

ENHANCEMENT OF ELECTRICAL PROPERTY OF SILVER NANOWIRE TRANSPARENT CONDUCTIVE ELECTRODE

Hoang Van Hoan, Chu Duc Thanh, Tran Quoc Hoan, Nguyen Dang Tuyen, Nguyen Duy Cuong*

Hanoi University of Science and Technology

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	13/5/2021	Metal nanowire transparent conductive electrodes (TCE) are promising candidates to replace traditional indium tin oxide in next-generation flexible transparent electrodes. However, the performance of these electrodes is limited by the high contact resistance between the nanowires, which is still a challenge to improve these contact points. Methods of reducing contact resistance require a high source of energy, long periods of time or add chemicals, which can lead to increased production costs and damage to the underlying substrate or equipment. Here, we introduce the low energy consumption method to improve the electrical properties between metal nanowires through the impulse voltage source system. The contacts were melted and the silver nanowires (AgNWs) were welded together through the effect of heat. The resulting individual AgNWs turn into a well-conductive AgNWs network. The sheet resistance decreased from 72.6 to 29.7 Ω/sq while the transmission remained at 92% at the wavelength of 550nm. This shows that the fabricated AgNW TCEs have great potential for applications in optoelectronic devices.
Revised:	20/7/2021	
Published:	21/7/2021	
KEYWORDS		
Transparent conductive electrodes		
Silver nanowires		
Sheet resistance		
Transmittance		
The figure of merit		

NGHIÊN CỨU CẢI THIỆN ĐẶC TÍNH ĐIỆN CỦA ĐIỆN CỰC TRONG SUỐT DÂY NANO BẠC BẰNG CÁC MỐI HÀN KÍCH THƯỚC NANO

Hoàng Văn Hoàn, Chu Đức Thành, Trần Quốc Hoàn, Nguyễn Đăng Tuyền, Nguyễn Duy Cường*

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	13/5/2021	Điện cực trong suốt dẫn điện dây nano kim loại là ứng cử viên đầy hứa hẹn để thay thế indium tin oxide truyền thống trong điện cực trong suốt linh hoạt thế hệ tiếp theo. Tuy nhiên, các đặc trưng của các điện cực này bị giới hạn bởi điện trở tiếp xúc cao giữa các dây nano, để cải thiện các điểm tiếp xúc này vẫn là một thách thức lớn. Các phương pháp giảm điện trở tiếp xúc yêu cầu một nguồn năng lượng cao, thời gian dài hoặc thêm các chất hóa học, có thể dẫn đến tăng chi phí sản xuất và làm hỏng chất nền phía dưới hoặc thiết bị. Ở đây, chúng tôi giới thiệu phương pháp tiêu thụ năng lượng thấp để cải thiện tính chất điện giữa các dây nano kim loại thông qua hệ thống nguồn điện áp xung. Các điểm tiếp xúc bị làm nóng chảy và các dây nano bạc (AgNWs) được hàn lại với nhau qua tác động của nhiệt. Kết quả AgNWs riêng lẻ đã thành một mạng lưới AgNWs dẫn điện tốt. Điện trở của màng giảm từ 72,6 xuống 29,7 Ω/sq trong khi độ truyền qua vẫn giữ ở mức 92% (550 nm). Điều này cho thấy, các điện cực trong suốt trên cơ sở dây nano bạc đã chế tạo được rất có tiềm năng ứng dụng trong các thiết bị quang điện tử.
Ngày hoàn thiện:	20/7/2021	
Ngày đăng:	21/7/2021	
TỪ KHÓA		
Điện cực trong suốt		
Dây nano bạc		
Điện trở bề mặt		
Độ truyền qua		
Hệ số chất lượng		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.4485>

* Corresponding author. Email: cuong.nguyenduy@hust.edu.vn

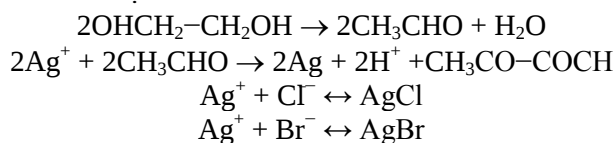
1. Giới thiệu

Các điện cực dẫn điện trong suốt (Transparent conductive electrodes -TCEs) được quan tâm nhiều trong những năm gần đây vì nó là chìa khóa trong các thiết bị quang điện tử linh hoạt thế hệ tiếp theo chẳng hạn như điốt phát quang hữu cơ (OLEDs) [1], pin mặt trời hữu cơ (OSCs) [2], màn hình cảm ứng và cửa sổ thông minh [3]–[5]. Indi thiếc ôxít (ITO) được sử dụng phổ biến nhất trong các TCE thương mại do khả năng dẫn điện và truyền qua cao. Tuy nhiên, ITO có nhược điểm giòn, dễ nứt gãy khi bị uốn cong nên khó ứng dụng trong thiết bị mềm dẻo, linh hoạt [6]. Mặt khác, các màng ITO chế tạo đòi hỏi môi trường chân không và nhiệt độ cao, cùng với đó là sự khan hiếm indi dẫn đến chi phí sản xuất lớn. Các TCE hiện nay được nghiên cứu thay thế ITO truyền thống bao gồm vật liệu nano cacbon (ống nano cacbon, graphen) [7], [8], polyme dẫn [9], các cấu trúc nano kim loại (lưới, dây) [10], [11]. Trong nhóm các vật liệu này, dây nano bạc (AgNW) có tiềm năng rất lớn do điện trở bề mặt thấp < 50 Ω/sq và độ truyền qua cao > 90% cùng với các đặc tính cơ học linh hoạt cao. Không giống như các điện cực thông thường được chế tạo bằng cách bay hơi nhiệt, AgNWs có thể phân tán trong các dung môi hữu cơ và chế tạo trên các chất nền tùy ý bằng phương pháp đơn giản như in, phun phủ, quay phủ [12], [13]. Bên cạnh những ưu điểm vượt trội của AgNWs, điện cực chế tạo từ AgNWs vẫn còn nhược điểm là điện trở tiếp xúc giữa các dây nano vẫn còn khá cao làm tăng điện trở bề mặt màng TCE. Khắc phục vấn đề trên, trong nghiên cứu này chúng tôi đề xuất giải pháp hàn các dây AgNW với nhau thông qua nguồn điện áp xung. Phương pháp này khá đơn giản, tiêu thụ năng lượng thấp, tiết kiệm chi phí và dễ dàng thực hiện chế tạo quy mô lớn.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp dây nano bạc

Dây nano bạc được tổng hợp bằng phương pháp polyol. Hóa chất được sử dụng cho việc tổng hợp AgNW bao gồm: ethylene glycol (EG, Sigma-Aldrich), polyvinylpyrrolidone (PVP, K 88-96, Maclin), bạc nitrat (AgNO_3 , Prolabo-Pháp), muối NaCl (Xilong-China), muối KBr (Xilong-China), a-xê-tôn (Xilong-China), cồn (Xilong-China), isopropanol (Xilong-China). Trước tiên 0,6g polyvinylpyrrolidone (PVP) được phân tán đều trong 10 ml ethylene glycol (EG) tại nhiệt độ phòng. Tiếp theo, thêm đồng thời 200 μl KBr (1M) và 400 μl NaCl (1M) cùng với 10 ml dung dịch chứa 0,2 g AgNO_3 . Nâng nhiệt độ lên 165°C và giữ phản ứng tại nhiệt độ này trong 30 phút để khử Ag^+ thành Ag. Toàn bộ quá trình tổng hợp đều tiến hành trong môi trường khí N_2 . Quá trình phản ứng và sản phẩm thu được mô tả như sau:



Sản phẩm sau phản ứng được lọc rửa bằng các dung môi a-xê-tôn và isopropanol (IPA) kết hợp quay ly tâm 3000 vòng/phút. Lặp lại quá trình này 3-4 lần thu được AgNWs. Cuối cùng AgNWs được phân tán trong dung môi IPA với nồng độ 3 mg/ml để thực hiện thí nghiệm tiếp theo.

2.2. Chế tạo điện cực trong suốt dẫn điện

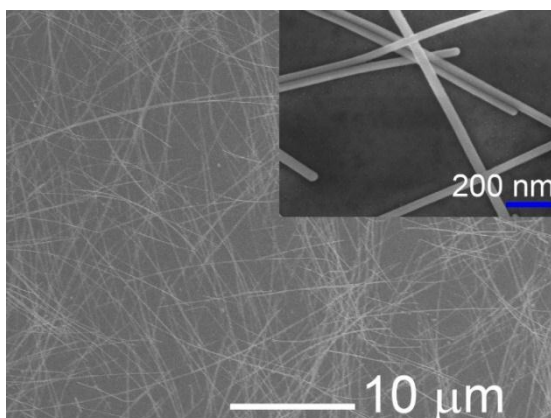
Để làm kính kích thước 2,5 cm $\times$ 2,5 cm được làm sạch bằng dung dịch a-xê-tôn và nước khử ion. Sau đó 40 μl mực in AgNW (nồng độ 3 mg/ml) được phủ trên bề mặt đế kính bằng phương pháp in gạt để tạo TCE. Để cải thiện độ dẫn điện của các TCE làm từ AgNW, chúng tôi sử dụng nguồn điện áp xung để hàn các điểm tiếp xúc giữa các dây AgNWs. Điều kiện khảo sát tại điện áp 30V, thời gian đóng/mở xung thay đổi từ 1/2s đến 2,5/0,5s trong 100 chu kỳ đóng mở.

2.3. Các phương pháp phân tích

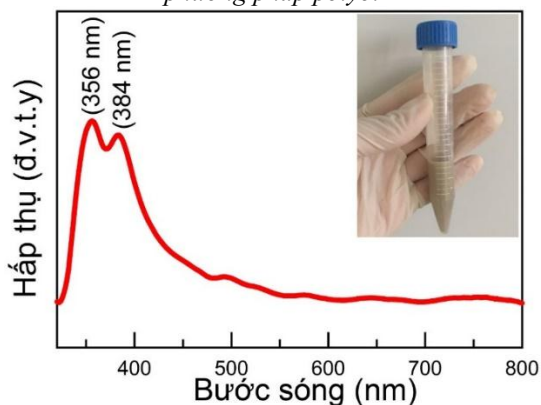
Kích thước của AgNW được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (FESEM) (JSM-7600F, Jeol). Cấu trúc pha của dây nano được xác định bằng phổ nhiễu xạ tia x (D8 Advance, Bruker). Độ truyền qua của TCEs được đo bằng máy UV/Vis (Cary 5000 UV-Vis-NIR). Điện trở bề mặt được đo bằng máy đo 4 mũi dò (Jandel RM3 Test Unit). Ảnh nhiệt được đo bằng camera hồng ngoại (Ti300+, Fluke).

3. Kết quả và thảo luận

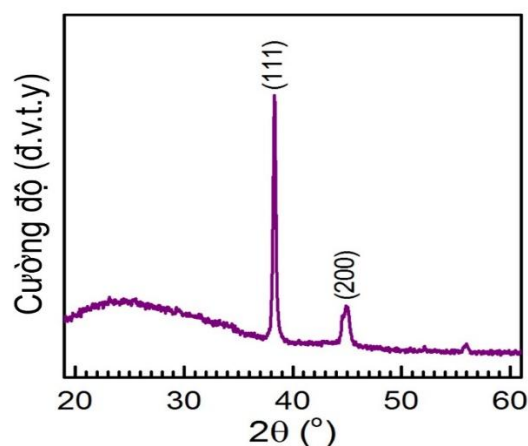
Điện cực dẫn trong suốt hiệu suất cao đồng nghĩa độ truyền qua cao cùng với độ dẫn điện cao và linh hoạt về mặt cơ học. Những tính chất này có thể đạt được bằng cách điều chỉnh chiều dài, đường kính và tỉ lệ của dây trong màng điện cực nano kim loại. Ảnh FESEM hình thái bề mặt của AgNWs thể hiện trong Hình 1, các AgNWs có chiều dài và đường kính phân bố lần lượt trong các khoảng 5-35 μm và 25-55 nm. Thông thường dung dịch thu được sau phản ứng là hỗn hợp của các AgNWs và hạt nano bạc. Trên ảnh FESEM không quan sát thấy các hạt nano bạc mà chỉ có AgNWs. Điều này cho thấy rằng, các hạt nano bạc đã được lọc bỏ hoàn toàn từ hỗn hợp thu sau khi phản ứng. Kết quả đo trên phổ UV/Vis cũng chỉ rõ điều này (Hình 3), phổ UV/Vis có thể phản ánh được các hình dạng và kích thước của các hạt nano kim loại bởi sự thay đổi cộng hưởng plasmon bề mặt với các bước sóng khác nhau. Dựa trên các tài liệu đã được công bố, đỉnh hấp thụ của dây nano bạc nằm quanh vùng bước sóng 350-380 nm còn đối với các hạt nano bạc thì đỉnh hấp thụ quanh vị trí 420 nm [14].



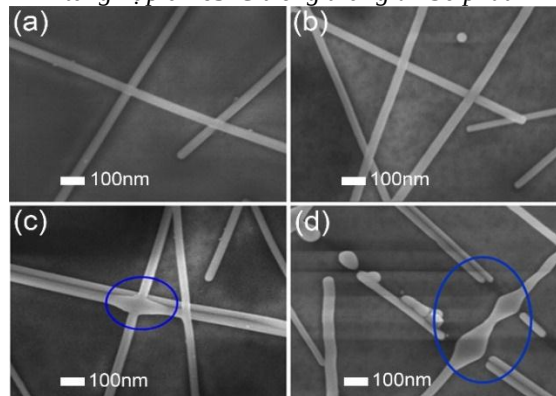
Hình 1. Ảnh FESEM AgNWs tổng hợp bằng phương pháp polyol



Hình 3. Phổ hấp thụ UV-VIS dây nano bạc



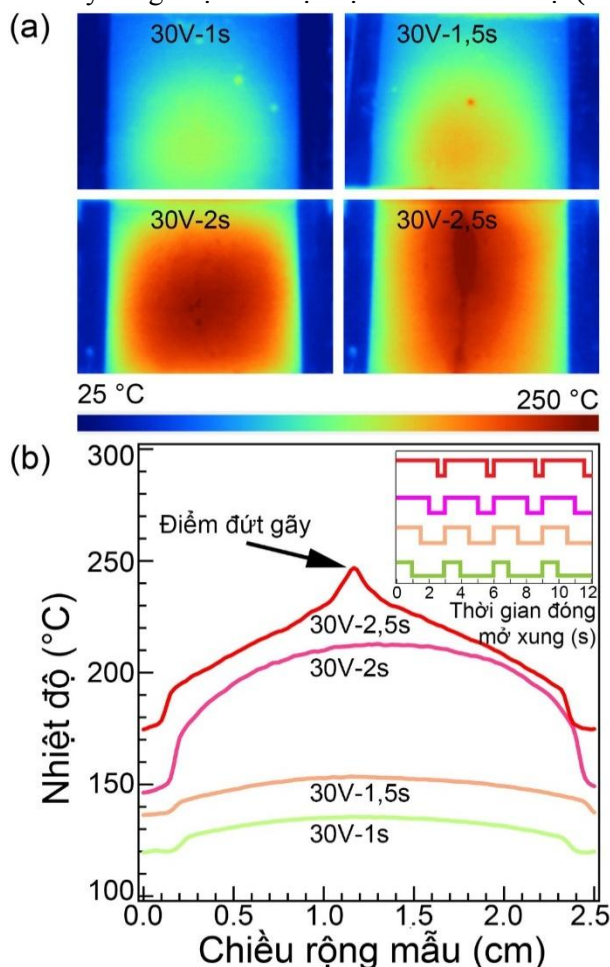
Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia x của AgNWs được tổng hợp ở 165°C trong thời gian 30 phút



Hình 4. Ảnh FESEM AgNWs với điều kiện áp xung khác nhau: (a) 30V-mở 1s-đóng 2s, (b) 30V-mở 1,5s-đóng 1,5s, (c) 30V-mở 2s-đóng 1s, (d) 30V-mở 2,5s-đóng 0,5s

Phổ XRD được minh họa trong Hình 2, các đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí góc $2\theta=38,3^\circ$ (111) và $2\theta=44,9^\circ$ (200) cho thấy mẫu chế tạo hoàn toàn đơn pha tinh thể bạc, có cấu trúc lập phương tâm mặt và được xác định thông qua thẻ chuẩn (JCPDS-01-087-0717). Theo số liệu thực nghiệm và tính toán được hằng số mạng của vật liệu 4,067 Å. Kết quả này phù hợp với hằng số mạng tính toán lý thuyết 4,086 Å.

Độ dẫn điện tốt là một lợi thế đối với các điện cực trong suốt từ dây nano kim loại. AgNWs sắp xếp chồng chéo nhau một cách ngẫu nhiên, trong đó NWs (nanowires) chỉ gác lên nhau chứ không liên khối. Vùng tiếp xúc nhỏ giữa các dây nano bạc có điện trở lớn hơn nhiều so với điện trở từng dây thông thường. Điều này làm cho điện trở toàn màng AgNWs vẫn tương đối cao. Để giảm điện trở tiếp xúc, chúng tôi đưa ra ý tưởng hàn AgNWs lại với nhau bằng phương pháp nguồn điện áp xung. Phương pháp này hoạt động dựa trên cơ sở định luật Joule-Lenz. Các vị trí tiếp xúc có điện trở cao nên nhiệt lượng tỏa ra lớn. Khi đến nhiệt độ nóng chảy của vật liệu, vị trí tiếp xúc từ hai dây khác nhau được hàn lại như một khối thống nhất. Quan sát trên ảnh FESEM Hình 4(c), vị trí tiếp xúc của hai dây nano bạc đã được hàn lại với nhau. Hai mẫu (a),(b) trên Hình 4 cho thấy hình thái bề mặt không có sự thay đổi do chưa tới nhiệt độ nóng chảy của AgNWs. Tuy nhiên, đối với mẫu 4(d) thì khác hẳn với các mẫu còn lại, AgNWs nóng chảy và đứt gãy hoàn toàn tại vị trí tiếp xúc. Điều này cũng được thể hiện cụ thể trên ảnh nhiệt (Hình 5(a)).

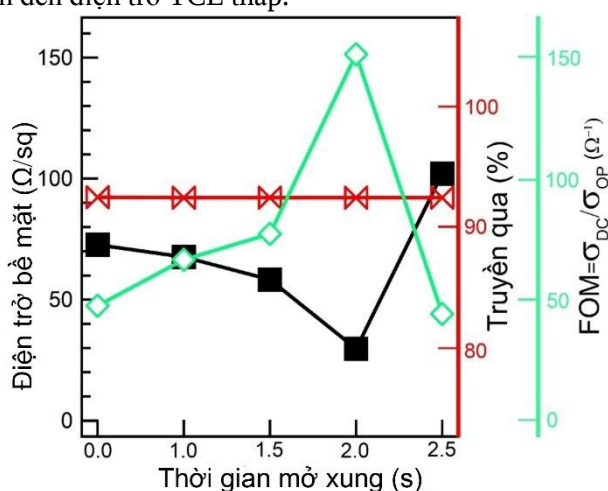


Hình 5. Ảnh nhiệt mẫu AgNWs tại các khoảng thời gian đóng mở xung khác nhau

Khi được đặt nguồn điện áp xung 30V với 100 chu kì đóng/mở, mẫu mở/đóng 2,5/0,5s sau 10 chu kì đã có hiện tượng đứt gãy. Nhiệt độ đo được thông qua ảnh nhiệt lúc này là 246°C. Các

mẫu còn lại với thời gian mở/đóng lần lượt: 2/1s; 1,5/1,5s; 1/2s qua 100 chu kì đều không bị đứt gãy, nhiệt độ đo được tương ứng 212, 152, 135°C. Qua đây chúng ta có thể thấy, giới hạn chịu nhiệt của mẫu đã chế tạo được là ~ 246°C.

Hai thông số quan trọng nhất đối với TCEs là độ truyền qua (T) và điện trở bề mặt (R_s). Hình 6 là giá trị R_s và T ứng với điều kiện xung khác nhau. Khi thay đổi điều kiện đóng/mở xung, R_s thay đổi mạnh trong khi độ truyền qua (tại 550 nm - 92%) không có sự thay đổi so với mẫu ban đầu khi chưa đặt điện áp. Khi thời gian mở xung từ 0-2s trong mỗi chu kì, điện trở giảm một cách rõ rệt từ 72,6 xuống 29,7 Ω/sq . Tuy nhiên, khi tăng thời gian xung lên 2,5s thì điện trở lại tăng mạnh lên 102 Ω/sq . Điều này có thể được giải thích do sự đứt gãy AgNWs tại các vị trí tiếp xúc. Khi AgNWs bị nóng chảy và đứt gãy, các dây nano không còn sự kết nối với nhau. Số lượng kênh dẫn điện từ giảm khiến điện trở TCE tăng. Ngược lại, khi AgNWs được hàn với nhau như một khối thống nhất. Rào thế tại biên của dây bị loại bỏ, điện tử có thể di chuyển linh hoạt từ cực âm sang cực dương dẫn đến điện trở TCE thấp.



Hình 6. Giá trị điện trở bề mặt, độ truyền qua và hệ số FOM với các khoảng thời gian đóng mở xung khác nhau

Đánh giá tương quan giữa tính chất điện và quang của TCE, chúng tôi sử dụng hệ số chất lượng (FOM) để đánh giá. Hệ số này được tính toán theo công thức sau [15]:

$$\text{FOM} = \frac{\sigma_{DC}}{\sigma_{OP}} = \frac{188,5}{R_s \cdot (T^{-\frac{1}{2}} - 1)}$$

Trong đó, $\sigma_{OP}(\lambda)$ là độ dẫn quang (tại 550 nm) và σ_{DC} là độ dẫn điện một chiều của màng mỏng. Trong các trường hợp trên, độ truyền qua (T) không thay đổi nên hệ số FOM chỉ còn phụ thuộc vào giá trị điện trở (R_s). Giá trị FOM lớn nhất đồng nghĩa với chất lượng TCE là tốt nhất. Từ Hình 6 có thể thấy giá trị FOM tốt nhất là 151,4 Ω^{-1} tương ứng với độ truyền qua và điện trở bề mặt là 92% và 29,7 Ω/sq . Các thông số này cho thấy TCE phù hợp làm điện cực trong suốt.

4. Kết luận

Chúng tôi đã tổng hợp thành công AgNWs với đường kính 25-55 và chiều dài 5-35 μm . Bằng việc sử dụng phương pháp nguồn điện áp xung, AgNWs được hàn lại với nhau cho kết quả TCE tốt với điện trở 29,7 Ω/sq và độ truyền qua 92% tương ứng hệ số chất lượng FOM = 151,4 Ω^{-1} . Kết quả cho thấy, TCE từ AgNWs rất có tiềm năng ứng dụng trong các linh kiện quang điện tử.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đề tài SAHEP mã số T2020-SAHEP-036.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] M. Morales-Masis *et al.*, "An Indium-Free Anode for Large-Area Flexible OLEDs: Defect-Free

- Transparent Conductive Zinc Tin Oxide,” *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 3, pp. 384-392, 2016.
- [2] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. MacHala, C. May, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, “Highly conductive PEDOT:PSS electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ITO-free organic solar cells,” *Advanced Functional Materials*, vol. 21, no. 6, pp. 1076-1081, 2011.
- [3] N. M. Nair, K. Daniel, S. C. Vadali, D. Ray, and P. Swaminathan, “Direct writing of silver nanowire-based ink for flexible transparent capacitive touch pad,” *Flexible and Printed Electronics*, vol. 4, no. 4, pp. 045001, 2019.
- [4] J. Stephenson and L. Limbrick, “A Review of the Use of Touch-Screen Mobile Devices by People with Developmental Disabilities,” *Journal of Autism and Developmental Disorders*, vol. 45, no. 12, pp. 3777-3791, 2015.
- [5] H. Hosseinzadeh Khaligh, K. Liew, Y. Han, N. M. Abukhdeir, and I. A. Goldthorpe, “Silver nanowire transparent electrodes for liquid crystal-based smart windows,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 132, pp. 337-341, 2015.
- [6] Y. Shen, Z. Feng, and H. Zhang, “Study of indium tin oxide films deposited on colorless polyimide film by magnetron sputtering,” *Materials and Design*, vol. 193, p. 108809, 2020.
- [7] Q. Cao, S. J. Han, G. S. Tulevski, Y. Zhu, D. D. Lu, and W. Haensch, “Arrays of single-walled carbon nanotubes with full surface coverage for high-performance electronics,” *Nature Nanotechnology*, vol. 8, no. 3, pp. 180-186, 2013.
- [8] Y. Lee and J. H. Ahn, “Graphene-based transparent conductive films,” *Nano*, Vol.8, No.3, pp. 16, 2013.
- [9] C. K. Cho, W. J. Hwang, K. Eun, S. H. Choa, S. I. Na, and H. K. Kim, “Mechanical flexibility of transparent PEDOT:PSS electrodes prepared by gravure printing for flexible organic solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 12, pp. 3269-3275, 2011.
- [10] J. H. Park, D. Y. Lee, W. Seung, Q. Sun, S. W. Kim, and J. H. Cho, “Metallic grid electrode fabricated via flow coating for high-performance flexible piezoelectric nanogenerators,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 14, pp. 7802-7808, 2015.
- [11] Z. Yin *et al.*, “Novel Synthesis, Coating, and Networking of Curved Copper Nanowires for Flexible Transparent Conductive Electrodes,” *Small*, vol. 11, no. 35, pp. 4576-4583, 2015.
- [12] B. Deng *et al.*, “Roll-to-Roll Encapsulation of Metal Nanowires between Graphene and Plastic Substrate for High-Performance Flexible Transparent Electrodes,” *Nano Letters*, vol. 15, no. 6, pp. 4206-4213, 2015.
- [13] D. Y. Choi, H. W. Kang, H. J. Sung, and S. S. Kim, “Annealing-free, flexible silver nanowire-polymer composite electrodes via a continuous two-step spray-coating method,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 3, pp. 977-983, 2013.
- [14] J. Y. Lin, Y. L. Hsueh, and J. J. Huang, “The concentration effect of capping agent for synthesis of silver nanowire by using the polyol method,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 214, pp. 2-6, 2014.
- [15] T. B. H. Huynh, D. T. Chu, V. H. Hoang, T. T. H. Nguyen, T. T. Duong, V. A. Tran, T. H. Pham, and D. C. Nguyen, “Synthesis of Gallium-Doped Zinc Oxide (GZO) Nanoparticles for GZO/Silver Nanowire Nanocomposite Transparent Conductive Electrodes,” *Journal of Electronics Materials*, vol. 49, pp. 3964-3971, 2020.