نشریه علوم و مهندسی سطح

انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران

# بررسی اثر هم‌افزایی هگزادسیل‌آمین و اکتادسیل‌آمین بر سنتز، خالص‌سازی و عملکرد الکترواپتیکی نانوسیم‌های مس

علی برهانی[1]، اکبراسحاقی*[2,1]، غلامحسین برهانی[1]، علیرضا نصر اصفهانی[1]

۱. دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، دانشکده مهندسی مواد

۲. دانشگاه شمال، دانشکده مهندسی مکانیک

**واژگان کلیدی:**
نانوسیم مس
سنتز هیدروترمال
خالص‌سازی
عملکرد الکترواپتیکی

تاریخ دریافت:
١٤٠٥/٠٣/٢٩
تاریخ بازنگری:
١٤٠٥/٠٤/٢٧
تاریخ پذیرش:
١٤٠٥/٠٥/٠٥

**چکیده**

**در این پژوهش، نانوسیم‌های مس با نسبت طول به قطر بالا از طریق احیای کلرید مس توسط گلوکز و در حضور مخلوط دو آمین هگزادسیل‌آمین (HDA) و اکتادسیل‌آمین (ODA) به روش هیدروترمال سنتز شدند. اثر نسبت‌های مختلف (HDA/ODA از HDA خالص تا ODA خالص) بر مورفولوژی، قطر و طول نانوسیم‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) بررسی گردید. نتایج نشان داد که غلظت HDA برابر ۱۱ و غلظت ODA برابر ۶ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر منجر به تولید نانوسیم‌هایی با قطر متوسط ۶۳ نانومتر، طول ۲۹ میکرومتر و نسبت طول به قطر ۴۶۰ می‌شود. همچنین، یک روش خالص‌سازی مبتنی بر استخراج مایع-مایع با کلروفرم توسعه داده شد که با بهره‌گیری از قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی، نانوسیم‌های آب‌گریز را به‌طور گزینشی از نانوذرات آبدوست جدا می‌کند. ارزیابی عملکرد الکترواپتیکی لایه‌های اسپری‌شده نشان داد که نانوسیم‌های بهینه (CuNW4) با بالاترین نسبت طول به قطر، در چگالی سطحی بسیار پایین ۱/۶۳ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع به مقاومت سطحی ۲۸ اهم بر مربع و عبور نوری ۹۲/۸٪ دست می‌یابند.**

DOI: https://doi.org/10.22034/issst.2026.2092103.1674

## Investigation of the synergistic effect of hexadecylamine and octadecylamine on the synthesis, purification, and electro-optical performance of copper nanowires

**Abstract**

In this study, copper nanowires with a high length-to-diameter ratio were synthesized via a hydrothermal method by reducing copper chloride with glucose in the presence of a mixture of two amines, hexadecylamine (HDA) and octadecylamine (ODA). The effects of various HDA/ODA ratios (ranging from pure HDA to pure ODA) on the morphology, diameter, and length of the nanowires were investigated using field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray diffraction (XRD), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results showed that a concentration of 11 mg/mL of HDA and 6 mg/mL of ODA led to the formation of nanowires with an average diameter of 63 nm, a length of 29 μm, and an aspect ratio of 460. Furthermore, a purification method based on liquid–liquid extraction with chloroform was developed, which selectively separates hydrophobic nanowires from hydrophilic nanoparticles by exploiting their hydrogen bonding capability. Evaluation of the electro-optical performance of spray-coated films revealed that the optimized nanowires (CuNW4), possessing the highest aspect ratio, achieved a sheet resistance of 28 Ω/sq and an optical transmittance of 92.8% at a very low areal density of 1.63 mg/cm².

***Keywords:*** Copper nanowire, Hydrothermal synthesis, Purification, Electro-optical performance

* *Corresponding author E-mail: Eshaghi.akbar@gmail.com*

## ١- مقدمه

نانوسیم‌های مس (CuNWs) به دلیل دارا بودن رسانایی الکتریکی بالا (در حد $5/96 \times 10^7$ S/m)، فراوانی و قیمت پایین‌تر نسبت به فلزات نجیبی مانند نقره و طلا، به‌عنوان گزینه‌ای ایده‌آل برای کاربردهای متنوعی از جمله الکترودهای شفاف انعطاف‌پذیر، حسگرها، محافظ‌های الکترومغناطیس، پوشش‌های رسانای شفاف و سلول‌های خورشیدی مطرح هستند [٤-١]. با این حال، دو چالش اساسی در مسیر استفاده گسترده از این نانوساختارها وجود دارد: نخست، سنتز نانوسیم‌هایی با نسبت طول به قطر بالا که برای تشکیل شبکه‌های رسانای پیوسته با حداقل چگالی سطحی و در نتیجه حفظ شفافیت ضروری است [٥]، و دوم، خالص‌سازی مؤثر محصول سنتز از نانوذرات جانبی که معمولاً به‌عنوان محصول فرعی فرآیند احیا تشکیل می‌شوند [٦]. در سال‌های اخیر، روش‌های متنوعی برای سنتز نانوسیم‌های مس گزارش شده است که از میان آن‌ها، سنتز هیدروترمال با استفاده از آمین‌های چرب به‌عنوان عوامل پوشش‌دهنده به دلیل کنترل‌پذیری بالا، سادگی نسبی و قابلیت تولید در مقیاس بالا، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [٩-٧]. در این روش، آمین‌ها نقشی دوگانه ایفا می‌کنند: از یک سو با هم‌آرایش کردن یون‌های $Cu^{2+}$، پتانسیل احیا را تنظیم کرده و از هسته‌زایی انفجاری جلوگیری می‌نمایند [١٠]، و از سوی دیگر با جذب انتخابی بر سطوح بلوری خاص، رشد ناهمسانگرد را هدایت می‌کنند [١١]. مطالعات پیشین نشان داده‌اند که هگزادسیل‌آمین (HDA) با زنجیره ١٦ کربنی تمایل به جذب بر سطوح {١٠٠} و مهار رشد عرضی دارد [١٢]، در حالی که اکتادسیل‌آمین (ODA) با زنجیره ١٨ کربنی، رشد در راستای محور <١١٠>را تسهیل می‌کند [١٣]. با این وجود، تعیین نسبت بهینه این دو آمین برای دستیابی به حداکثر نسبت طول به قطر و همچنین توسعه یک روش خالص‌سازی کارآمد، همچنان موضوع تحقیقات فعال است[١٥-١٤]. از سوی دیگر، خالص‌سازی نانوسیم‌های مس از نانوذرات کروی همراه، یک گام حیاتی است که اغلب نادیده گرفته می‌شود. روش‌های رایج شامل سانتریفیوژ مکرر [١٦]، فیلتراسیون [١٧] و استخراج مایع-مایع [١٨] است. در این میان، استخراج مایع-مایع به دلیل سادگی، سرعت و کارایی بالا مورد توجه قرار گرفته، اما انتخاب حلال آلی مناسب و زمان تماس بهینه، پارامترهایی هستند که نیازمند بررسی دقیق‌تر هستند. هدف این پژوهش عبارت است از: (١) بررسی سیستماتیک تأثیر نسبت‌های مختلف HDA/ODA بر ابعاد نانوسیم‌ها و شناسایی پنجره بهینه برای دستیابی به بالاترین نسبت طول به قطر، (٢) توسعه و مقایسه روش‌های خالص‌سازی مبتنی بر استخراج مایع-مایع با کلروفرم و هگزان، و (٣) ارزیابی عملکرد الکتروکاتالیتیکی نانوسیم‌های سنتز شده به‌عنوان الکترودهای شفاف و برقراری ارتباط میان هندسه نانوسیم‌ها و کارایی آن‌ها است.

## ٢- مواد و روش‌ها

### ٢-١- مواد اولیه

کلرید مس (II) دی‌هیدرات ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$، خلوص ≥ ٩٩٪)، گلوکز ($C_6H_{12}O_6$، خلوص ≥ ٩٩.٥٪)، هگزادسیل‌آمین (HDA، خلوص ≥ ٩٠٪)، اکتادسیل‌آمین (ODA، خلوص ≥ ٩٠٪)، کلروفرم ($CHCl_3$، خلوص ≥ ٩٩٪)، هگزان ($C_6H_{14}$، خلوص ≥ ٩٩٪) و اتانول ($C_2H_5OH$، خلوص ≥ ٩٩.٩٪) از شرکت‌های مرک و سیگما-آلدریچ تهیه و بدون خالص‌سازی اضافی استفاده شدند.

### ٢-٢- سنتز نانوسیم‌های مس

مقدار ١/٢ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر کلرید مس در ٥٠ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شد. سپس ٥ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر گلوکز به‌عنوان عامل کاهنده به محلول افزوده و به‌مدت ١٠ دقیقه هم‌زده شد تا تمام مواد به‌طور کامل حل شوند. در ادامه، مقادیر مختلف HDA و ODA طبق جدول١ به محلول اضافه گردید و مخلوط حاصل به‌مدت ٤ ساعت تحت

هم‌زدن شدید (٥٠٠ دور بر دقیقه) همگن شد. محلول به‌دست‌آمده به یک اتوکلاو تفلونی با حجم ١٠٠ میلی‌لیتر منتقل و در دمای ١٢٠ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ٢٤ ساعت حرارت داده شد. پس از سرد شدن تدریجی اتوکلاو تا دمای اتاق، محصول واکنش با سانتریفیوژ (٧٠٠٠ دور بر دقیقه، ٢٠ دقیقه) ته‌نشین و باقی‌مانده آمین‌ها و گلوکز حذف گردید.

**جدول١:** مقادیر HDA و ODA استفاده‌شده در سنتز نمونه‌های مختلف نانوسیم مس.

| نام نمونه | HDA (mg/mL) | ODA (mg/mL) |
|---|---|---|
| CuNW1 | ١٦ | ٠ |
| CuNW2 | ٥ | ١٢ |
| CuNW3 | ٨ | ٩ |
| CuNW4 | ١١ | ٦ |
| CuNW5 | ٠ | ١٨ |

### ٢-٣- خالص‌سازی نانوسیم‌ها

مخلوط خام حاوی نانوسیم‌ها و نانوذرات مس در ١٠ میلی‌لیتر آب دیونیزه همگن شد و به‌مدت ١٠ دقیقه تحت امواج فراصوت (اولتراسونیک) با توان ٢٠٠ وات قرار گرفت تا آگلومره‌های احتمالی شکسته شوند. سپس ١٠ میلی‌لیتر کلروفرم یا هگزان (طبق جدول ٢) به سوسپانسیون آبی افزوده و مخلوط به‌مدت ١ یا ٥ دقیقه به‌شدت هم‌زده شد.

**جدول٢:** پارامترهای مورد استفاده در خالص‌سازی نانوسیم‌های مس

| نام روش | نمونه اولیه | حلال آلی | زمان تماس (دقیقه) |
|---|---|---|---|
| NW-1 | CuNW2 | کلروفرم | ١ |
| NW-2 | CuNW3 | هگزان | ١ |
| NW-3 | CuNW4 | کلروفرم | ٥ |
| NW-4 | CuNW5 | هگزان | ٥ |

مخلوط حاصل به یک قیف جداکننده منتقل و به‌مدت ٣٠ دقیقه ساکن نگه داشته شد تا فازها کاملاً تفکیک شوند. فاز آلی جمع‌آوری و با ١٠ میلی‌لیتر آب دیونیزه دوبار شستشو داده شد. نانوسیم‌های خالص‌شده نهایتاً در هگزان ذخیره شدند.

### ٢-٤- لایه‌نشانی و مشخصه‌یابی الکترواپتیکی

برای ارزیابی عملکرد الکترواپتیکی، لایه‌های نازکی از هر پنج نمونه نانوسیم با استفاده از روش اسپری پاششی با گاز نیتروژن روی زیرلایه‌های شیشه‌ای (٢/٥ × ٢/٥سانتی متر) لایه‌نشانی شدند. نانوسیم‌ها در هگزان با غلظت ٢ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر پراکنده و با تغییر تعداد مراحل پاشش، چگالی‌های سطحی مختلف از ٠/٨ تا ٤/٦ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع ایجاد گردید. مقاومت سطحی با دستگاه مقاومت‌سنج سطحی و عبور نوری کل در ٥٥٠ نانومتر با اسپکتروفتومتر UV-Vis ثبت شد.

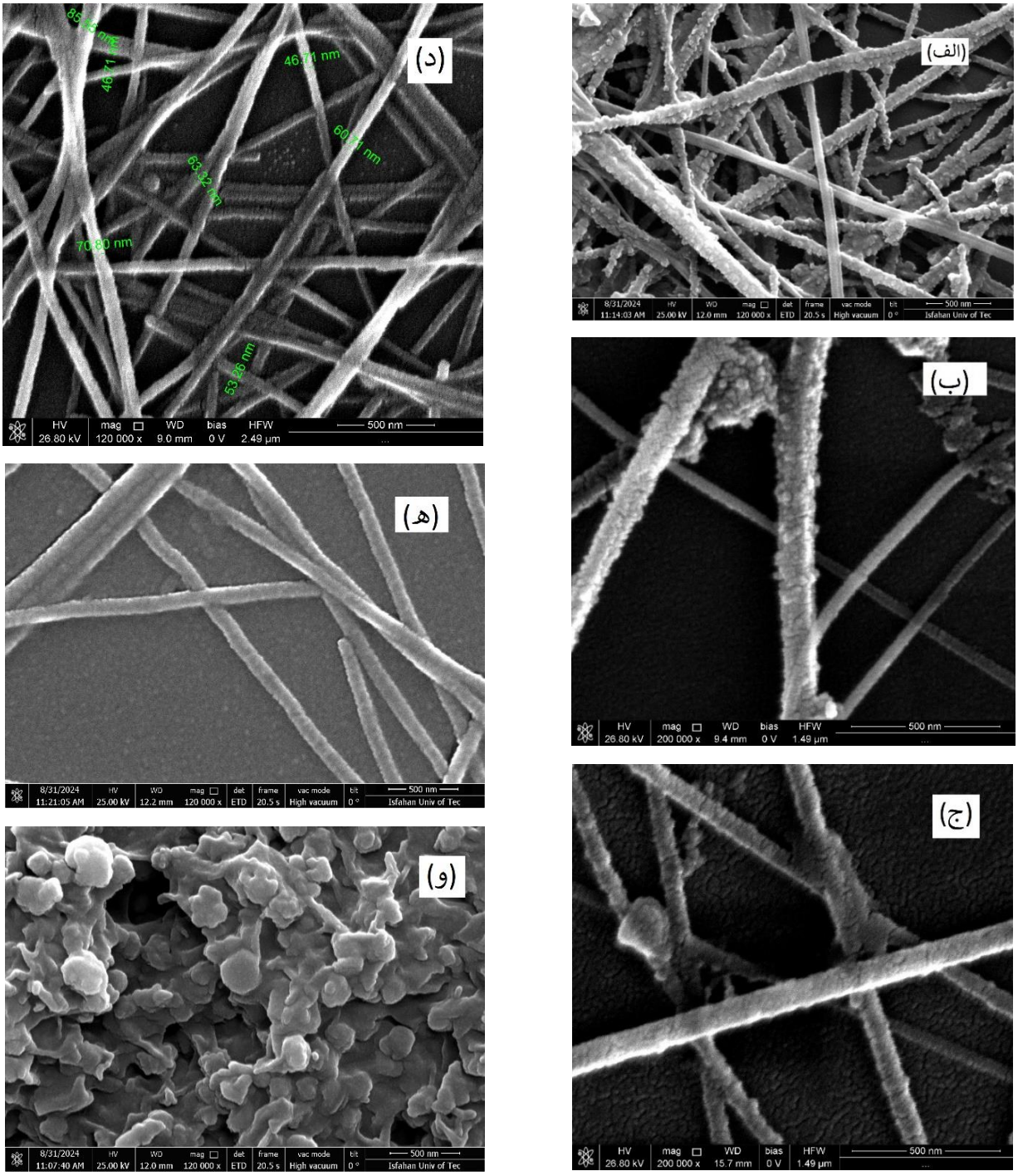
### ٢-٥- مشخصه‌یابی ساختاری و شیمیایی

مورفولوژی و ابعاد نانوسیم‌ها با میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل QUANTA FEG-٤٥٠ ساخت شرکت FEI کشور آمریکا بررسی شد. ساختار بلوری با پراش پرتو ایکس(XRD، با منبع Cu Kα ، λ=1.5406 Å) مدل 3D-3700 شرکت Tongda کشور چین تعیین گردید. ترکیب شیمیایی با طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) مدل 3MIRA ساخت شرکت TESCAN آنالیز شد.

## ٣- نتایج و بحث

### ٣-١- اثر نسبت HDA/ODA بر مورفولوژی و ابعاد نانوسیم‌ها

تصاویر FE-SEM نمونه‌های سنتز شده با نسبت‌های مختلف HDA/ODA در شکل ١ نشان داده شده است. ابعاد اندازه‌گیری‌شده (میانگین ٥٠ نانوسیم برای هر نمونه) در جدول٣ خلاصه گردیده است.




**شکل ۱:** تصاویر FE-SEM (میکروگراف ۵۰۰ نانومتر و بزرگنمایی x۱۲۰۰۰۰) نانوسیم‌های مس سنتز شده با نسبت‌های مختلف HDA و ODA (الف) CuNW1 با HDA=16 و ODA=0 mg/mL، (ب) CuNW2 با HDA=5 و ODA=12، (ج) CuNW3 با HDA=8 و ODA=9، (د) CuNW4 با HDA=11 و ODA=6، (ه) CuNW5 با HDA=0 و ODA=18 ، (و) CuNP.

**جدول۳:** ابعاد نانوسیم‌های مس سنتز شده با نسبت‌های مختلف HDA و ODA.

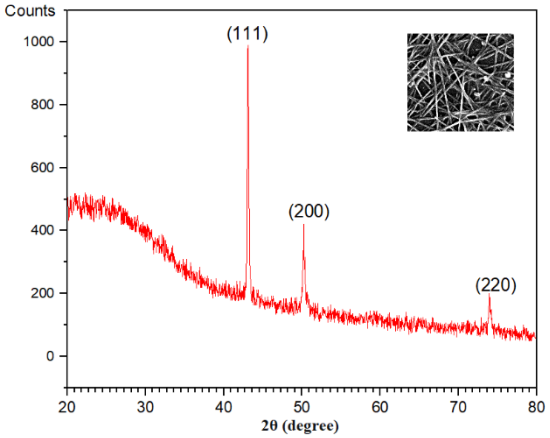
| نام نمونه | HDA (mg/mL) | ODA (mg/mL) | قطر متوسط (nm) | طول (متوسط) µm) | L/D |
|---|---|---|---|---|---|
| **CuNW1** | ١٦ | ٠ | ١٠١ | ١٥ | ١٤٩ |
| **CuNW2** | ٥ | ١٢ | ٩٨ | ٢٠ | ٢٠٤ |
| **CuNW3** | ٨ | ٩ | ٩٥ | ٢٣ | ٢٤٢ |
| **CuNW4** | ١١ | ٦ | ٦٣ | ٢٩ | ٤٦٠ |
| **CuNW5** | ٠ | ١٨ | ٧٤ | ٣١ | ٤١٩ |

همان‌طور که مشاهده می‌شود، نسبت HDA/ODA تأثیر چشمگیری بر قطر، طول و در نتیجه نسبت طول به قطر دارد. در نمونه CuNW1 که تنها با HDA سنتز شده، نانوسیم‌هایی کوتاه ( µm ١٥) و ضخیم (١٠١nm) با L/D=149 به‌دست آمد. این نتیجه نشان می‌دهد که HDA به‌تنهایی قادر به مهار رشد عرضی است اما فاقد توانایی هدایت مؤثر رشد طولی می‌باشد. در مقابل، CuNW5( ODAخالص) بیشترین طول (٣١µm) اما قطر بزرگ (٧٤nm) و L/D=419 را نشان داد. روند تغییرات از CuNW1 تا CuNW5 یک هم‌افزایی آشکار را به نمایش می‌گذارد که اوج آن در CuNW4 با L/D=460 رخ می‌دهد.

برای تبیین این هم‌افزایی، باید به نقش‌های متمایز HDA و ODA در فرآیند رشد توجه کرد. HDA با ١٦ اتم کربن، تحرک مولکولی بالاتری داشته و به دلیل انرژی جذب بیشتر بر سطوح {١٠٠} مس، به‌طور ترجیحی این سطوح جانبی را می‌پوشاند و با ایجاد یک سد فیزیکی و الکترونی، از رسوب اتم‌های جدید مس جلوگیری می‌کند [١٢]. ODA با ١٨ اتم کربن، برهم‌کنش‌های واندروالسی قوی‌تری داشته و ساختارهای خودآرایی تشکیل می‌دهد که به‌عنوان قالب‌های نرم برای رشد یک‌بعدی عمل می‌کنند [١٣]. در نسبت ٦:١١، یک تعادل رقابتی ایده‌آل برقرار می‌شود: غلظت HDA پوشش کامل سطوح جانبی را تضمین کرده و ODA بدون رقابت باHDA ، بر سطوح انتهایی {١١١} متمرکز می‌شود.

## ٣-٢- ساختار بلوری و ترکیب شیمیایی

الگوی XRD نمونه بهینه CuNW4 در شکل٢ نشان داده شده است.

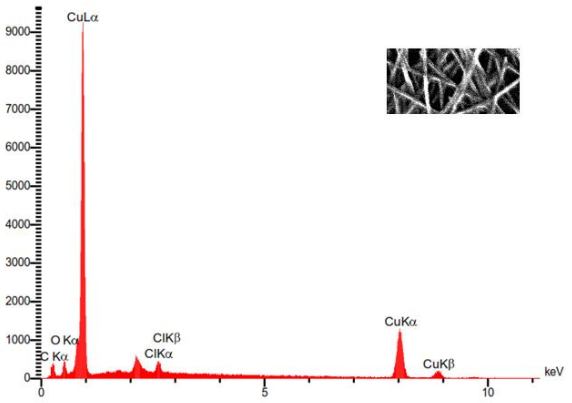



**شکل٢:** الگوی پراش پرتو ایکس نانوسیم‌های مس بهینهCuNW4.

سه پیک شاخص در زوایای ٤٣/٣°، ٥٠/٤° و ٧٤/١° به‌ترتیب با صفحات (١١١)، (٢٠٠) و (٢٢٠) مس فلزی با ساختار FCC مطابقت دارند (کارت JCPDS شماره ٠٤-٠٨٣٦). عدم مشاهده پیک‌های مربوط به اکسیدهای مس ($Cu_2O$ در ٣٦/٤° و ٦١/٣°، یا CuO در ٣٥/٥° و ٣٨/٧°) بیان‌گر خلوص فازی بالای محصول و موفقیت لایه محافظ آمین‌ها در جلوگیری از اکسیداسیون است. شدت نسبی بالای غیرعادی پیک (١١١) نسبت به سایر پیک‌ها، یک جهت‌گیری ترجیحی را تأیید می‌کند که حاصل رشد ناهمسانگرد در راستای <١١٠> بوده و با مکانیسم پیشنهادی هم‌خوانی کامل دارد.

آنالیز EDS نمونه CuNW4 (شکل٣، جدول٤) حضور مس به‌عنوان عنصر غالب (٤٦/٦٦٪ وزنی) همراه با کربن (٢٤/٤٧٪، از لایه آمین‌های محافظ سطحی)، اکسیژن (٧/٢٥٪) و کلر (١/٨٢٪، باقی‌مانده از پیش‌ماده) را تأیید کرد. درصد نسبتاً پایین اکسیژن و عدم مشاهده فاز اکسیدی درXRD ، بیان‌گر آن است که اگر هم اکسیداسیون سطحی رخ داده باشد، این لایه بسیار نازک و به صورت آمورف بوده و در حد تشخیص تکنیک XRD نمی‌باشد. برای اثبات قطعی عدم اکسیداسیون، آنالیزهای سطحی دقیق‌تری مانند

XPS مورد نیاز است که در پژوهش‌های آتی می‌تواند مد نظر قرار گیرد.




**شکل٣:** طیف EDS نانوسیم‌های مس CuNW4 و حضور عناصر مس، کربن، اکسیژن و کلر.

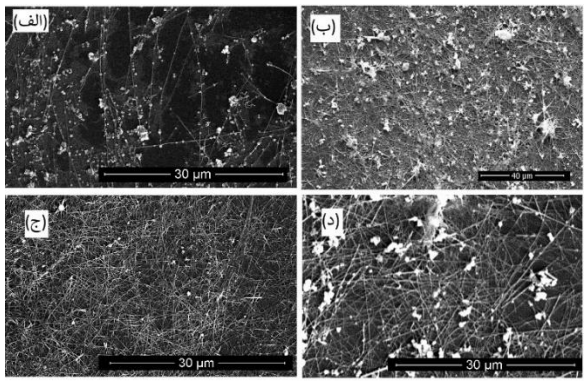
**جدول٤:** نتایج آنالیزEDS نمونه CuNW4

| عنصر | درصد وزنی(Wt%) | درصد اتمی(At%) |
|---|---|---|
| **C** | ٢٤/٤٧ | ٥٦/٧٩ |
| **O** | ٧/٢٥ | ١٢/٦٣ |
| **Cl** | ١/٨٢ | ١/٤٣ |
| **Cu** | ٦٦/٤٦ | ٢٩/١٥ |

شایان ذکر است درصد وزنی اکسیژن (٧.٢٥٪) در آنالیز EDS، با توجه به عدم مشاهده فاز اکسید بلوری در XRD، به تشکیل یک لایه اکسید سطحی آمورف و نازک(CuOx) نسبت داده می‌شود. این اکسیداسیون سطحی عمدتاً طی آماده‌سازی نمونه و پس از تبخیر سریع حلال کلروفرم رخ داده و به دلیل ضخامت بسیار کم، در حد تشخیص XRD نیست.

### ٣-٣- بهینه‌سازی فرآیند خالص‌سازی

نتایج خالص‌سازی با چهار روش مختلف در شکل٤ و جدول٥ خلاصه شده است.




**شکل٤:** تصاویر FE-SEM (میکروگراف ٣٠ میکرومتر و بزرگنمایی X٨٠٠٠) نانوسیم‌های مس پس از خالص‌سازی با روش‌های مختلف: (الف)NW-1 ، (ب)NW-2 ، (ج)NW-3 ، (د) NW-4 روش NW-3(کلروفرم، ٥ دقیقه).

**جدول٥:** نتایج کیفی خالص‌سازی با روش‌های مختلف استخراج مایع–مایع

| روش | حلال | زمان(min) |
|---|---|---|
| **NW-1** | کلروفرم | ١ |
| **NW-2** | هگزان | ١ |
| **NW-3** | کلروفرم | ٥ |
| **NW-4** | هگزان | ٥ |

روش NW-3 (کلروفرم، ٥ دقیقه) بهترین عملکرد را نشان داد. برای درک این برتری، باید به خواص مولکولی کلروفرم و هگزان توجه کرد. مولکول‌های کلروفرم ($CHCl_3$) به دلیل داشتن یک اتم هیدروژن نسبتاً اسیدی ($\approx$١٥/٥pKa)، می‌توانند به‌عنوان یک دهنده‌ی پیوند هیدروژنی با جفت الکترون‌های غیرپیوندی اتم نیتروژن در گروه‌های آمین سطحی نانوسیم‌ها ($-NH_2$) برهم‌کنش دهند. این برهم‌کنش ویژه، مولکول‌های کلروفرم را قادر می‌سازد تا با آبِ جذب‌شده در اطراف گروه‌های آمینی رقابت کرده و آن‌ها را از سطح جابجا کنند. در نتیجه، نانوسیم‌های مس که اکنون توسط پوسته‌ای از مولکول‌های کلروفرم پوشیده شده‌اند، به‌طور ترجیحی به فاز آلی غیرقطبی منتقل می‌شوند. [١٩] در مقابل، هگزان یک هیدروکربن اشباع و فاقد این قابلیت است. همچنین، چگالی بالاتر کلروفرم ( ١/٤٩g/cm³ در برابر ٠/٦٦g/cm³ برای هگزان)

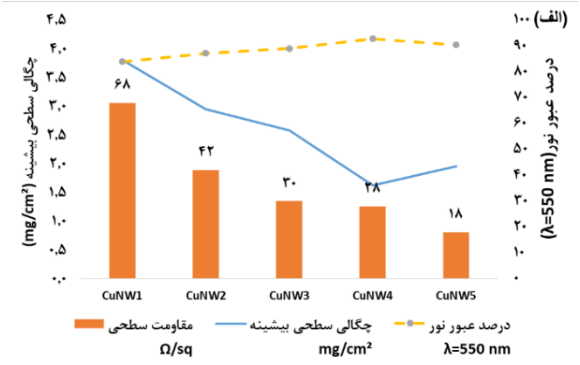
جداسازی گرانشی را تسریع می‌کند. افزایش زمان تماس از ۱ به ۵ دقیقه نیز با فراهم‌کردن فرصت کافی برای نفوذ و برقراری تعادل ترمودینامیکی، بازده را بهبود بخشید. بر این اساس، روش NW-3 برای خالص‌سازی تمام نمونه‌ها انتخاب گردید و نانوسیم‌های خالص‌شده با عناوین CuNW1 تا CuNW5 نام‌گذاری شدند.

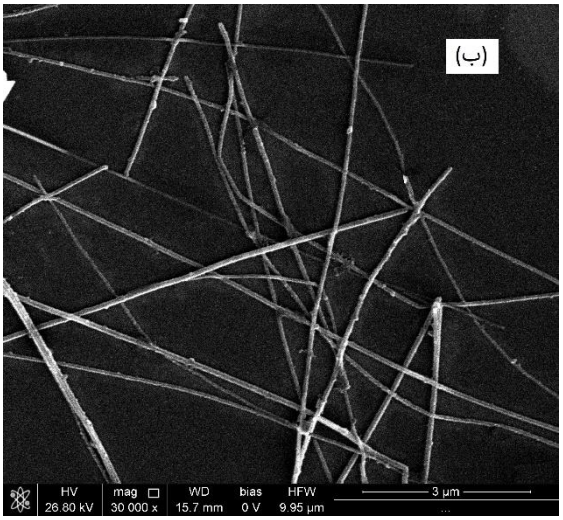
### ۳-٤- عملکرد الکترواپتیکی لایه‌های نازک نانوسیم‌های مس

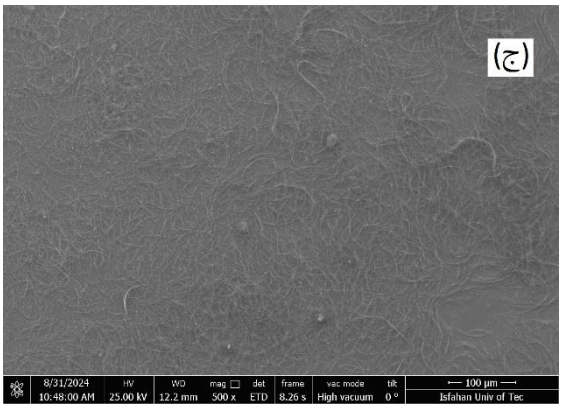
برای ارزیابی کارایی نانوسیم‌های خالص‌شده به‌عنوان الکترودهای شفاف، منحنی‌های مقاومت سطحی و عبور نوری بر حسب چگالی سطحی برای هر نمونه رسم تعیین گردید. نتایج در جدول٦ و شکل۵ خلاصه شده است.

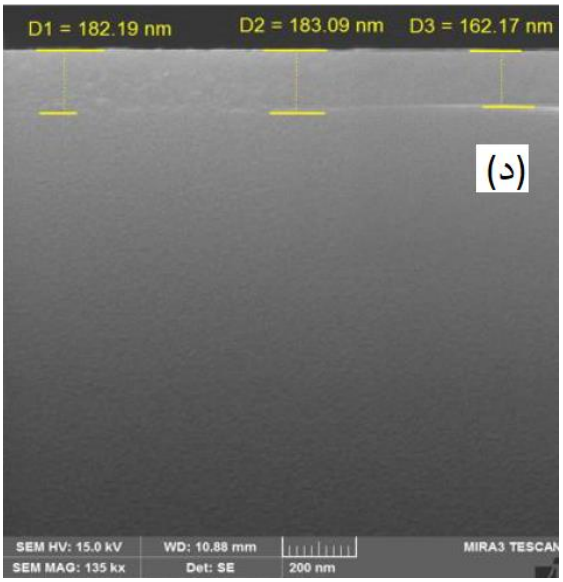
**جدول٦:** عملکرد الکترواپتیکی بهینه لایه‌های نانوسیم مس در چگالی سطحی بهینه

| نمونه | L/D | چگالی بهینه (mg/cm²) | $R_s$ (Ω/sq) | T% (۵۵۰ nm) |
|---|---|---|---|---|
| CuNW1 | ١٤٩ | ٣/٨١ | ٦٨ | ٨٤ |
| CuNW2 | ٢٠٤ | ٢/٩٥ | ٤٢ | ٨٧/٢ |
| CuNW3 | ٢٤٢ | ٢/٥٨ | ٣٠ | ٨٩ |
| CuNW4 | ٤٦٠ | ١/٦٣ | ٢٨ | ٩٢/٨ |
| CuNW5 | ٤١٩ | ١/٩٦ | ١٨ | ٩٠/٤ |




**شکل۵:** (الف) منحنی تغییرات مقاومت سطحی و عبور نوری بر سطحی برای نمونه CuNW4، (ب و ج) تصویر FESEM (میکروگراف ۳ میکرومتر و بزرگنمایی x۳۰۰۰۰ و ۱۰۰ میکرومتر و بزرگنمایی x۵۰۰)، (د) تصویر FESEM (میکروگراف ۲۰۰ نانومتر) از مقطع لایه بهینه CuNW4 که تشکیل شبکه یکنواخت و پیوسته نانوسیم‌ها را نشان می‌دهد.

داده‌ها یک روند کاملاً نظام‌مند را نشان می‌دهند: با افزایش نسبت طول به قطر، چگالی سطحی لازم برای رسیدن به مقاومت مطلوب کاهش و عبور نور افزایش می‌یابد. نمونه CuNW1 با کمترین L/D ، برای رسیدن به مقاومت ٦٨ Ω/sq نیازمند چگالی ٨١mg/cm² /٣ است که منجر به عبور ٨٤٪ می‌شود. در مقابل، CuNW4 با L/D=460، در چگالی بسیار پایین ١/٦٣mg/cm² به مقاومت ٢٨ Ω/sq دست یافته و عبور ٩٢/٨٪ را حفظ می‌کند.

شایان ذکر است که علی‌رغم تشکیل یک شبکه رسانای پیوسته و یکنواخت (مشهود در تصاویر SEM شکل٥)، لایه‌های اسپری‌شده از نانوسیم‌های مس خالص چسبندگی مکانیکی ضعیفی به زیرلایه شیشه‌ای نشان می‌دهند و در یک آزمون ساده چسب نواری به‌راحتی از سطح کنده می‌شوند. این رفتار قابل انتظار است، زیرا اتصال نانوسیم‌ها به شیشه در اینجا صرفاً از طریق نیروهای ضعیف واندروالسی تأمین می‌شود و هیچ‌گونه ماتریس چسباننده یا پیوند شیمیایی در فصل مشترک وجود ندارد. این مشاهده، یک محدودیت عملی را برای کاربرد مستقیم این الکترودهای شفاف آشکار می‌کند و ضرورت استفاده از یک ماتریس پلیمری چسبنده (مانند PDMS) و یک عامل جفت‌کننده سطحی (مانند MPTMS) را برای کاربردهای واقعی به‌خوبی توجیه می‌نماید. در واقع، پژوهش‌های تکمیلی ما نشان می‌دهد که چگونه ورود نانوسیم‌های اصلاح‌شده با MPTMS به ماتریس PDMS می‌تواند چسبندگی را به سطح عالی (کلاس B٥) ارتقا دهد.

این رفتار مستقیماً با نظریه پرکولاسیون قابل توضیح است [٢٠]. نانوسیم‌های با L/D بالا، حجم مؤثر بزرگتری را اشغال کرده و حتی در چگالی‌های عددی پایین‌تر نیز با یکدیگر تماس برقرار می‌کنند. در نتیجه، آستانه پرکولاسیون به چگالی‌های سطحی پایین‌تر منتقل می‌شود. در این چگالی‌های پایین، شبکه رسانا از حداقل تعداد نانوسیم‌های لازم تشکیل شده و فضای خالی (که به نور اجازه عبور می‌دهد) به حداکثر می‌رسد. این معماری «شبکه در نقطه آغازین رسیدن به تشکیل شبکه رسانایی»، کلید دستیابی هم‌زمان به رسانایی و شفافیت بالاست [٢١].

## ٤- نتیجه‌گیری

پژوهش حاضر نشان داد که با تنظیم هدفمند نسبت عوامل پوشش‌دهنده‌ی HDA و ODA در سنتز هیدروترمال، می‌توان به یک هم‌افزایی مولکولی دست یافت که رشد ناهمسانگرد نانوسیم‌های مس را به‌طور مؤثری کنترل می‌کند. در غلظت HDA برابر ١١ و غلظت ODA برابر ٦ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر ، HDA با مهار رشد عرضی و ODA با تسهیل رشد طولی، منجر به نانوسیم‌هایی با نسبت طول به قطر ٤٦٠ شدند. همچنین، یک روش خالص‌سازی کارآمد مبتنی بر استخراج مایع–مایع با کلروفرم معرفی گردید که اساس آن بر توانایی این حلال در تشکیل پیوند هیدروژنی با گروه‌های آمینی سطح استوار است و جداسازی سریع و گزینشی را ممکن می‌سازد. ارزیابی عملکرد الکترواپتیکی نشان داد که نانوسیم‌های بهینه، با تشکیل یک شبکه‌ی رسانای پیوسته در چگالی سطحی بسیار پایین، تعادلی عالی میان شفافیت نوری (٩٢/٨٪) و مقاومت سطحی (٢٨ Ω/sq) برقرار می‌کنند که حاصل معماری شبکه در نقطه‌ی آغازین نفوذ است. در مجموع، این نتایج، مسیر طراحی آگاهانه‌ی الکترودهای شفاف مبتنی بر نانوسیم‌های مس را با تأکید بر کنترل هندسه‌ی نانوسیم‌ها و خلوص آن‌ها هموار می‌سازد.

## ٥- منابع

[1] A. R. Rathmell, S. M. Bergin, Y. L. Hua, Z. Y. Li, and B. J. Wiley, "The growth mechanism of copper nanowires and their electrical and optical properties," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 32, pp. 3558–3563, 2010.

[2] D. Zhang, R. Wang, M. Wen, D. Weng, X. Cui, J. Sun, H. Li, and Y. Lu, "Synthesis of ultralong copper nanowires for high-performance transparent

[12] R. Kumar, S. Sharma, and A. Verma, "Role of hexadecylamine in diameter control of hydrothermally synthesized copper nanowires," *CrystEngComm*, vol. 25, no. 12, pp. 1845–1854, 2023.

[13] M. A. Motisuki, J. P. V. Damasceno, and L. H. S. Gasparotto, "Octadecylamine-assisted growth of ultralong copper nanowires: From mechanism to application," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 279, p. 125738, 2022.

[14] X. Wang, Z. Liu, and T. Zhang, "Recent advances in synthesis and purification of metal nanowires for transparent electrodes," *Nano Res.*, vol. 15, no. 3, pp. 2345–2368, 2022.

[15] S. Huang, J. Lee, and H. Kim, "Purification strategies for copper nanowires: A critical review," *Nanoscale Adv.*, vol. 3, no. 18, pp. 5123–5140, 2021.

[16] Y. Zhang, X. Wang, and L. Li, "Centrifugation-based purification of metal nanowires: Optimization and scale-up," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 254, p. 117634, 2021.

[17] J. Chen, H. Wu, and F. Liu, "Membrane filtration for size-selective separation of copper nanowires from nanoparticles," *J. Membr. Sci.*, vol. 635, p. 119528, 2021.

[18] A. R. Rathmell and B. J. Wiley, "The synthesis and coating of long, thin copper nanowires to make flexible, transparent conducting films on plastic substrates," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 41, pp. 4798–4803, 2011.

[19] R. Parthasarathy and S. R. Gadre, "Hydrogen bonding ability of chloroform: Implications for liquid-liquid extraction," *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, no. 45, pp. 11204–11212, 2015.

[20] J. Kim, S. Park, and H. Lee, "Percolation behavior of high-aspect-ratio nanowires in transparent conductive films," *Nano Lett.*, vol. 22, no. 8, pp. 3245–3252, 2022.

[21] Y. Zhao, J. Liu, and X. Huang, "Architecture of percolation networks at the onset threshold for optimized optoelectronic performance," *ACS Nano*, vol. 17, no. 5, pp. 4567–4578, 2023.

electrodes," *Nanoscale*, vol. 4, no. 19, pp. 5961–5966, 2012.

[3] S. Ye, A. R. Rathmell, Z. Chen, I. E. Stewart, and B. J. Wiley, "Metal nanowire networks: The next generation of transparent conductors," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 39, pp. 6670–6687, 2014.

[4] Y. Guo, Y. Chen, H. Ping, J. Jin, and D.-L. Peng, "High aspect ratio copper nanowires for flexible transparent conductive electrodes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 15, pp. 17645–17653, 2020.

[5] S. Liu, Y. Su, and Y. Zhang, "Controllable hydrothermal synthesis of ultralong copper nanowires with tunable diameters using binary amine mixtures," *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 22, pp. 6789–6797, 2019.

[6] Y. Chang, M. L. Lye, and H. C. Zeng, "Large-scale synthesis of high-quality ultralong copper nanowires," *Langmuir*, vol. 21, no. 9, pp. 3746–3748, 2005.

[7] M. Mohl, P. Pusztai, A. Kukovecz, and Z. Konya, "Low-temperature large-scale synthesis and electrical testing of ultralong copper nanowires," *Langmuir*, vol. 26, no. 21, pp. 16496–16502, 2010.

[8] H.-W. Liang, S. Liu, and S.-H. Yu, "Controlled synthesis of one-dimensional inorganic nanostructures using pre-existing one-dimensional nanostructures as templates," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. 3925–3937, 2010.

[9] H. Guo, Y. Chen, H. Ping, J. Jin, and D.-L. Peng, "Facile synthesis of copper nanowires by a hydrothermal method using glucose and mixed amines," *J. Mater. Sci.*, vol. 55, pp. 14751–14763, 2020.

[10] Y. Yang, Y. Zhang, and Z. Wang, "DFT study of hexadecylamine adsorption on copper surfaces: Implications for nanowire growth," *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 46, pp. 25645–25653, 2020.

[11] L. Chen, H. Wu, and J. Zhang, "Self-assembled templates of octadecylamine for directing anisotropic growth of metal nanowires," *ACS Nano*, vol. 15, no. 7, pp. 11234–11243, 2021.