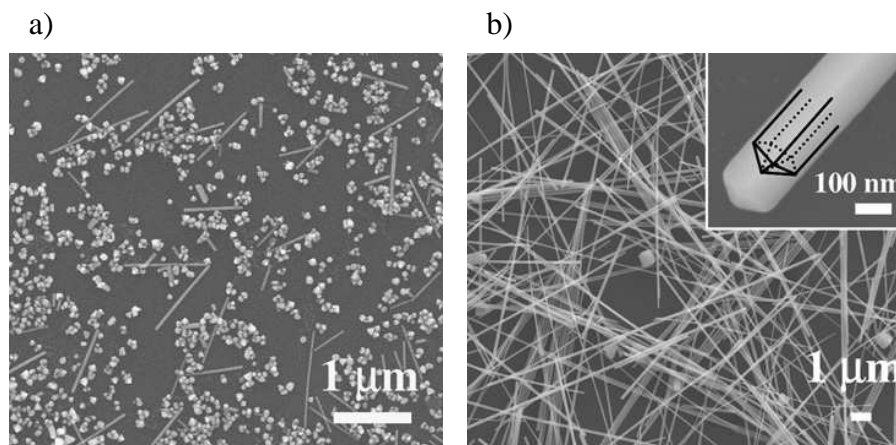
Rysunek 1. a) Nanodrutu osadzone w AAM oraz b) przekrój przez matrycę wykonaną z anodyzowanego tlenku aluminium [13,14]

Figure 1. a) Nanowires embedded in the AAM, and b) a cross section through a matrix made of anodized aluminum oxide [13,14]

Nanodrutu srebra można także otrzymywać metodą chemicznej syntezy na gorąco, a ich średnica jest zależna od użytej matrycy. W przypadku tej metody najczęściej jest to matryca poliwęglanowa (PCTE, z ang. polycarbonate track-etched membranes), którą wytwarza się poprzez bombardowanie polimeru ciężkimi jonami. Komercyjnie dostępne matryce mają pory o średnicy 10, 15, 30 oraz 100 nm. Największą wadą PCTE jest ich hydrofobowość i w procesie fabrykacji konieczne jest dodawanie surfaktantu, którym w tej metodzie jest PVP [6].

Jedną z metod pozwalających na łatwe uzyskiwanie nanodrutów srebra jest metoda solwotermalna. Ta metoda jest jedną z efektywnych oraz przystępnych metod otrzymywania nanostruktur. Zaletami syntezy solwotermalnej jest łatwość w regulacji parametrów procesu, wpływających na jakość otrzymywanych nanostruktur oraz stosunkowo duża ilość wytwarzanych materiałów [1] **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**

Metoda solwotermalna polega na rozpuszczeniu azotanu(V) srebra w glikolu etylenowym, a następnie rozpuszczeniu poliwinylpirolidonu (PVP) oraz chlorku sodu w glikolu etylenowym przy jednoczesnym mieszaniu z prędkością 600 obr./min w temp. 120°C. Roztwór chlorku sodu oraz PVP jest dodawany za pomocą pipety do roztworu azotanu(V) srebra przy jednoczesnym intensywnym mieszaniu. Otrzymany w ten sposób roztwór jest przenoszony do autoklawu, gdzie jest wygrzewany w 160°C, by następnie zostać ostudzony na powietrzu do temperatury pokojowej. Otrzymywane w ten sposób nanodrutu są jednorodne, o średnicy wynoszącej 50 nm oraz długości sięgającej 4 μm. Mechanizm ich wzrostu jest bardzo podobny do mechanizmu wzrostu w syntezie z alkoholi polihydroksylowych, a polegającej na redukcji jonów srebra przez glikol etylenowy. Nanodrutu srebra otrzymane metodą solwotermalną znajdują się na Rys. 2. W zależności od długości czasu reakcji otrzymuje się różne struktury [7].

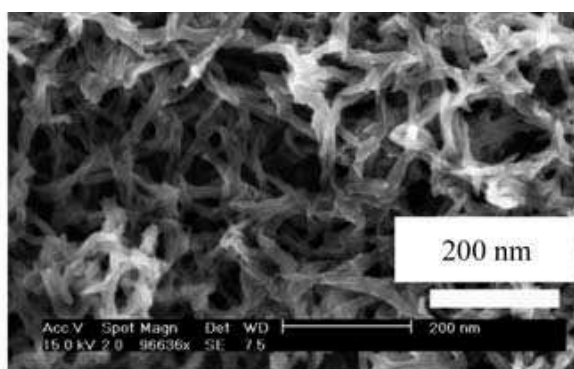


Rysunek 2. Nanostruktury srebra otrzymane przy a) 60 min reakcji oraz b) 80 min reakcji [7]
Figure 2. Nanostructures of silver obtained by a) 60 min reaction, and b) 80 min reaction [7]

Metoda syntezy z alkoholi polihydroksylowych jest bardzo podobna do syntezy solwotermalnej. Najważniejszą różnicą pomiędzy tymi metodami jest zastosowanie autoklawu w metodzie solwotermalnej, natomiast w przypadku syntezy z alkoholi polihydroksylowych proces wzrostu zachodzi pod ciśnieniem atmosferycznym. Czas trwania

tej metody jest dłuższy i wynosi kilkadziesiąt godzin, przy kilkudziesięciu minutach-kilkunastu godzinach dla syntezy solwotermalnej [7,8].

Istnieje także metoda pozwalająca na otrzymanie nanodrutów srebra bezpośrednio na waflu krzemowym. Aby otrzymać AgNW, wytwarza się roztwór azotanu(V) srebra w glikolu etylenowym. Stężenie azotanu wynosi 3 mM. Następnie zanurza się wafel krzemowy p-Si o orientacji (100) w tak otrzymanym roztworze. Synteza nanodrutów srebra jest zakończona, gdy kolor krzemu zmieni się na złoty, co dzieje się po ok. 72 h. Otrzymane w ten sposób nanodrutki mają średnicę 20 nm. Na Rys. 3 znajdują się obraz nanodrutów srebra otrzymanych metodą osadzania na waflu krzemowym [9].



Rysunek 3. Nanodrutki srebra osadzone na waflu krzemowym [9]

Figure 3. The silver nanowires deposited on a silicon wafer [9]

Inną metodą pozwalającą otrzymać nanodrutki jest metoda samoorganizacji. Zauważono, że posiadające podobne rozmiary, nierozpuszczalne nanokryształy srebra mogą tworzyć heksagonalne gęsto upakowane struktury (HCP, z ang. hexagonal close-packed array) pod wpływem odparowania rozpuszczalnika. Oprócz tego możliwe jest także wytworzenie nanodrutów, których średnica wynosi 7 nm oraz o długości do 200 nm, oddzielonych od siebie przestrzeniami o szerokości 2 nm [10]9.

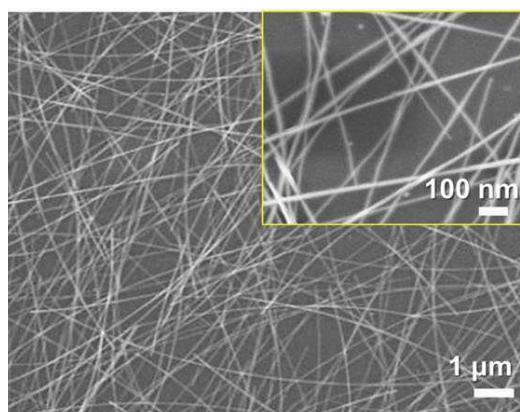
3. ZASTOSOWANIE ORAZ WŁASNOŚCI NANODRUTÓW SREBRA

Nanodrutki srebra ze względu na swoje wyjątkowe własności są obiektem szeroko zakrojonych badań. Wśród nich można wyróżnić doświadczenia mające na celu udoskonalenie metod ich wytwarzania, jak i prowadzące do znalezienia dla nich odpowiednich zastosowań. Obecnie AgNW można spotkać w prototypowych wyświetlaczach OLED [15,16], w rezonatorach pierścieniowych [17] czy jako podłoża w powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana [18].

Obecnie jako przewodzące przezroczyste warstwy stosuje się warstwy wykonane z tlenku cynowo-indowego (ITO, z ang. indium tin oxide). Światowe zasoby indu są jednak bardzo ograniczone, dlatego poszukuje się nowych materiałów, mogących zastąpić ITO. Wśród materiałów, które mogą zastąpić tlenek cynowo-indowy, są wyróżniane przewodzące polimery, nanorurki węglowe, grafen, poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyfen):poli(styrenosul-

fonian) (PEDOT:PSS), siatki metalowe oraz sieci losowo ułożonych nanodrutów. Sieci złożone z nanodrutów srebra wykazują bardzo zbliżone parametry do warstw wykonanych z ITO i poprzez to są wskazywane jako te, które mogą ten materiał zastąpić [15].

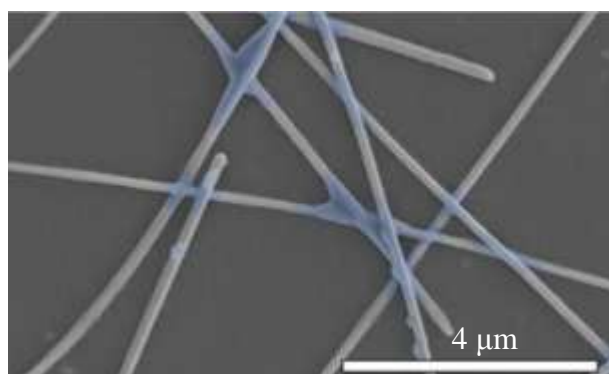
Istnieją jednak dwa główne przeciwwskazania stosowania sieci z nanodrutów srebra jako warstw przewodzących. Są nimi bardzo duża chropowatość warstw oraz znaczne prawdopodobieństwo oderwania ich siłami adhezji tudzież tarcia. Te wady mogą zostać zniwelowane poprzez stworzenie kompozytu, składającego się z polimeru oraz zanurzonych w nim nanodrutów srebra. Na Rys. 4 znajduje się obraz SEM nanodrutów srebra zanurzonych w PEDOT:PSS [15].



Rysunek 4. Nanodrutury srebra zanurzone w PEDOT:PSS [19]

Figure 4. Silver nanowires immersed in a PEDOT: PSS [19]

Oprócz wytwarzania kompozytów, w których nanodrutury srebra są zanurzone w osnowie, można także wytwarzać cienkie warstwy przewodzące w inny sposób. Aby uzyskać wytrzymałą i elastyczną warstwę, polimer można wykorzystać jako spoiwo, łączące losowo rozmieszczone nanodrutury srebra, co jest przedstawione na Rys. 5 [16].

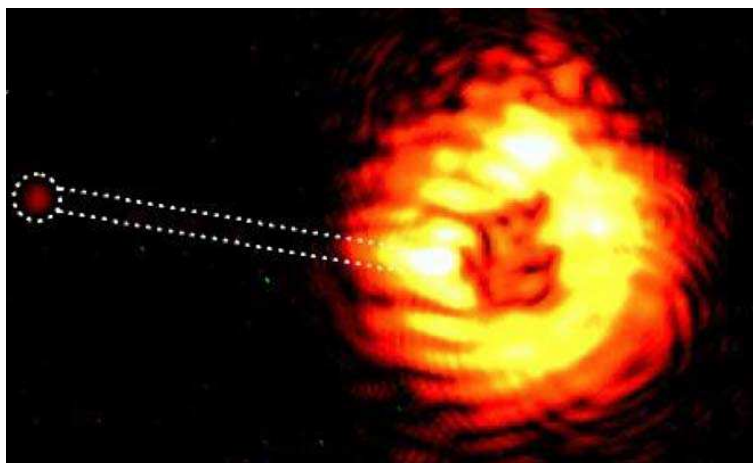


Rysunek 5. Nanodrutury srebra połączone polimerem [16]

Figure 5. The silver nanowires combined of polymer [16]

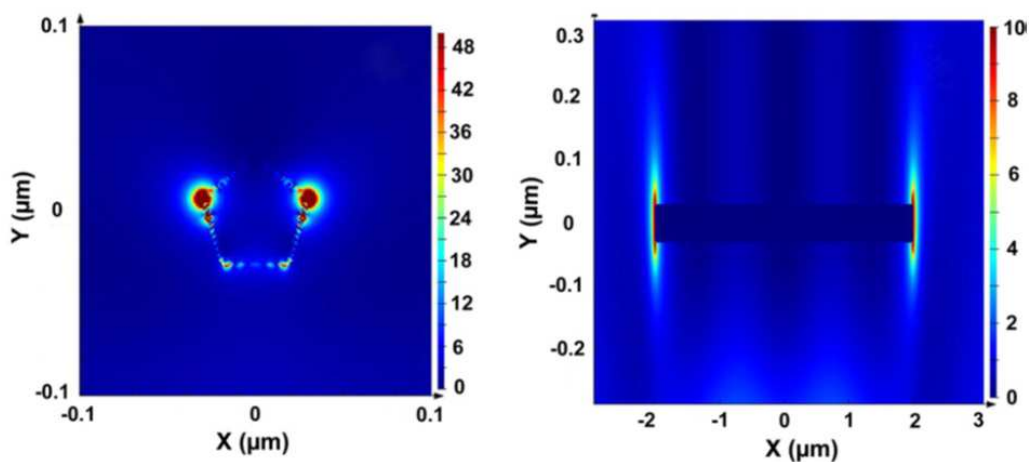
Plazmony są oscylacjami gęstości elektronów swobodnych w metalach. Wśród nich istotną rolę w technice odgrywają plazmony powierzchniowe, które pojawiają się na granicy dwóch powierzchni. Mogą one oddziaływać z fotonami, tworząc polarytony plazmonów powierzchniowych (SPP, z ang. *surface-plasmon polariton*), które są rozprzestrzeniającą się na granicy metalu oraz dielektryka oscylacją fotonów oraz elektronów. Fala ta posiada wyjątkową cechę pozwalającą na kondensację promieniowania elektromagnetycznego znaczenie poniżej długości jej fali. Plazmony są widoczne na Rys. 6 [17,20].

To skłoniło świat nauki do podjęcia badań mających na celu wykorzystanie tej cechy. Przeprowadzono eksperymenty skutkujące powstaniem plazmonowych elementów oraz obwodów elektronicznych, wśród których szczególne miejsce zajmują rezonatory plazmonowe. Aby wytworzyć rezonatory pierścieniowe, wykorzystuje się nanostruktury takie jak nanodrut srebrowy. Działanie takiego rezonatora polega na wyłapywaniu i ulotnym wprowadzaniu przez przewód fotoniczny fali świetlnej do przewodu plazmonicznego, w celu wytworzenia rozchodzącej się SPP, która krąży w pętli, wykonanej z nanodrutu srebra. Symulacja natężenia pola elektrycznego w nanodrucie srebra jest widoczna na Rys. 7. Krążenie zachodzi jedynie dla pewnych długości zakładek AgNW. Przykładowy rezonator jest widoczny na Rys. 8 [1,17].

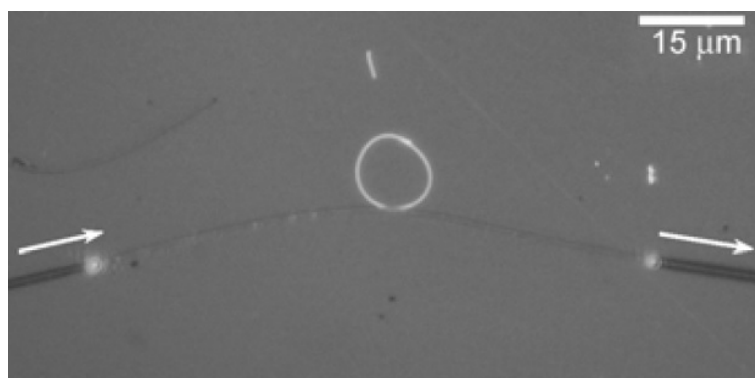


Rysunek 6. Wzbudzone plazmony w nanodrucie (z lewej) za pomocą światła lasera (z prawej); linią przerywaną zaznaczony jest nanodrut srebra [20]

Figure 6. Piquette plasmons in the nanowire (left) by using laser light (right); the dashed line is marked a silver nanowire [20]



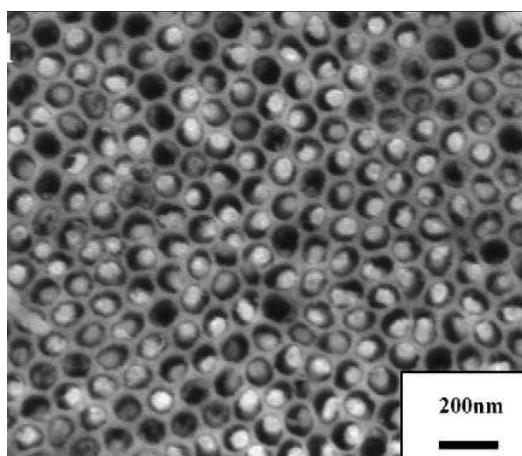
Rysunek 7. Symulacja rozkładu pól elektrycznych w pojedynczym nanodrucie srebra [1]
 Figure 7. The simulation of electric field distributions in the single silver nanowire [1]



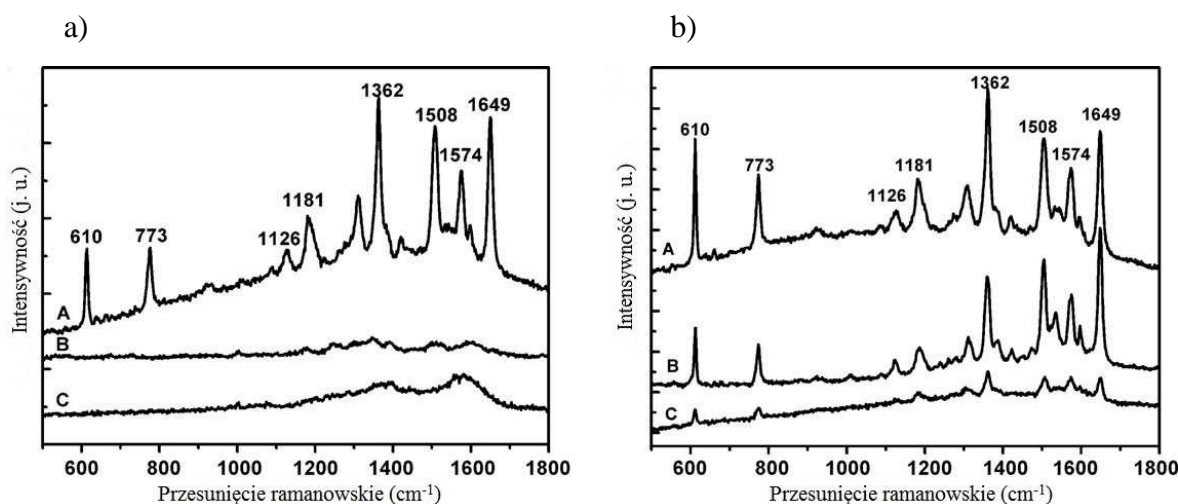
Rysunek 8. Rezonator pierścieniowy, wykonany z nanodrutu ZnO (ciemna linia) oraz nanodrutu Ag (jasna pętla) [17]
 Figure 8. Annular resonator, made of ZnO nanowire (dark line) and Ag nanowire (light loop) [17]

Ze względu na swoje własności nanodruty Ag znalazły zastosowanie w powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana jako podłoża. Powierzchniowo wzmocniona spektroskopia Ramana różni się tym od klasycznej spektroskopii ramanowskiej (RS, z ang. Raman spectroscopy), że jest ona nakierowana przede wszystkim na drgania pochodzące z powierzchni badanych próbek oraz ponadto jest zdecydowanie bardziej czuła. Czułość SERS jest, w zależności od mechanizmu oraz charakteru próbki, od 10^4 do nawet 10^{14} większa w porównaniu do RS [21].

Obecnie jako podłoża w SERS stosuje się schropowane podłoża srebrne. Jednakże od lat 90. zauważa się zwiększone zainteresowanie nanomateriałami w zastosowaniach spektroskopii ramanowskiej, szczególnie w dziedzinie bardzo czułej detekcji cząstek z uwagi na to, że nanostruktury wykazują ekstremalnie wysoki powierzchniowo wzmocniony efekt Ramana [18].



Rysunek 9. Nanodrutu srebra osadzone w AAM, używane jako podłoże w SERS [18]
 Figure 9. The silver nanowires embedded in AAM, used as a substrate in SERS [18]



Rysunek 10. Widmo Ramanowskie R6G przy użyciu: a) klasycznej chropowatej elektrody srebrnej oraz b) elektrody zbudowanej z nanodrutów srebra. A, B oraz C odnosi się odpowiednio do stężeń 10^{-6} , 10^{-9} oraz 10^{-12} M rodaminu 6G [18]

Figure 10. Raman spectrum R6G using: a) a classic roughened silver electrode, and b) electrodes constructed with silver nanowires. A, B and C refer respectively to concentrations of 10^{-6} , 10^{-9} and 10^{-12} M rhodamine 6G [18]

4. PODSUMOWANIE

Nanodrutu srebra są obecnie stosowane w wielu dziedzinach techniki, a liczba tych zastosowań rośnie praktycznie z dnia na dzień. Omawiane nanostruktury, ze względu na swoje nowatorskie własności, będą powszechnie stosowane, a także będą wypierać wcześniej stosowane materiały, jak np. ITO w wyświetlaczach. Nanodrutu znajdują zastosowanie także w NEMS (nanosystemy, z ang. nano electro mechanical systems), dzięki ich potencjałowi

w zmniejszaniu obecnie używanych elementów elektrotechnicznych, takich jak rezonatory pierścieniowe. Co więcej, obecnie stosuje się nanodrut Ag w charakteryzacji materiałów za pomocą powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana. Dzięki nim możliwe jest osiągnięcie znacznie większej czułości niż w przypadku konwencjonalnych podłoży.

PODZIĘKOWANIA

Prace badawcze realizowane są w ramach projektu zatytułowanego: „Ustalenie istoty wpływu jednowymiarowych materiałów nanostrukturalnych na strukturę i własności nowo opracowanych funkcjonalnych materiałów nanokompozytowych i nanoporowatych” finansowany przez Narodowe Centrum Nauki w ramach konkursu "OPUS" kierowanego przez prof. L.A. Dobrzańskiego. Projekt otrzymał dofinansowanie w ramach decyzji DEC - 2012/07/B/ST8/0407.

Barbara Nieradka-Buczek jest stypendystką projektu „DoktoRIS - Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska” Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

LITERATURA

1. Q.N. Luu, J.M. Doorn, M.T. Berry, C. Jiang, C. Lin, P.S. May, Preparation and optical properties of silver nanowires and silver-nanowire thin films, *Journal of Solloid and Interface Science* 356, 151-158, 2011
2. C.J. Murphy, A.M. Gole, J.W. Stone, P.M. Sisco, A.M. Alkilany, E.C. Goldsmith, S.C. Baxter, Gold Nanoparticles in Biology: Beyond Toxicity to Cellular Imaging, *Accounts of Chemical Research* 41, 1721-1730, 2008
3. J. Chen, B.J. Wiley, Y. Xia, One-Dimensional Nanostructure of Metals: Large-Scale Synthesis and Some Potential Applications, *Langmuir* 23 (2007), 4120-4129
4. A. Brzózka, Elektrochemiczna metoda otrzymywania nanodrutów w matrycach Al_2O_3 oraz ich zastosowanie, Rozprawa doktorska, AGH, 2013
5. P.V. Adhyapak, P. Karandikar, K. Vijayamohanan, A.A. Athawale, A.J. Chandwadkar, Synthesis of silver nanowires inside mesoporous MCM-41 host, *Materials Letters* 58, 1168-1171, 2004
6. M.A. Kostowskyj, R.J. Gilliam, D.W. Kirk, S.J. Thorpe, Silver nanowire catalysts for alkaline fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 22, 5773-5778, 2008
7. W.C. Zhang, X.L. Wu, H.T. Chen, Y.J. Gao, J. Zhu, G.S. Huang, P.L. Chu, Self-organized formation of silver nanowires, nanocubes and bipyramids via a solvothermal method, *Acta Materialia* 65, 2508-2513, 2008
8. B. Wiley, Y. Sun, J. Chen, H. Cang, Z.-Y. Li, X. Li, Y. Xia, Shape-Controlled Synthesis of Silver and Gold Nanostructures, *MRS Bulletin* 5 (30), 356-361, 2005
9. X. Tao, L. Lu, M. Shao, X. Huang, Silver Nanowire Film: Green Synthesis and Its Surface Enhanced Raman Scattering, *Chinese Journal of Chemistry* 27, 891-894, 2009
10. B.A. Korgel, D. Fitzmaurice, Self-Assembly of Silver Nanocrystals into Two-Dimensional Nanowire Arrays, *Advanced Materials* 10, 661-665, 1998

10. F. Nasirpouri, P. Southern, M. Ghorbani, A. Irajizad, W. Schwarzacher, GMR in multilayered nanowires electrodeposited in track-etched polyester and polycarbonate membranes, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308, 35-39, 2007
11. R.J. Tonucci, B.L. Justus, A.J. Campillo, C.E. Ford, Nanochannel Array Glass, *Science* 258, 783-785, 1992
12. A.J. Yin, J. Li, W. Jian, A.J. Bennett, J.M. Xu, Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition, *Applied Physics Letters* 79 (7), 1039-1041, 2001
13. H. Masuda, K. Fukuda, Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina, *Science* 268, 1466-1468, 1995
14. X.-Y. Zeng, Q.-K. Zhang, R.-M. Yu, C.-Z. Lu, A New Transparent Conductor: Silver Nanowire Film Buried at the Surface of a Transparent Polymer, *Advanced Materials* 22, 4484-4488, 2010
15. J. Lee, P. Lee, H.B. Lee, S. Hong, I. Lee, J. Yeo, S.S. Lee, T.-S. Kim, D. Lee, S.H. Ko, Room-Temperature Nanosoldering of a Very Long Metal Nanowire Network by Conducting-Polymer-Assisted Joining for a Flexible Touch-Panel Application, *Advanced Functional Materials* 23, 4171-4176, 2013
16. X. Guo, X.-N. Zhang, L.-M. Tong, Silver nanowire ring resonator, *Chinese Science Bulletin* 55, 2649-2651, 2010
17. W. Xu, L. Zhang, J. Zhang, X. Hu, L. Sun, A comparison of surface enhanced Raman scattering property between silver electrodes and periodical silver nanowire arrays, *Applied Surface Science* 255, 6612-6614, 2009
18. M. Song, D.S. You, K. Lim, S. Park, S. Jung, C.S. Kim, D.-H. Kim, D.-G. Kim, J.-K. Kim, J. Park, Y.-C. Kang, J. Heo, S.-H. Jin, J.H. Park, J.-W. Kang, Highly Efficient and Bendable Organic Solar Cells with Solution-Processed Silver Nanowire Electrodes, *Advanced Functional Materials*, 2013
19. G.-P. Guo, R. Yang, X.-F. Ren, L.-L. Wang, H.-Y. Shi, B. Hu, S.-H. Yu, G.-C. Guo, Excitation of surface plasmons in a single silver nanowire using high-order-mode light, *Physica E* 42, 2010
20. Ch.J. Hicks, *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, Michigan State University, Faculty of Chemistry, 2001