

Chế tạo và khảo sát tính chất điện và quang của màng điện cực trong suốt dây nano bạc/ôxít thiếc indi

Fabrication and Investigating the Electrical and Optical Properties
of Silver Nanowire/Indium Tin Oxide Transparent Conductive Electrodes

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

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội, Việt Nam

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

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này chúng tôi tập trung vào việc chế tạo màng điện cực trong suốt dây nano bạc/ ôxít thiếc indi và nghiên cứu đặc tính điện và quang của chúng. Các dây nano bạc được tổng hợp bằng phương pháp polyol. Đường kính và chiều dài của các dây nano bạc đã tổng hợp được nằm trong các khoảng tương ứng là 40-70 nm và 5-30 μm . Điện cực trong suốt được chế tạo từ dây nano bạc có điện trở bề mặt (R_{SH}) khá cao, $\sim 210,1 \Omega/\square$. Sau khi phủ một lớp vật liệu ôxít thiếc indi lên bề mặt điện cực dây nano bạc, R_{SH} đã giảm mạnh xuống còn $\sim 30,1 \Omega/\square$ tương ứng với độ truyền qua 83,9% tại bước sóng 550 nm. Hệ số chất lượng của điện cực trong suốt tốt nhất đạt 68,3. Kết quả này cho thấy các điện cực trong suốt đã chế tạo được rất có tiềm năng trong việc ứng dụng làm điện cực cho pin năng lượng mặt trời và linh kiện điốt phát quang.

Từ khóa: Điện cực trong suốt, AgNW, Indi-thiếc ôxít, độ truyền qua, điện trở bề mặt.

Abstract

In this study, we analyze the optical and electrical properties of silver nanowires/indium tin oxide transparent conductive electrode (TCE). Silver nanowire was synthesized by polyol method. ITO was deposited by direct-current sputtering. The diameter and length of the synthesized silver nanowire are in the range of 40-70 nm and 5-30 μm , respectively. The silver nanowire TCEs have a rather high resistance ($\sim 210 \Omega/\square$). After a layer of indium tin oxide sputtered on silver nanowire TCE, the resistance dropped sharply ($\sim 30.1 \Omega/\square$) corresponding to 84.1% transmittance at 550 nm. The figure of merit of this TCE is 68.3. This result shows that the fabricated silver nanowire/indium tin oxide TCEs have great potential in application as window electrodes for solar cells and LED devices.

Keywords: transparent conductive electrodes, silver nanowires, Indium-tin oxide, transmittance, sheet resistance

1. Giới thiệu chung

Các điện cực trong suốt dẫn điện (Transparent Conductive Electrode - TCE) đã và đang được ứng dụng rộng rãi trong các thiết bị quang điện tử như pin mặt trời [1,2], màn hình tinh thể lỏng [3], điốt phát quang (Light Emitting Diode - LED) [4], màn hình cảm ứng [5]. Cho đến thời điểm hiện tại, các TCE vẫn chủ yếu là các ôxít kim loại (Transparent Conductive Oxide - TCO) như ôxít thiếc indi (Indium Tin Oxide - ITO), ôxít kẽm pha tạp nhôm (Aluminium doped Zinc Oxide - AZO), ôxít thiếc pha tạp florine (Fluorine doped Tin Oxide - FTO) và một số ôxít khác. Tuy nhiên các TCO truyền thống tồn tại nhược điểm là không thể ứng dụng được trên các đế mềm dẻo do khi bị uốn cong nhiều lần, các màng TCO bị nứt gãy dẫn tới hỏng linh kiện [6]. Trong những năm gần đây, các nhà khoa học đã và đang tìm kiếm vật liệu thay thế TCO nhằm hướng tới mục tiêu là chế tạo được các TCE trên các đế mềm

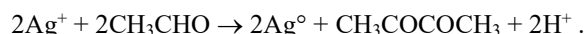
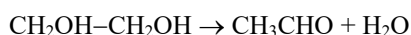
dẻo nhằm ứng dụng cho các thiết bị có thể gập được. Một trong những đối tượng có thể thay thế tốt cho TCO là dây nano bạc (Silver nanowire - AgNW) [7,8]. Ưu điểm của AgNW là có độ dẫn điện cao, có thể chế tạo được các TCE ngay ở điều kiện phòng, tốc độ chế tạo nhanh và kích thước lớn. Thêm nữa, các TCE được chế tạo từ AgNW có thể uốn cong mà không bị nứt gãy. Khi chế tạo màng mỏng dẫn điện từ các AgNW, điện trở tiếp xúc giữa các AgNW với nhau là khá cao, điều này làm tăng điện trở bề mặt (R_{SH}) của TCE. Để khắc phục các hạn chế trên, trong bài báo này chúng tôi sẽ tập trung cải thiện điện trở tiếp xúc giữa các dây bạc với nhau nhằm hướng tới giảm R_{SH} của toàn TCE.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp AgNW

Phương pháp polyol [9] được lựa chọn để tổng hợp AgNW. Các hóa chất được sử dụng để tổng hợp

AgNW bao gồm: dung môi ethylene glycol (EG, Sigma-Aldrich), tiền chất bạc nitrat (AgNO_3 , Prolabo-Pháp), chất hoạt động bề mặt polyvinylpyrrolidone (PVP, China), muối NaCl (Xilong-China), muối KBr (Xilong-China), acetone (Xilong-China) và ethanol (Xilong-China). Đầu tiên 0,5 g polyvinylpyrrolidone (PVP) được phân tán đều trong 10 ml ethylene glycol (EG) bằng khuấy từ. Tiếp theo, thêm 300 μl KBr (1M), 300 μl NaCl (1M) cùng với 10 ml dung dịch chứa 0,1 g AgNO_3 và nâng lên 160°C . Giữ nhiệt độ này trong 1 h để khử Ag^+ thành Ag. Toàn bộ quá trình trên đều tiến hành trong môi trường khí N_2 . Quá trình phản ứng và sản phẩm thu được mô tả như sau:



Sau khi phản ứng kết thúc, dung dịch được làm nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng. Dây AgNW được lọc rửa bằng cách thêm lần lượt acetone và ethanol vào dung dịch rồi quay ly tâm với tốc độ 3000 vòng/phút. Quá trình lọc rửa này được thực hiện 2-3 lần. Bước cuối cùng, các dây AgNW được phân tán trong dung môi isopropanol với nồng độ 50 mg/ml để tạo mực in nanowire bạc.

2.2. Chế tạo TCE tổ hợp AgNW/ITO

Để Polyetylen terephthalat (PET) được làm sạch bằng dung dịch acetone và nước cất. Sau đó mực in AgNW (nồng độ 0,05 g/ml) được phủ trên bề mặt để PET bằng phương pháp in gạt để tạo TCE [10]. Kích thước của mẫu là 2 cm x 2 cm, được phủ với 40 μl mực AgNW. Để cải thiện độ dẫn điện của các TCE làm từ AgNW, chúng tôi đã phủ một lớp vật liệu ITO bằng phương pháp phun xạ lên trên AgNW/PET [11] ở nhiệt độ phòng. Màng phủ ITO được phun xạ bằng nguồn một chiều, công suất 40 W, áp suất 3 mtorr, tỷ lệ dòng oxy/argon = 3%, nhiệt độ phòng; thời gian phun xạ là 5, 10, 25, 40 và 60 phút.

2.3. Các phương pháp phân tích

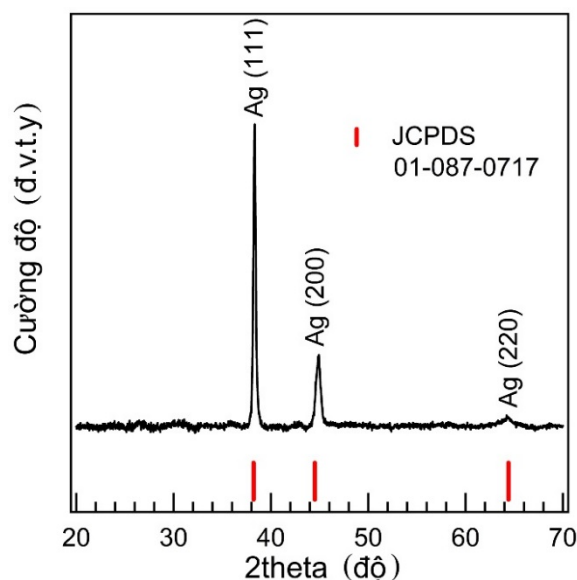
Kích thước của AgNW được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (FESEM) (JSM-7600F, Jeol). Cấu trúc pha của dây nano được xác định bằng phổ nhiễu xạ tia x (D8 Advance, Bruker). Độ truyền qua của các TCE được đo bằng máy UV/Vis (Cary 5000 UV-Vis-NIR). Điện trở bề mặt được đo bằng máy đo 4 mũi dò (Jandel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

3. Kết quả và thảo luận

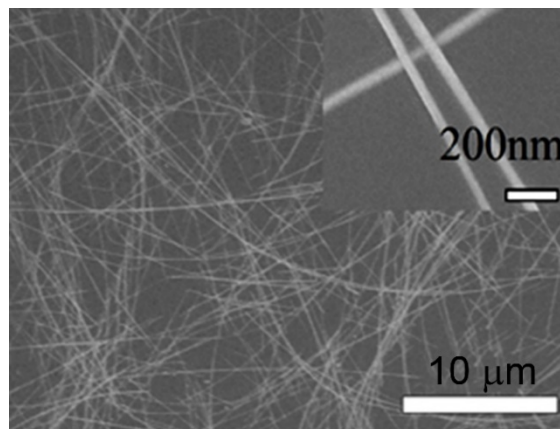
Hình 1 là phổ XRD của dây nano bạc thu được sau khi tổng hợp. Các đỉnh nhiễu xạ được nhìn thấy ở các vị trí $38,2^\circ$, $44,5^\circ$, $64,4^\circ$ tương ứng với các mặt tinh thể (111), (200), (220) của Ag (JCPDS-01-087-0717). Các đỉnh nhiễu xạ sắc nét và cường độ khá mạnh. Điều này cho thấy mẫu chế tạo hoàn toàn đơn pha Ag và có độ kết tinh tốt.

Để quan sát hình thái bề mặt các dây AgNW, chúng tôi tiến hành đo FE-SEM cho mẫu đã tổng hợp

được và kết quả được thể hiện ở trong Hình 2. Đường kính của các AgNW trong khoảng 40 - 70 nm và chiều dài trong khoảng 5 - 30 μm . Mẫu chế tạo sau khi lọc rửa thu được hoàn toàn là AgNW và không tồn tại các hạt nano chứng tỏ hiệu suất của quá trình tổng hợp và lọc rửa là rất cao.

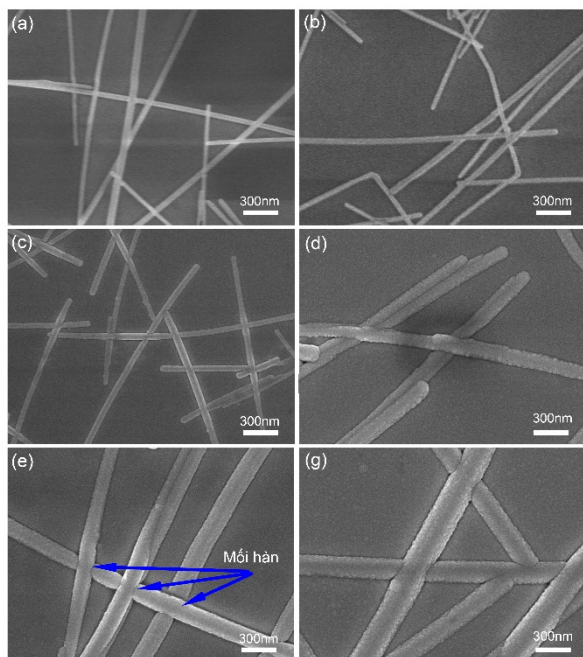


Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu AgNW tổng hợp bằng phương pháp polyol.

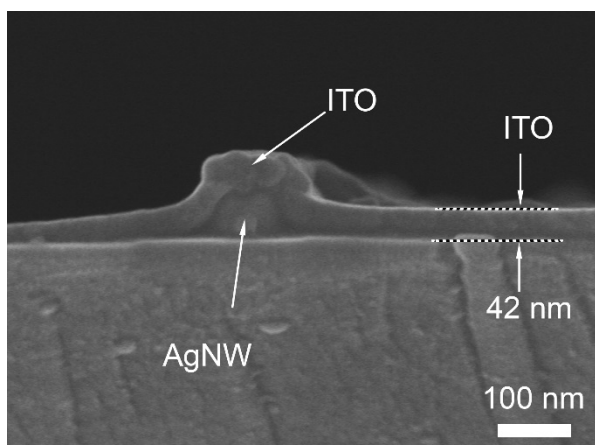


Hình 2. Ảnh SEM của AgNW đã tổng hợp được bằng phương pháp polyol.

Hình 3 là ảnh FE-SEM bề mặt của các AgNW TCE được phủ ITO trên bề mặt với các thời gian phun xạ ITO khác nhau. Có thể thấy rằng khi thời gian phun xạ ITO tăng, đường kính các AgNW tăng lên đáng kể. Đường kính tăng từ 40 - 270 nm tương ứng với thời gian phun xạ từ 0 - 60 phút. Quan sát các điểm tiếp xúc giữa các AgNW với nhau có thể thấy hầu hết các điểm giao nhau của các dây AgNW đã được kết nối với nhau (tương tự như mỗi hàn xem Hình 3(e)) bởi vật liệu ITO thông qua phun xạ; đây là yếu tố quan trọng để làm giảm R_{SH} của màng TCE. Vấn đề này sẽ được thảo luận kỹ hơn trong phần đặc tính điện ở phía dưới.



Hình 3. Ảnh SEM bề mặt các mẫu phun xạ ITO trên nền AgNW: (a) Không phun xạ; (b) 5 phút; (c) 10 phút; (d) 25 phút; (e) 40 phút; (g) 60 phút.

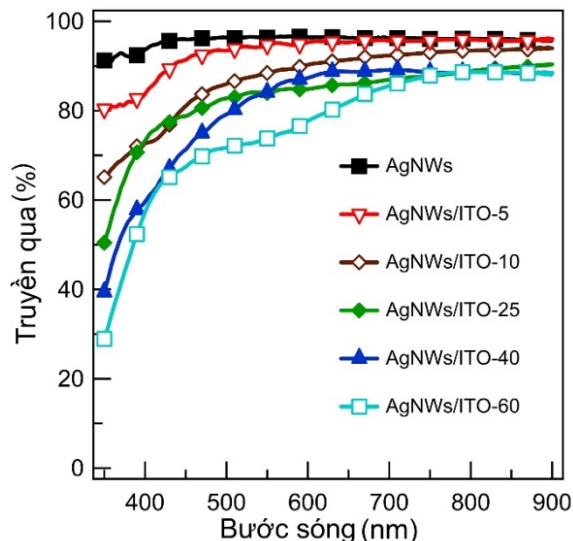


Hình 4. Ảnh mặt cắt ngang của điện cực TCE với thời gian lắng đọng ITO 10 phút.

Để xác định bề dày của các lớp ITO chúng tôi đã đo ảnh SEM mặt cắt ngang của các mẫu được phun xạ theo thời gian khác nhau. Hình 4 là ảnh SEM mặt cắt ngang của mẫu được phun xạ trong thời gian 10 phút. Chúng ta có thể thấy lớp vật liệu ITO đã phủ lên toàn bộ dây AgNW và bề dày lớp ITO trong trường hợp này là ~ 42 nm. Các mẫu được phun xạ với thời gian 5, 10, 25, 40 và 60 phút có bề dày lần lượt là 19 nm, 42 nm, 77 nm, 125 và 187 nm.

Hình 5 là phổ truyền qua của các TCE với thời gian phun xạ ITO lên AgNW khác nhau. Khi tăng thời gian phun xạ ITO, độ truyền qua của các TCE giảm một cách rõ rệt. Chi tiết hơn, độ truyền qua tại 550 nm của các mẫu phun xạ: 0, 5, 10, 25, 40, 60 phút tương ứng 96,3%, 94,7%, 88%, 84,1%, 83,9%, 74%. Mặc dù ITO là vật liệu có độ truyền qua tương đối cao, tuy

nhiên nó không phải là 100%. Do đó, khi phun xạ ITO lên các AgNW TCE sẽ làm cho độ truyền qua giảm xuống. Nên nguyên nhân của sự giảm độ truyền qua như nhìn thấy ở trên là do sự tăng chiều dày của lớp ITO phun xạ.



Hình 5. Phổ truyền qua các TCE AgNW/ITO với các thời gian phun xạ ITO khác nhau: 0, 5, 10, 25, 40 và 60 phút.

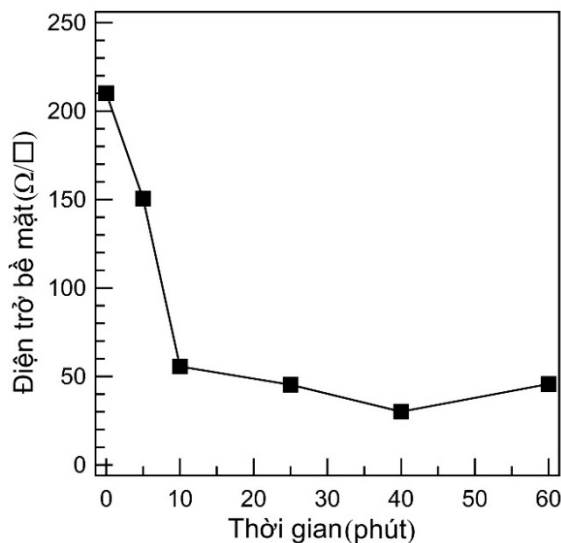
Đối với TCE, hai thông số quan trọng nhất là độ truyền qua và R_{SH} . Hình 6 là giá trị R_{SH} của các AgNW/ITO TCE với thời gian phun xạ lớp ITO khác nhau. R_{SH} đã giảm mạnh trong khoảng thời gian phun xạ ITO từ 0 đến 10 phút. Cụ thể R_{SH} đã giảm từ $210 \Omega/\square$ xuống còn $55.6 \Omega/\square$. Sau đó, tốc độ giảm của R_{SH} giảm dần; và trong khoảng thời gian từ 25 đến 60 phút thì R_{SH} dường như không thay đổi đáng kể. Để giải thích cho sự giảm R_{SH} của các AgNW/ITO TCE, chúng tôi đã vẽ sơ đồ mạch tương đương như được mô tả trong Hình 7. Điện trở vuông của các điện cực TCE là do 2 nguyên nhân gây nên, gồm điện trở của bản thân dây AgNW và điện trở của màng ITO [12]. Điện trở AgNW bao gồm điện trở bản thân sợi nano bạc (R_{AgNW}) và điện trở tiếp xúc (R_{TX}) giữa các AgNW với nhau. Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng R_{TX} rất lớn so với R_{AgNW} , do đó việc cải thiện được R_{TX} sẽ làm giảm mạnh điện trở của các TCE. Trong nghiên cứu này R_{TX} được cải thiện bằng cách phủ ITO bên ngoài các AgNW và kết quả cho thấy: trong khoảng thời gian phun xạ 0-10 phút, R_{SH} giảm mạnh được cho là do điện trở tiếp xúc giữa các AgNW đã được cải thiện. Trong khoảng thời gian phun xạ từ 10 đến 40 phút, sự giảm điện trở chủ yếu là do điện trở nền ITO giảm. Tuy nhiên khi tăng thời gian phun xạ lên 60 phút, điện trở R_{SH} của các lại tăng lên; sự tăng lên này có thể có thể được giải thích như sau. Như chúng ta đã biết, điện trở suất của ITO ($7.56 \times 10^{-5} \Omega\text{-cm}$) [13] là khá lớn so với Ag [14], nên các điện tử vẫn chủ yếu đi qua kênh dẫn là các dây nano bạc. Sau khi phủ ITO, các điện tử đi từ cực âm qua lớp ITO đến sợi dây bạc và đi sang cực dương. Khi lớp ITO mỏng, thì điện trở của bề dày lớp

ITO là không đáng kể. Tuy nhiên giá trị điện trở này sẽ tăng lên khi bề dày lớp ITO là đủ lớn. Do đó, sự tăng lên của điện trở bề mặt của các điện cực TCE ở thời gian phun xạ 60 phút có thể do sự ảnh hưởng của bề dày lớp ITO. Điện trở bề mặt của điện cực AgNW/ITO, với lớp ITO được phun xạ 60 phút, là khá thấp so với màng ITO không có sợi nano bạc (~ 200 Ω/□).

Để đánh giá tương quan giữa tính chất điện và tính chất quang của các TCE, chúng tôi tính toán thông qua công thức sau [15]:

$$FOM = \frac{OP}{DC} = \frac{\left[\left(\frac{1}{T}\right)^2 - 1\right] R_{SH}}{188.5}$$

trong đó $\sigma_{op}(\lambda)$ là độ dẫn quang (tại 550 nm) và σ_{dc} là độ dẫn điện một chiều của màng mỏng, T là độ truyền qua tại bước sóng 550 nm, R_{SH} là điện trở bề mặt. Tỷ số $\sigma_{op}(\lambda)/\sigma_{dc}$ chính là hệ số chất lượng (FOM) để so sánh tính chất quang và tính chất điện giữa các mẫu [16]. Theo như kết quả thu được ở trong nghiên cứu này thì R_{SH} đã được cải thiện đáng kể, tuy nhiên độ truyền qua lại giảm đi.



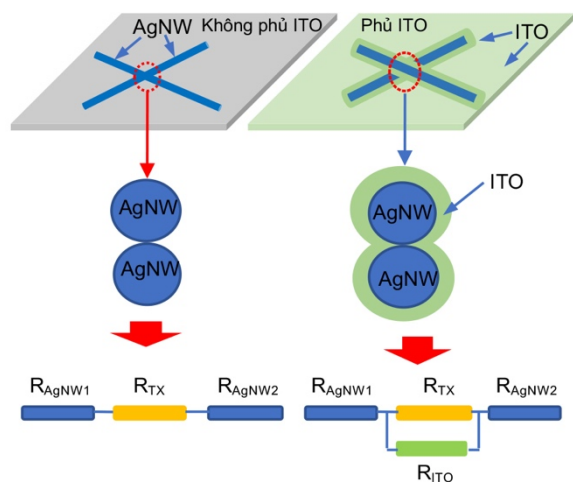
Hình 6. R_{SH} của các TCE AgNW/ITO với thời gian phun xạ ITO khác nhau: 0, 5, 10, 25, 40 và 60 phút.

Để đánh giá chất lượng các TCE chúng tôi phải dựa vào giá trị FOM, như được mô tả ở trong Bảng 1. Mẫu nào có giá trị FOM lớn nhất đồng nghĩa với chất lượng của mẫu đó tốt nhất. Quan sát giá trị FOM ta thấy, về cơ bản thì giá trị FOM tăng dần khi tăng thời gian phun xạ. Tuy nhiên, khi thời gian phun xạ là 60 phút thì giá trị FOM lại giảm. Theo bảng số liệu giá trị FOM lớn nhất đã thu được là 68,3 tại màng TCE được phun xạ ITO với thời gian 40 phút. Độ truyền qua và R_{SH} của màng này tương ứng là 83,9% và 30,1 Ω/□. Các điện cực TCE lý tưởng được sử dụng trong các linh kiện quang điện có giá trị điện trở bề mặt là 10 Ω/□ và độ truyền qua 90% tại bước sóng 550 nm. Tuy nhiên, thông thường các điện cực này phải được

chế tạo ở điều kiện nhiệt độ cao, do đó nó chỉ phù hợp với một số loại linh kiện nhất định vì nhiệt độ cao thường ảnh hưởng đến các lớp vật liệu khác.

Bảng 1. Giá trị truyền qua, R_{SH} và hệ số chất lượng của các TCE AgNW/ITO

Thời gian phun ITO (phút)	T(%) @550nm	R_{SH} (Ω/□)	FOM= $\sigma_{op}(\lambda)/\sigma_{dc}$
0	96,3	210,1	47,1
5	94,7	150,5	45,4
10	88	55,6	51,4
25	84,1	45,3	46
40	83,9	30,1	68,3
60	74	45,7	25,4



Hình 7. Sơ đồ mạch điện tương đương của màng mỏng AgNW và nanocompozit AgNW/ITO

4. Kết luận

Chúng tôi đã tổng hợp thành công AgNW bằng phương pháp polyol với đường kính dây từ 40 - 70 nm và chiều dài từ 5 - 30 μm. TCE với thời gian phun xạ ITO 40 phút thu được độ truyền qua 83,9% và R_{SH} 30,1 Ω/□ ứng với hệ số chất lượng (FOM) bằng 68,3; đây là màng có chất lượng tốt nhất đã thu được trong nghiên cứu này. Kết quả chỉ ra rằng màng điện cực nanocompozit AgNW/ITO rất có tiềm năng ứng dụng trong pin năng lượng mặt trời và linh kiện LED.

Lời cảm ơn

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

Tài liệu tham khảo

- [1] J. Y. L. Ki-Won Seo, J. Lee, J. Jo, C. Cho, Highly efficient (>10%) flexible organic solar cells on PEDOT-Free and ITO-Free transparent electrodes, *Adv. Mater.*, vol. 31, pp. 1902447, July 2019.
- [2] G. X. Liang, Y. D. Luo, J. G. Hu, X. Y. Chen, Y. Zeng, Z. H. Su, J. T. Luo, Influence of annealed ITO on PLD CZTS thin film solar cell Guang-Xing, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 358, pp. 762–764763, Jan. 2019.

- [3] M. Souada, C. Louage, J. Y. Doisy, L. Meunier, A. Benderrag, B. Ouddane, S. Bellayer, N. Nuns, M. Traisnel and U. Maschke, Extraction of indium-tin oxide from end-of-life LCD panels using ultrasound assisted acid leaching, *Ultrasonics-Sonochemistry*, vol.40, pp. 929–936930, Jan. 2018.
- [4] Z. Szabó, Z. Baji, P. B. Zsolt, C. I. Bársony, H. Y. Wang, and J. Volk, Homogeneous transparent conductive ZnOGa by ALD for large LED, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 379, pp. 304–308, Aug. 2016.
- [5] K. Samadzamini, J. Frounchi, and H. Veladi, A high optical transmittance and low cost touch screen without patterning, *Advances in Electrical and Computer Engineering*, vol.17, pp. 109, Feb. 2017.
- [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, pp. 108809, Aug. 2020.
- [7] J. Kwon, Y. D. Suh, J. Lee, P. Lee, S. Han, S. Hong, J. Yeo, H Lee, and S. H. Ko, Recent progress in silver nanowire based flexible/wearable optoelectronics, *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 6, pp. 7445–7461, Jun. 2018.
- [8] Y. Liu, J. Zhang, H. Gao, Y. Wang, Q. Liu, S. Huang, C. F. Guo, and Z. Ren, Capillary-force-induced cold welding in silver-nanowire-based flexible transparent electrodes, *Nano Letters*, vol.17, pp. 1090-1096, Jan. 2017.
- [9] R. R. da Silva, M. Yang, S. I. Choi[†], M. Chi, M. Luo, C. Zhang, Z. Y. Li, P. H. C. Camargo, S. J. L. Ribeiro, and Y. Xia, Facile synthesis of sub-20 nm silver nanowires through a bromide-mediated polyol method, *ACS Nano*, vol. 10, pp. 7892–7900, Aug. 2016.
- [10] P. A. Tuan, Nghiên cứu chế và chế tạo pin mặt trời Cu(Zn,Sn)(S,Se)₂ và Cu(In,Ga)(S,Se)₂, Ph.D dissertation, AIST, HUST, Hanoi, 2017.
- [11] R. R. da Silva, M. Yang, S. I. Choi, M. Chi, M. Luo, C. Zhang, Z. Y. Li, P. H. C. Camargo, S. J. L. Ribeiro, and Y. Xia, Physical vapor deposition technology for coated cutting tools: A review, *Ceramics International*, vol.46, pp. 18373–18390, Aug. 2020.
- [12] L. Hu, H. S. Kim, J. Y. Lee, P. Peumans and Y. Cui, Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes, *ACS Nano*, vol. 4, pp. 2955–2963, April 2010.
- [13] M. M. Aliyu, S. Hossain, J. Husna, N. Dhar, M. Q. Huda, K. Sopian and N. Amin, High quality indium tin oxide (ITO) film growth by controlling pressure in RF magnetron sputtering, pp. 002009-002013, 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Austin, TX, USA, 2012.
<https://doi.org/10.1109/PVSC.2012.6317992>
- [14] R. A. Matula, Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 8, pp. 1147, 1979.
- [15] T. B. H. Huynh, D. T. Chu, V. H. Hoang, T. T. H. Nguyen, T. T. Duong, V. A. Tran, T. H. Pham, Synthesis of gallium-doped zinc oxide (GZO) nanoparticles for GZO/silver nanowire nanocomposite transparent conductive electrodes, *J. Electron. Mater.*, vol. 49, pp. 3964–3971, April 2020.
- [16] Q. Xue, W. Yao, J. Liu, Q. Tian, L. Liu, M. Li, Q. Lu, R. Peng and W. Wu, Facile Synthesis of silver nanowires with different aspect ratios and used as high-performance flexible transparent electrodes, *Nanoscale Research Letters*, vol. 12, pp. 480, Aug. 2017.