

核壳结构银纳米线的合成及神经形态网络特性

赵 玮^{1,2}, 赵春宝^{1,3}, 张 君¹, 汪莎莎², 解令海²

(1. 南京信息职业技术学院 电子信息学院, 南京 210023; 2. 南京邮电大学 有机电子与信息显示国家重点实验室, 南京 210023; 3. 南京理工大学 软化学与功能材料教育部重点实验室, 南京 210094)

摘 要: 银纳米线由于具有独特的核壳结构, 被用于构建神经形态纳米线网络。以经典多元醇法为模板, 设计正交实验合成了一系列核壳结构银纳米线, 分析了反应温度、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的相对分子量、PVP 用量和卤离子含量等因素对银纳米线长度、直径及核壳结构微观特征的具体影响。结果表明, 相对分子质量高的 PVP 更适合制备具有 AgNWs-Ag 核壳结构的银纳米线; 由银纳米线组成的神经形态纳米线网络表现出类似人工突触行为的忆阻响应曲线, 其神经形态特性受银纳米线核壳结构微观特征影响, 并表现出明显的湿度依赖特性。

关键词: 核壳结构; 银纳米线; 多元醇法; 正交实验; 神经形态

中图分类号: TB383.1; TQ133.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2022)01-0010-06

Synthesis and neuromorphic network properties of core-shell silver nanowires

ZHAO Wei^{1,2}, ZHAO Chun-bao^{1,3}, ZHANG Jun¹, WANG Sha-sha², XIE Ling-hai²

(1. School of Electronic Information, Nanjing Vocational College of Information Technology, Nanjing 210023, China;
2. State Key Laboratory of Organic Electronics and Information Displays, Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China; 3. Key Laboratory for Soft Chemistry and Functional Materials of Ministry Education, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Silver nanowires (AgNWs) have been used to build neuromorphic nanowire networks (NNWNs) due to their unique core-shell structure. In this paper, a series of core-shell silver nanowires were synthesized by designing orthogonal experiments using the classical polyol as a template. The specific effects of the reaction temperature, the relative molecular weight of polyvinylpyrrolidone (PVP), the amount of PVP and the content of halide ions on the length, diameter and microscopic characteristics of the core-shell structure of silver nanowires were investigated. The results showed that PVP with higher relative molecular weight is more suitable to prepare AgNWs-Ag with core-shell structure. Neuromorphic nanowire networks composed of silver nanowires exhibit memristive response curves similar to artificial synapses, and their neuromorphic properties depends on the microscopic features of the core-shell structures of silver nanowires and environmental humidity.

Key words: core-shell structure; silver nanowires; polyol method; orthogonal experiment; neuromorphic

作为新一代透明电极材料, 银纳米线(AgNWs)在光伏电池^[1]、电致发光器件^[2]和智能触摸屏^[3]等光电器件中已被广泛应用。同时由于其独特的聚合物

包覆核壳结构^[4], 近年来也常被用于神经形态纳米线网络(NNWNs)中。NNWNs 是一类由核壳结构纳米线网络组成的新型神经形态器件, 它通过具有忆

收稿日期: 2021-07-14

基金项目: 南京信息职业技术学院高层次人才科研启动基金(YB20212001); 江苏省基础研究计划自然科学基金面上项目(BK20211370); 软化学与功能材料教育部重点实验室开发基金(30916014103); 江苏省产学研合作项目(BY2020395); 国家自然科学基金青年科学基金(61604081); 江苏省“六大人才高峰”创新人才团队(XCL-CXTD-009); 江苏省高等学校自然科学研究面上项目(16KJB430034); 江苏省大学生创新创业训练项目(201913112024Y)

第一作者: 赵 玮, 男, 副教授, 高级工程师。研究方向: 纳米光电材料及智能信息器件。E-mail: willbuilder@163.com

阻响应特性的交叉结点实现神经形态计算功能^[5], 是后摩尔时代突破“冯-诺依曼瓶颈”^[6], 实现大数据高效存储和逻辑运算最有希望的候选者之一^[7]。Loeffler 等^[8]应用图论法发现从复杂纳米线网络中产生的集群电响与真实生物神经网络的结构-功能关系非常相似。通过不同位置的电极位置和传递振幅来改变输入信号的空间/时间特征, 就可以形成新的电传输路径, 类似生物突触学习过程^[9]。

多元醇法是目前最常用的银纳米线合成方法。其典型工艺是以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为包覆剂吸附银纳米线侧方{100}晶面, 诱导其沿轴向{111}晶面生长成一维纳米结构^[10-11], 得到的银纳米线其实是一种被 PVP 包覆的核壳结构一维纳米银材料。Diaz-Alvarez 等人^[7]对 Ag-PVP、Ni-NiO 和 Cu-CuO 等 3 种不同核壳结构纳米线网络分别研究后发现, 神经形态计算所需的电导稳态在 Ag-PVP 纳米线网络中更易出现。由此可见, PVP 同时影响着银纳米线本身的形貌尺寸特性和组成纳米线网络后的导电特性。所以研究神经形态银纳米线网络时, 对多元醇法合成中 PVP 效应的研究十分重要。

本文在经典多元醇法基础上, 面向反应温度、PVP 平均相对分子质量($\bar{M}_r$)和加入量以及卤离子含量等反应条件设计正交实验, 探究银纳米线生长过程中的 PVP 分子量效应, 并从生长机理和核壳结构微观特征等方面对 NNWNs 的忆阻响应特性进行分析讨论。

1 实验

1.1 试剂和仪器

本文所用乙醇、乙二醇、硝酸银、氯化钠、溴化钠、PVP K30($\bar{M}_r \approx 0.058 \times 10^6$)、PVP K60($\bar{M}_r \approx 0.36 \times 10^6$)等药品均购自国药集团, PVP K90($\bar{M}_r \approx 1.3 \times 10^6$)购自阿拉丁公司。形貌表征用扫描电子显微镜(SEM)为日立 S-4800 型。器件的神经形态特性测试通过附带源测量单元 SMU 的 Keithley-4200 型半导体参数测试仪来执行。

1.2 正交实验方案

以典型多元醇工艺为实验基础, 参考相关文献[12-15], 选取了反应温度、PVP 相对分子质量、加入的 PVP 质量、参与反应的 Cl^- 含量和 Br^- 含量作为 5 个影响因素, 每个因素选择 5 个水平进行分析, 采用 5 因素 4 水平的 L_4^5 正交分析表来设计正交实验。设计各反应条件的取值如表 1 所列。

表 1 银纳米线多元醇法合成的正交实验设计表

Tab.1 Orthogonal experimental design for silver nanowires synthesis

水平	因素				
	$t/^\circ\text{C}$	$\bar{M}_r(\text{PVP})$	$m(\text{PVP})/\text{g}$	$\text{Cl}^-/\mu\text{mol}$	$\text{Br}^-/\mu\text{mol}$
1	140	K30	0.1	3	0
2	150	K36	0.2	6	3
3	160	K60	0.3	9	6
4	170	K90	0.4	12	9

*K36: (K30:K60=1:1)

1.3 银纳米线的制备和形貌分析

正交实验操作流程为: 1) 称取一定质量的 PVP 溶于 10 mL 乙二醇中; 2) 加入 0.1 g 硝酸银并超声分散令其充分溶解; 3) 用移液枪将微量 NaBr 和 NaCl 的乙二醇溶液加入反应瓶中, 超声分散使其充分溶解, 得到“一锅法”反应溶液; 4) 将油锅温度升至指定温度, 将上述溶液放在油锅中加热 55 min 后取出冷却; 5) 冷却后缓慢加入丙酮静置约 10 min 去除上层溶液, 取下层沉淀加水分散后再重复以上操作 3~5 次, 最后通过离心分离去除溶剂和有机杂质; 6) 离心分离所得固体产品加入乙醇, 配制成银纳米线溶液作后续表征。

样品的尺寸分析通过在 SEM 图像中数出 100~200 根银纳米线, 通过 Nano Measurer 等软件测量每一根纳米线的轴向尺寸和径向尺寸, 最后统计计算其平均长度(L)和平均直径(D)。

1.4 神经形态银纳米线网络的制备

银纳米线神经形态网络采用两电极平面型器件结构。选择长度 57 μm , 直径 108 nm 的银纳米线(后文表 2 中 8[#])配制成 1 mg/mL 的乙醇溶液, 按照银质量分数为 5%的比例加入表面活性剂 PVP K90, 促进纳米线分散^[16], 然后旋涂成膜。旋涂时以 1500 r/min 的转速在 PET 柔性基底上涂布 20 s, 重复操作 3 次, 整体操作方式与文献[17]类似。器件最后通过蒸镀工艺制备电极, 电极间距离 100 μm , 器件结构示意图如图 1 所示。

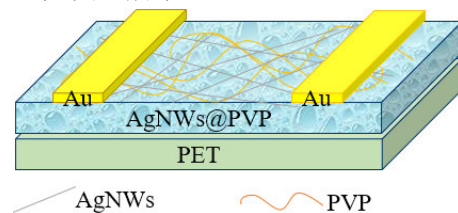


图 1 银纳米线神经形态网络结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of neuromorphic network structure of AgNWs

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果分析

根据 L_4^5 正交实验表设计, 采用多元醇法一共进行了 16 个银纳米线的合成实验, 得到一系列形貌尺寸各不相同的银纳米线产品。然后选择银纳米线产品的长度(L)和直径(D)作为评价指标, 汇总所得正交实验结果, 如表 2 所列。

表 2 银纳米线多元醇法合成的正交实验结果统计表

Tab.2 Table of orthogonal experimental results for AgNWs prepared by polyol method

L_4^5	$t/^\circ\text{C}$	$\overline{M}_r$ (PVP)	$m(\text{PVP})$ /g	Cl^- / μmol	Br^- / μmol	L / μm	D / nm	L/D
1 [#]	140	K30	0.1	3	0	30	120	250
2 [#]	140	K36	0.2	6	3	24	140	171
3 [#]	140	K60	0.3	9	6	58	120	483
4 [#]	140	K90	0.4	12	9	30	42	714
5 [#]	150	K30	0.2	9	9	27	36	750
6 [#]	150	K36	0.1	12	6	21	24	875
7 [#]	150	K60	0.4	3	3	42	74	568
8 [#]	150	K90	0.3	6	0	57	108	528
9 [#]	160	K30	0.3	12	3	12	40	300
10 [#]	160	K36	0.4	9	0	22	71	310
11 [#]	160	K60	0.1	6	9	27	30	900
12 [#]	160	K90	0.2	3	6	42	68	618
13 [#]	170	K30	0.4	6	6	6	27	222
14 [#]	170	K36	0.3	3	9	38	34	1118
15 [#]	170	K60	0.2	12	0	24	112	214
16 [#]	170	K90	0.1	9	3	37	128	289

将表 2 数据按照 L_4^5 正交分析表的统计方法, 得到银纳米线平均直径(D)、平均长度(L)和长径比(L/D)的直观分析结果, 分别列于表 3~表 5。

表 3 银纳米线平均直径(D)分析表

Tab.3 Table of the analysis for AgNWs mean diameter (D) /nm

因素	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	极差
t	105.50	60.50	52.50	75.50	53.25
$\overline{M}_r$	55.75	67.25	84.00	86.50	30.75
$m(\text{PVP})$	75.50	89.00	75.50	53.50	35.50
Cl^-	74.00	76.25	88.75	54.50	34.25
Br^-	102.75	95.5	59.75	35.50	67.25

表 4 银纳米线平均长度(L)分析表

Tab.4 Table of the analysis for AgNWs mean length (L) / μm

因素	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	极差
t	35.50	36.75	25.75	26.25	11.00
$\overline{M}_r$	18.75	26.25	37.75	41.50	22.75
$m(\text{PVP})$	28.75	29.25	41.25	25.00	16.25
Cl^-	38.00	28.50	36.00	21.75	16.25
Br^-	33.25	28.75	31.75	30.50	4.50

表 5 银纳米线产品平均长径比(L/D)分析表

Tab.5 Table of the analysis for AgNWs mean aspect-ratio (L/D)

因素	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	极差
t	404.50	680.25	532.00	460.75	275.75
$\overline{M}_r$	380.50	618.5	541.25	537.25	238.00
$m(\text{PVP})$	578.50	438.25	607.25	453.50	169.00
Cl^-	638.50	455.25	458.00	525.75	183.25
Br^-	325.50	332.00	549.50	870.50	545.00

表 3~5 数据显示, 影响银纳米线直径和长径比最大的因素是 Br^- 含量, 与文献[18]报道一致。将表 3~5 中不同平均相对分子量得到的银纳米线尺寸数据汇总, 得到图 2 所示曲线。

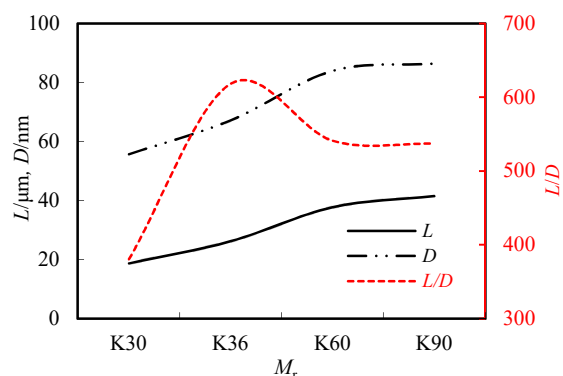


图 2 PVP 分子量对银纳米线尺寸的影响

Fig.2 Effect of PVP molecular weight on the size of AgNWs

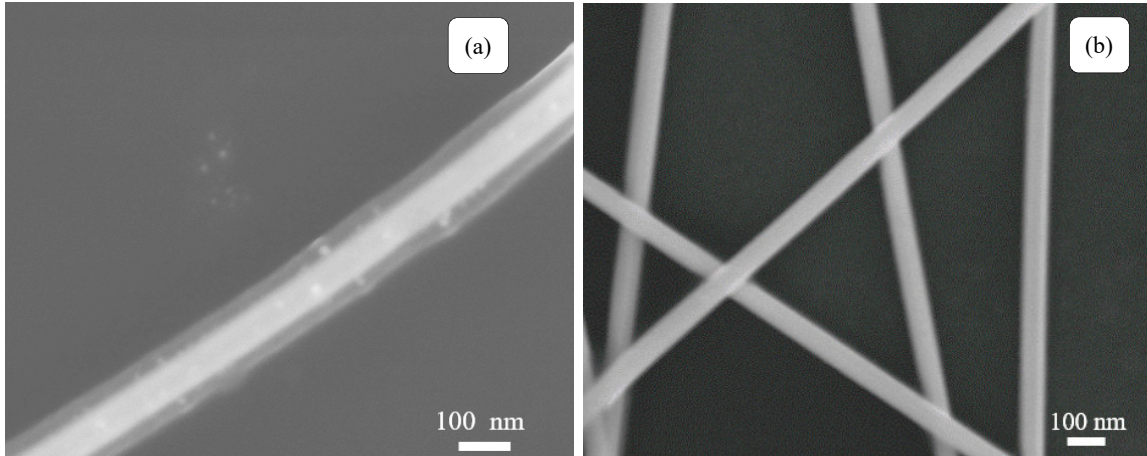
图 2 显示, 对银纳米线长度影响最大的因素却是 PVP 相对分子量; 且银纳米线平均长度和平均直径都随 PVP 相对分子量的增加而单调递增, 呈现出趋势明显的 PVP 分子量效应。从图 2 中长径比(L/D)曲线还可以看出混用 2 种不同的低相对分子量 PVP 可以提高银纳米线长径比, 这可能是因为不同相对分子量 PVP 的互补作用增加了银纳米线{100}面的吸附效率^[13]。

通过正交实验,以高长径比为目标,选取得到制备银纳米线的最佳因素水平,即:温度 150℃,PVP 质量 0.3 g (以平均相对分子质量分别为 0.058×10^6 和 0.36×10^6 的 PVP 以 1:1 的质量比混合),氯离子、溴离子加入量分别为 3、9 μmol 。

2.2 银纳米线形貌的 SEM 图像表征

PVP 分子量影响银纳米线形貌的主要原因是:高相对分子质量 PVP 拥有更长的高分子链,除了部分

PVP 链吸附在银纳米线的侧方 {100} 晶面外,剩余的部分 PVP 链与银仍存在强大的相互作用,容易吸纳溶液中的银纳米线和银纳米颗粒。这种 PVP 效应一方面会把多根较短的银纳米线自组装在一起提高长度^[19],另一方面也会把不同晶型的纳米银颗粒包覆在银纳米线外侧的 PVP 层,形成 AgNWs-Ag 的核壳结构,从结果上看提高了银纳米线的直径。图 3 所示为表 2 中 2 种银纳米线的 SEM 图像对比。



(a). $\bar{M}_r = 1.3 \times 10^6$ (8#); (b). $\bar{M}_r = 0.058 \times 10^6$ (7#)

图 3 不同平均相对分子质量 PVP 制备的银纳米线样品的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of AgNWs prepared with PVP of different average relative molecular weight

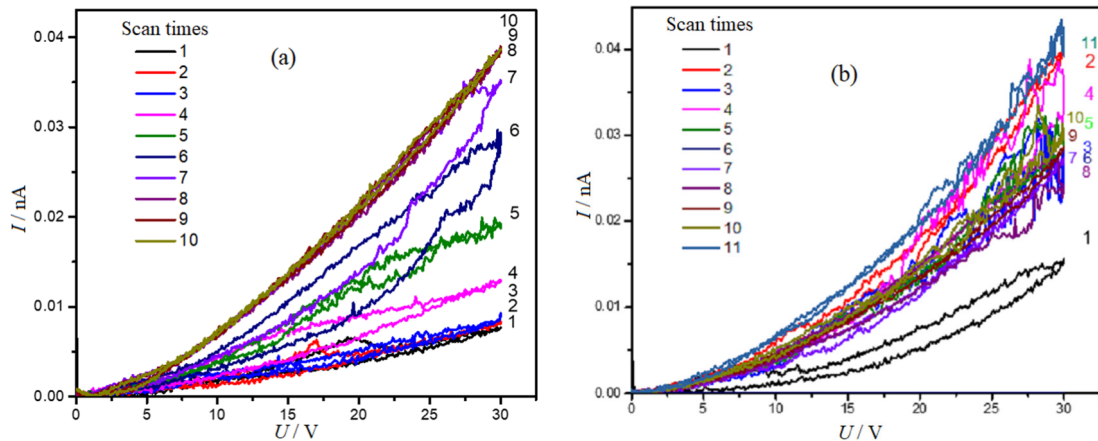
图 3(a)所示为 8#银纳米线产品的 SEM 图像,其所用的平均相对分子质量 1.3×10^5 的 PVP K90 会将银纳米粒子吸附到银纳米线侧面,形成不同晶型组成的核壳结构,甚至可能把部分银纳米粒子直接包裹在核壳结构中;而 7#样品等采用低相对分子质量 PVP 的银纳米线产品则很难有此现象,如图 3(b)。实际上,用低相对分子质量 PVP 制备的银纳米线通

常呈单一晶体结构,而用 13×10^5 左右的高相对分子质量 PVP 制备的银纳米线由于包裹银纳米粒子,往往存在由不同晶型纳米银组成的核壳结构^[20]。

2.3 神经形态银纳米线网络的器件性能

2.3.1 器件的忆阻响应特性

图 4 为 8#和 7#样品制备的银纳米线网络的电流-电压曲线。



(a). $\bar{M}_r = 1.3 \times 10^6$ (8#); (b). $\bar{M}_r = 0.058 \times 10^6$ (7#)

图 4 不同平均相对分子质量 PVP 制备的银纳米线网络的忆阻响应曲线

Fig.4 Memristor response curve of NNWNs with AgNWs prepared by PVP of different average relative molecular weight

图 4(a)显示,其响应电流随扫描次数(图中数字所示)的增加而稳定增大直至饱和,表现出时间依赖的忆阻响应特性。这与曾报导过的氧化石墨烯^[21]和酞菁铜^[22]等半导体平面二极管结构人工突触的电流-电压曲线类似,其忆阻响应特性可以模拟生物突触行为来实现类似大脑的学习能力,具有可拓展的神经形态计算功能。

但是银纳米线是性能优良的导体材料,因此其神经形态特征并不是源自半导体性质,而是因为银纳米线网络节点部分其实是一种金属/绝缘体/金属的微观“三明治”结构。在电压作用下, Ag^+ 会在 PVP 层中迁移并逐渐生长出导电细丝,导致网络结点电阻降低,响应电流上升。不同于透明电极,NNWNs 并不重视薄膜的光电性能,而是关注于纳米线的纯度和结构规整。值得注意的是,采用混合相对分子量 K36 所制备的高长径比银纳米线反而没有神经形态网络的忆阻响应特性,如图 4(b)所示。而由高相对分子量 K90 所制备的长径比 500 左右的银纳米线则表现相对稳定,与文献报导相符^[23]。

这种器件性能的区别可能有两个方面的原因:

1) 高长径比的银纳米线在涂膜时容易聚集和缠绕,增加了纳米线网络的无序化程度^[8],失去忆阻响应的规律特性; 2) 高相对分子量 PVP 制备的银纳米线除了 Ag-PVP 的核壳结构外,还容易在银纳米线外形成一层由不同晶型纳米银组成的壳层^[20],这种特殊的 AgNW-Ag 核壳结构可以提高 2 根银纳米线间 PVP 绝缘结的微观导电性,为银离子的迁移提供更近的通道,有利于导电细丝的有序形成。

相对于酞菁铜等半导体功能层的器件忆阻响应曲线,本文制备的银纳米线网络操作电压较高,达到了 30 V。这是因为半导体功能层器件使用了常见的交叉层叠电极结构,2 个电极之间仅间隔薄薄的

一层纳米级半导体材料,器件电阻很低,操作电压也很低。而本文中银纳米线网络使用的平面结构电极间的距离长约 100 μm ,在旋涂成膜过程中还加入了大量表面活性剂,使得整体电阻远远超过酞菁铜和氧化石墨烯器件。表面活性剂可以帮助银纳米线充分分散,减少因过度聚集造成的网络失效,但过量的表面活性剂显然大大增加了器件的能耗和稳定性,在后续研究中还需优化条件。

2.3.2 器件的湿度响应特性

为了研究该银纳米线网络的忆阻响应本质,将器件放置于 120°C 下加热 15 min 后重新测试,发现其忆阻响应行为失效,即使在电极两端加上 90 V 的高电压也没有忆阻响应电流,如图 5 所示。但是,如果将这个失去忆阻响应特性的器件置于室温潮湿空气环境中 15 h 后,忆阻响应又可以部分恢复。为便于对比,将初始器件和恢复后器件的忆阻响应曲线都表示为脉冲信号形式,如图 6 所示。重置器件的前几个脉冲电压响应电流比初始器件略高,这可能是受之前 120°C 下加热操作的影响^[24]。

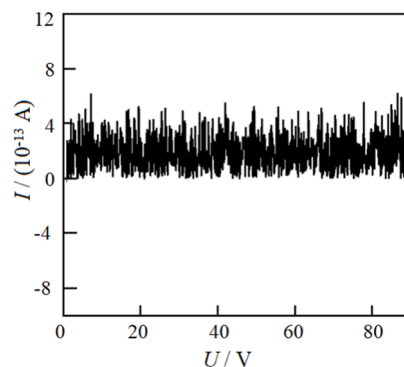
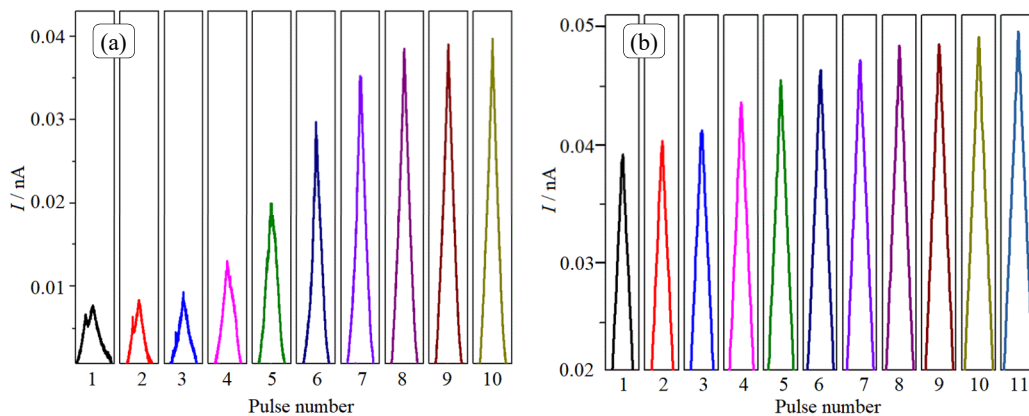


图 5 银纳米线网络加热后立即测试的器件响应曲线

Fig.5 Device response curves of AgNWs networks tested immediately after heating



(a). 初始器件(As prepared device); (b). 失效器件在室温空气中重新放置 15 h (The failed device is replaced in air at room temperature for 15 h)

图 6 银纳米线网络的脉冲信号响应曲线

Fig.6 Pulse signal response curve of AgNWs networks

据此推断, 银纳米线网络的忆阻响应本质上可能是 Ag^+ 迁移形成导电通道的过程: 当 PVP 受热充分失水时, 离子迁移受阻, 忆阻响应失效; 在空气环境放置 15 h 令 PVP 吸收了接近饱和的水份后, 离子迁移恢复, 重新获得忆阻响应特性。因此, Ag-PVP 结构的电导变化主要来源于离子迁移形成的导电通道。这种器件特性对环境湿度的依赖也常见于其它类型的阻变开关器件中^[25]。

3 结论

1) 采用高相对分子量 PVP 参与反应不仅会提升银纳米线的直径和长度, 而且容易将其它不同晶型的纳米银粒子吸纳成银纳米线壳层, 形成与低相对分子量 PVP 合成的银纳米线不同微观特征的核壳结构。

2) 用高相对分子量 PVP 合成的银纳米线在神经形态纳米线网络(NNWNs)中表现更好, 说明 PVP 高相对分子量效应诱导的特殊 AgNW-Ag 核壳结构可能对 NNWNs 有益。

3) 核壳结构银纳米线的导电态变化主要源自离子迁移形成的导电通道, 可以通过加热加湿的方法实现器件的失效和功能重置, 对高湿度环境下的智能响应器件具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] CHEN X, XU G, ZENG G, et al. Realizing ultrahigh mechanical flexibility and >15% efficiency of flexible organic solar cells via a "welding" flexible transparent electrode[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(14): 1908478.
- [2] LIANG F C, CHANG Y W, KUO C C, et al. A mechanically robust silver nanowire-polydimethylsiloxane electrode based on facile transfer printing techniques for wearable displays[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(4): 1520-1530.
- [3] CHU X, TAO J, LI S, et al. Sandwich-structured silver nanowire transparent conductive films with 3H hardness and robust flexibility for potential applications in curved touch screens[J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2019, 9(4): 557.
- [4] ZHOU B, SU M, YANG D, et al. Flexible MXene/silver nanowire-based transparent conductive film with electromagnetic interference shielding and electro-photo-thermal performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(36): 40859-40869.
- [5] KUNCIC Z, NAKAYAMA T. Neuromorphic nanowire networks: Principles, progress and future prospects for neuro-inspired information processing[J]. *Advances in Physics: X*, 2021, 6(1): 1894234.
- [6] BACKUS J. Can programming be liberated from the Von Neumann style? A functional style and its algebra of programs[J]. *Communications of the ACM*, 1978, 21: 613-641.
- [7] DIAZ-ALVAREZ A, HIGUCHI R, LI Q, et al. Associative routing through neuromorphic nanowire networks[J]. *AIP Advances*, 2020, 10(2): 025134.
- [8] LOEFFLER A, ZHU R, HOCHSTETTER J, et al. Topological properties of neuromorphic nanowire networks[J]. *Front Neuroscience*, 2020, 14: 184.
- [9] LI Q, DIAZ-ALVAREZ A, IGUCHI R, et al. Dynamic electrical pathway tuning in neuromorphic nanowire networks[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(43): 2003679..
- [10] XIA Y, XIONG Y, LIM B, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics?[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(1): 60-103.
- [11] 刘书丽, 吴海斌, 王小明, 等. 阴离子控制剂对纳米银线微结构的影响[J]. *电子元件与材料*, 2018, 37(10): 79-85.
- LIU S L, WU H B, WANG X M, et al. Influence of anionic control agents on microstructure of silver nanowires[J]. *Electronic Components and Materials*, 2018, 37(10): 79-85.
- [12] ZHANG Y, GUO J, XU D, et al. One-pot Synthesis and purification of ultralong silver nanowires for flexible transparent conductive electrodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(30): 25465-25473.
- [13] RAN Y, HE W, WANG K, et al. A one-step route to Ag nanowires with a diameter below 40 nm and an aspect ratio above 1000[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(94): 14877-14880.
- [14] LI Y, GUO S, YANG H, et al. One-step synthesis of ultralong silver nanowires of over 100 μm and their application in flexible transparent conductive films[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(15): 8057-8063.
- [15] JIA D, ZHAO Y, WEI W, et al. Synthesis of very thin Ag nanowires with fewer particles by suppressing secondary seeding[J]. *Crystengcomm*, 2017, 19(1): 148-153.