

亚 10 纳米超薄金属膜:制备、光学性质及应用

胡元飞¹, 郑俊榕¹, 尤恩铭^{1**}, 丁松园^{2*}¹厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005;²国科大杭州高等研究院物理与光电工程学院, 浙江 杭州 310024

摘要 当金属膜厚度降低到几个纳米尺度时,其光学性质与体相金属显著不同,如具有宽波段红外高吸收率、可电调控的等离子激元和较强的非线性光学响应等。然而金属膜在电介质衬底上的润湿性较差,其在生长初期以岛状生长模式为主,难以生长成连续的超薄膜。首先介绍了超薄金属膜的介电函数理论。随后综述了制备超薄金属膜的主要方法,包括种子层法、有机修饰法、共沉积法和低温沉积法。接着介绍了超薄金属膜的光学性质及应用。最后从制备工艺、应用等方面展望了超薄金属膜相关研究的发展方向。

关键词 材料; 超薄金属膜; 表面等离子激元; 宽谱红外吸收; 非线性光学; 柔性透明导电

中图分类号

文献标志码

DOI: 10.3788/CJL221180

1 引言

当薄膜材料的厚度降低到数个纳米乃至亚纳米尺度时,其电学、光学等性质都发生显著变化^[1]。例如,单层过渡金属硫族化合物(TMDC)是直接带隙结构,而多层TMDC往往是间接带隙结构,其带隙宽度和吸收光谱均随层数的变化而改变^[2];单层或少层的石墨烯具有很高的载流子迁移率和饱和漂移速率及可电压或化学掺杂调控的等离子激元^[3-6]。

厚度小于 10 nm 的超薄金属膜(UTMF)也具有明显不同于体相金属的物理性质。1983年,Mahan等^[7]提出通过适当减小金、银、铂等金属厚度,可以提高其在红外波段的吸收率(厚度约为 10 nm 时吸收率达到极值)。2014年,Manjavacas等^[8]从理论上预测了超薄金属具有较强的等离子激元和非线性光学响应等性质。基于超薄金属膜纳米裁剪结构的等离子激元的共振波长相对金属厚膜显著红移,并且共振波长可通过电压调控;超薄金属的二次谐波、三次谐波、克尔效应等过程中的极化率远高于厚的金属^[9]。这些独特性质使得超薄金属膜有望实现一些独特的应用。

制备金属薄膜常采用物理气相沉积(真空热蒸发沉积、电子束蒸镀、磁控溅射、离子束溅射等)、化学气相沉积(原子层沉积)和外延生长等方法。然而,可控制备低粗糙度的超薄金属连续膜富有挑战性。由于金属在电介质衬底上的润湿性很差,金属在衬底上主要以岛状生长(Volmer-Weber)模式为主^[10]。在金属薄膜生长初期,主要形成一些金属岛(即岛状膜)。当膜

厚大于渗流阈值(Percolation Threshold)时,才形成连续的金薄膜。因此,制备超薄金属连续膜的一个关键环节就是抑制岛状生长,降低其渗流阈值。1998年,Martín-Palma等^[11]发现,用镍-铬作为种子层可以降低银膜表面的晶粒尺寸,并成功制备了 9 nm 厚的超薄银膜。2008年,Pattier等^[12]采用有机硅烷修饰衬底的方法,成功制备了 8 nm 厚的超薄金膜。随着制备工艺的发展,超薄金属连续膜的厚度已经降低至 1~2 nm。

本文首先介绍了超薄金属连续膜的介电函数理论。随后介绍了超薄金属膜的制备方法,包括种子层法、有机修饰法、共沉积法和低温沉积法,并比较了不同方法的优缺点。接着综述了超薄金属膜的独特性质及应用。最后讨论了超薄金属膜体系中有待进一步解决的基础科学问题并展望了未来发展方向。

2 超薄金属膜的介电函数理论

材料的光学介电函数反映了材料本征的折射、光吸收特性。再结合材料的几何形貌、入射光场的参数,就可以通过求解 Maxwell 方程组,理解特定形貌材料的光学性质。因此,有必要首先介绍超薄金属的介电函数理论。

绝大部分金属的介电函数可以用 Drude 模型描述^[8]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_b - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (1)$$

式中: ϵ_b 为d带电子引起的背景散射; ω 为入射光频率;

收稿日期: 2022-08-25; 修回日期: 2022-10-04; 录用日期: 2022-10-08; 网络首发日期: 2022-10-18

基金项目: 国家自然科学基金(22022304, 21872115, 21727807)、科技部重点研发计划(2021YFA1201502)

通信作者: *syding@ucas.ac.cn; **emyou@xmu.edu.cn

ω_p 为本征等离子体频率; γ 为非弹性散射速率。 ω_p 为金属体电荷密度 (n_B) 及电子有效质量 (m^*) 的函数:

$$\omega_p = \sqrt{4\pi n_B e^2 / m^*}, \quad (2)$$

式中: e 为电子电荷量。

γ 常常可用电子弛豫时间 (τ) 或电阻率 (ρ) 表示:

$$\gamma = \tau^{-1} = \epsilon_0 \omega_p^2 \rho, \quad (3)$$

式中: ϵ_0 为真空介电常数。

式(1)中 ϵ_b 随入射光频率的变化而变化(特别是在可见波段), 可通过对实验数据进行拟合获得^[13]。而在红外波段, ϵ_b 基本不随光频率改变^[8]。为了进一步简化, 在红外波段 ϵ_b 可近似为 1:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}. \quad (4)$$

常见金属的 ω_p 与 γ 均可通过查阅文献获得, 以金为例, $\hbar\omega_p = 9.6 \text{ eV}$, $\hbar\gamma = 71 \text{ meV}$ (\hbar 为约化普朗克常数)^[13]。需要注意的是, 上述取值是针对体相金而言的。Luhmann 等^[14] 制备了一系列厚度的连续金膜, 发现当厚度减小至 10 nm 以下时, 由于界面电子散射等效应, γ 将显著增大; 当厚度为 3 nm 时, $\hbar\gamma \approx 300 \text{ meV}$, 这导致超薄金膜的介电函数显著异于金厚膜(图 1)。

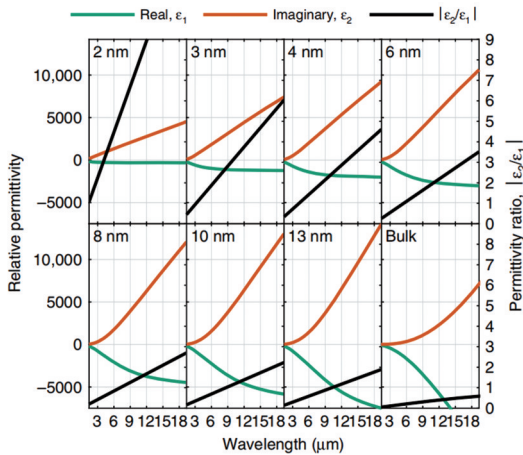


图 1 不同厚度超薄金膜的相对介电常数^[14]

Fig. 1 Relative permittivities of ultrathin gold films with different thicknesses^[14]

3 超薄金属膜的制备及表征

金属薄膜的性能在很大程度上取决于其制备技术^[15-16]。通常, 金、银等贵金属在电介质衬底上以岛状生长模式为主^[10], 难以制备超薄的连续膜。因此, 探索降低金属成膜的渗流阈值的方法^[17] 进而制备出超薄、连续以及平整的金属膜是这一领域的研究重点。研究者们已开发出一系列制备超薄金属膜的方法, 包括: 种子层法^[18]、有机修饰法^[12]、共沉积法^[19] 和低温沉积法^[20] 等。下面我们首先介绍金属薄膜的生长机理, 再讨论生长方法。

3.1 金属薄膜生长机理简介

金属薄膜的形成主要有三个步骤: 成核、聚集和厚度生长^[17]。其生长模式有三种: 1) 逐层生长 (Frank-van der Merwe) 模式; 2) 岛状生长模式; 3) 层岛复合 (Stranski-Krastanov) 模式。

如图 2 所示, 金属在衬底表面的润湿情况可以用杨氏方程^[21]来表示:

$$\gamma_s = \gamma_{m/s} + \gamma_m \cos \varphi, \quad (5)$$

式中: γ_s 代表衬底的表面能; γ_m 代表金属的表面能; $\gamma_{m/s}$ 代表金属/衬底界面的表面能; φ 代表接触角。当接触角 φ 等于 0° 时, 金属膜在衬底上完全润湿, 其生长模式为逐层生长。即当 $\gamma_s \geq \gamma_{m/s} + \gamma_m$ 时, 金属膜直接形成连续膜, 其厚度仅与沉积的量有关。而当接触角 φ 大于 0° 时, 对应 $\gamma_s < \gamma_{m/s} + \gamma_m$, 金属膜生长为岛状膜。

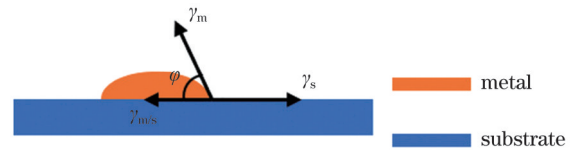


图 2 杨氏方程描述金属在衬底表面上的润湿情况^[21]

Fig. 2 Wettability of metal on substrate surface is described by Young's equation^[21]

黏附能 E_{adh} 定义为真空中分离金属和衬底界面的能量^[21]:

$$E_{adh} = \gamma_m + \gamma_s - \gamma_{m/s}. \quad (6)$$

当 $\gamma_s < \gamma_{m/s} + \gamma_m$, 即 $E_{adh} < 2\gamma_m$ 时, 金属在衬底上初始的生长模式为岛状生长模式。金、银等贵金属在电介质衬底上的黏附能 E_{adh} 通常远小于 $2\gamma_m$ ^[22], 因此它们在生长初期常在衬底上形成小的金属岛, 然后通过扩散形成大的三维岛。随着厚度的增加, 三维岛之间相互连接, 形成连续的膜。金属薄膜从岛状薄膜转变为连续薄膜时的厚度就称为渗流阈值。为了抑制岛状生长, 降低渗流阈值, 须改善其生长动力学, 如提高金属在衬底表面的黏附能 E_{adh} 。为了评估超薄金属膜的生长质量并建立生长工艺和性质性能的关系, 常常需对金属膜的形貌、电学、光学性质进行表征。下面我们首先介绍常用的表征超薄金属膜的方法, 然后再讨论制备超薄金属膜的方法。

3.2 超薄金属膜的表征方法

表面粗糙度是评估超薄金属膜表面平整度的重要参数。原子力显微镜 (AFM) 是表征超薄金属膜粗糙度的最常用的技术工具^[23]。超薄金属膜的性质表征通常涉及到电学和光学两类性质。表征电学性质的物理量通常为超薄金属膜的方块电阻和电阻率, 常用方法为直线型四探针法^[24]。表征超薄金属膜光学性质的物理量主要为可见、红外波段的透过率和反射率。主要测量方法分别为紫外可见分光光度计法和傅里叶变换红外光谱法 (FTIR)^[25]。

3.3 种子层法

金、银等贵金属在电介质衬底上的润湿性很差。在生长初期,金属原子在衬底表面迁移形成孤立的金属岛,随后更多的原子不断迁移聚集,使得孤立的金属岛不断变大,形成大的三维金属岛,这就是岛状生长模式。种子层法是在衬底上预沉积一层厚度为 1~2 nm 的材料(通常采用过渡金属,如钛、铬等)作为黏附层,它们在衬底上形成密集分布的、体积很小的金属岛,可以为后续目标金属的沉积提供成核位点,并且抑制目标金属原子在衬底上的迁移,相当于增大了金属在衬底表面的黏附能 E_{adh} 。运用该方法可显著改善贵金属在含有黏附层的衬底上的润湿性,增大金属薄膜与衬底的黏附能,从而提高薄膜表面平整度和连续性。该方法可降低薄膜的渗流阈值,是制备超薄、连续和光滑的金属膜的有效方法。

早在 1950 年,随着真空蒸发沉积技术的快速发展,铬就被用作铝膜和银膜生长的黏附层材料^[26]。1986 年,研究者利用银薄膜制备金属滤光片,这种薄膜能够增大可见光的透过率,并增大红外光的反射率,应用在建筑玻璃上可以降低夏季的能源消耗。在制备这种银薄膜时,需在两侧添加一层介电层,这层介电层不仅起到保护金属薄膜防止氧化的作用,还充当种子层的作用^[11,27]。例如, Martín-Palma 等^[11]在玻璃衬底上溅射沉积了 1 nm 厚的镍-铬层作为种子层,制备了 9 nm 厚的银膜。采用 AFM 发现含有镍-铬层的银膜的表面均方根粗糙度 ($R_q=2.2$ nm) 比没有镍-铬层的

银膜 ($R_q=2.5$ nm) 小,表面晶粒尺寸也更加均匀。Anders 等^[28]则采用 0.1 nm 厚的铌作为种子层,制备了 25 nm 厚的银膜,将银膜的表面粗糙度从 3.20 nm 降低到 0.81 nm。

不同的种子层材料会影响金属薄膜的表面粗糙度和渗流阈值。Vj 等^[29]在二氧化硅/硅(100)衬底上用电子束蒸发法制备了 2 nm 厚的锆种子层和 15 nm 厚的银膜。其中,没有锆层的银膜表面粗糙度为 6~8 nm,而含有锆层的银膜粗糙度降低至 0.6~0.8 nm。Formica 等^[18]在熔融石英衬底上通过磁控溅射法沉积了 1 nm 厚的铜并将其作为种子层,制备出 6 nm 厚的超薄银膜,表面粗糙度仅为 0.4 nm,用铜作种子层可以将超薄银膜的渗流阈值降低至 3 nm,而纯银膜的渗流阈值为 6 nm 左右。同时,Formica 的研究组还对比了利用铜、硅、钛三种种子层生长的超薄银膜的厚度和粗糙度。如图 3 所示,6 nm 厚的银[图 3(a)]、1 nm 厚的铜/6 nm 厚的银[图 3(b)]、1 nm 厚的硅/6 nm 厚的银[图 3(c)]和 1 nm 厚的钛/6 nm 厚的银[图 3(d)]的粗糙度分别为 4.7 nm、0.4 nm、4.4 nm 和 5.1 nm。可以看到,以铜作种子层生长的银膜表面最平整^[18]。

基于铜种子层生长超薄银膜这一关键策略,Maniyara 等^[30]在二氧化硅/硅和氟化钙两种衬底上,制备出渗流阈值低至 1 nm 的超薄金膜。不同于 Formica 的铜种子工艺,Maniyara 等在沉积 1 nm 厚的铜种子层后,将其暴露在空气中一段时间,铜自然氧化为氧化亚铜。研究表明,如果不加铜种子层,金膜的渗流阈

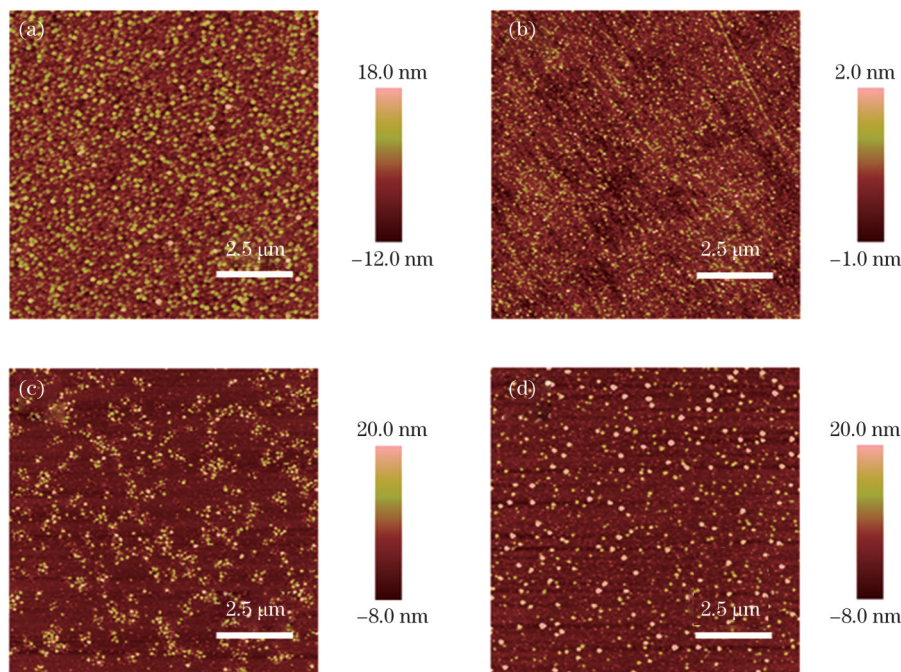


图 3 利用不同种子层制备的 6 nm 厚的银膜的表面形貌^[18]。(a)无种子层;(b)种子层为 1 nm 厚的 Cu;(c)种子层为 1 nm 厚的 Si;(d)种子层为 1 nm 厚的 Ti

Fig. 3 Surface morphologies of 6-nm-thick silver films prepared with different seed layers^[18]. (a) No seed layer; (b) seed layer is 1-nm-thick Cu; (c) seed layer is 1-nm-thick Si; (d) seed layer is 1-nm-thick Ti

值为 7 nm 左右;而预先沉积铜种子层后,金膜的渗流阈值可以降低至 1 nm。AFM 测得超薄金膜(沉积时设置的厚度为 3 nm)的实际厚度为 4.42 nm 左右 [图 4(a)、(b)],表面粗糙度仅为 0.22 nm。扫描电镜 (SEM) 图像显示,所制备的超薄金膜在 500 nm ×

500 nm 的范围内呈现出很好的连续性 [图 4(c)、(d)]。此外,研究者测量了 1 nm 厚的超薄金膜的薄层方块电阻为 1.5 k Ω /sq,可媲美单层石墨烯;3 nm 厚的金膜方块电阻大幅下降到 74 Ω /sq,证明制备的超薄金膜有很好的连续性。

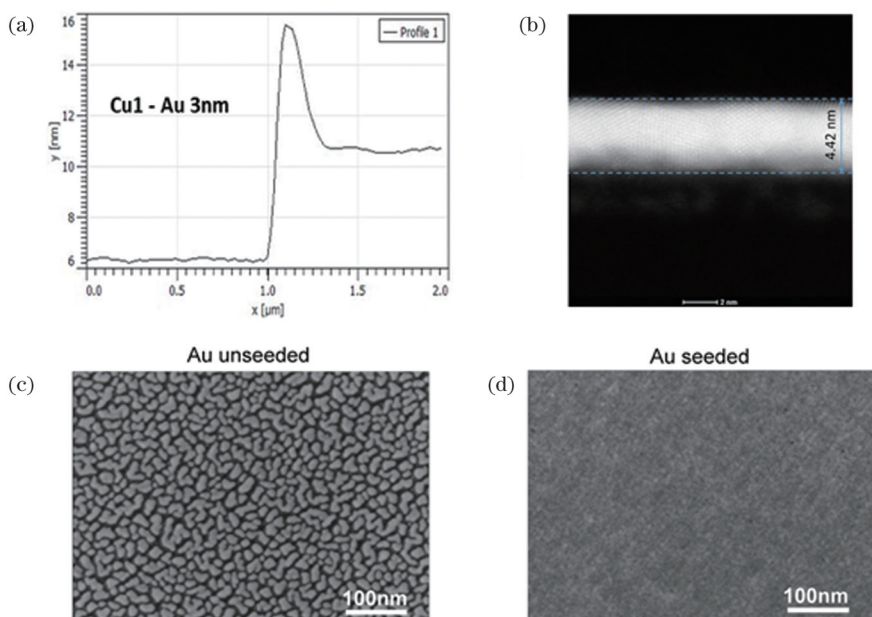


图 4 超薄 3 nm 金膜厚度和形貌的表征结果^[30]。1 nm 厚 Cu 种子层上生长的 3 nm 厚的 Au 膜的 (a) 高度曲线和 (b) 扫描透射电子显微镜 (STEM) 图像; (c) 没有种子层的 3 nm 厚的金膜和 (d) 有种子层的 3 nm 厚的金膜的 SEM 图像

Fig. 4 Characterization results of thickness and morphology of 3 nm ultrathin gold films^[30]. (a) Height profile and (b) STEM image for 3-nm-thick gold film grown on 1-nm-thick copper seed layer; SEM images of (c) 3-nm-thick gold film without seed layer and (d) 3-nm-thick gold film with seed layer

不同于 Maniyara 等的铜层自然氧化工艺, Martinez-Cercós 等^[31]直接使用氧化铜作为磁控溅射的靶材,沉积 0.5 nm 厚的氧化铜作为种子层,在氟化钙衬底上分别制备了 4 nm 厚的超薄金膜和超薄银膜。超薄金膜和银膜的表面粗糙度分别为 0.27 nm 和 0.21 nm。随后研究者测量了运用该方法制备的超薄金属膜的电学性质以确定渗流阈值。当银膜的厚度为 1.3 nm 时银膜依然表现出导电性,证明所制备的超薄银膜的渗流阈值小于 1.3 nm。超薄金膜也具有相似的特征,其渗流阈值小于 1.2 nm。

虽然种子层法在制备超薄金属膜方面十分有效,但有研究表明,种子层对金属膜的光学性质有一定的影响。例如,以铬^[32-33]或钛^[34-35]等种子层材料制备的超薄金膜在可见光波段具有较大的光学损耗^[20]。因此在采用种子层法制备超薄金属膜时,应考虑选用的种子层是否会对金属薄膜的性质产生较大的影响。

3.4 有机修饰

有机修饰法通常是在衬底上修饰一层带有特定基团的硅烷,从而增大金属在衬底上的黏附性,抑制岛状生长。比如,利用巯基硅烷 (MPTMS) 修饰硅、二氧化硅等衬底,可以制备出厚度小于 10 nm 的超薄金膜。主要原理如图 5(a) 所示,巯基硅烷上的一SH

基团与金反应形成 Au—S 键。在这个过程中, Au—S 键的形成限制了金原子在衬底表面的迁移,提高了金属与衬底界面的黏附能 E_{adh} , 从而有效抑制了岛状生长。

这一思想源于对金 (111) 表面吸附烷硫醇单层膜的研究^[36-37]。Goss 等^[38]在 1991 年对其进行了探索,他们在玻璃衬底上用 MPTMS 作为黏附层生长了 70 nm 厚的金电极,发现用 MPTMS 生长的金电极相比铬/金电极具有更好的导电性。Pattier 等^[12]在硅片上自组装 MPTMS,然后用普通溅射工艺在上面制备了 8 nm 厚的金膜,其表面粗糙度可达 0.7 nm 以下。Gothe 等^[39]开发了两种 MPTMS 快速沉积技术,可以在硅衬底上沉积 0.7 nm 厚的 MPTMS 单层膜,进而成功制备了 5 nm 厚的超薄连续金膜。除了 MPTMS 以外,氨基硅烷 (APTMS) 也可用于制备超薄金膜 [图 5(b)]。Sukham 等^[40]对比了利用有机修饰 APTMS 和以沉积铬作为种子层生长的超薄金膜的质量。他们分别在二氧化硅衬底上沉积了 1 nm 厚的 APTMS 和 1 nm 厚的铬,然后用电子束蒸镀法制备了 8 nm 厚的金膜。AFM 的测量结果显示,用 APTMS 黏附层生长的金膜表面粗糙度为 0.3 nm,而用铬种子层生长的金膜表面粗糙度为 0.4 nm。除此之外,他们还发现,用铬作种

子层制备的超薄金膜具有更大的等离激元损耗,而用 APTMS 生长的超薄金膜的实验测量的色散曲线与理论计算的结果相一致。

虽然 MPTMS 和 APTMS 这两种有机硅烷都可用于制备超薄金膜,但是二者对金膜表面粗糙度的影响存在一定的差异。Leandro 等^[41]的对比研究表明:没有

采用任何黏附层所制备的超薄金膜的表面由孤立的金岛组成[图 5(c)];APTMS 和 MPTMS 都有利于超薄金膜的制备,但用 APTMS 生长的金膜[图 5(e)]的表面粗糙度可达 0.26 nm,比用 MPTMS 生长的金膜[图 5(d)]更加平滑。此外,通过调控生长参数,研究者还制备出 5 nm 厚的高质量超薄金膜。

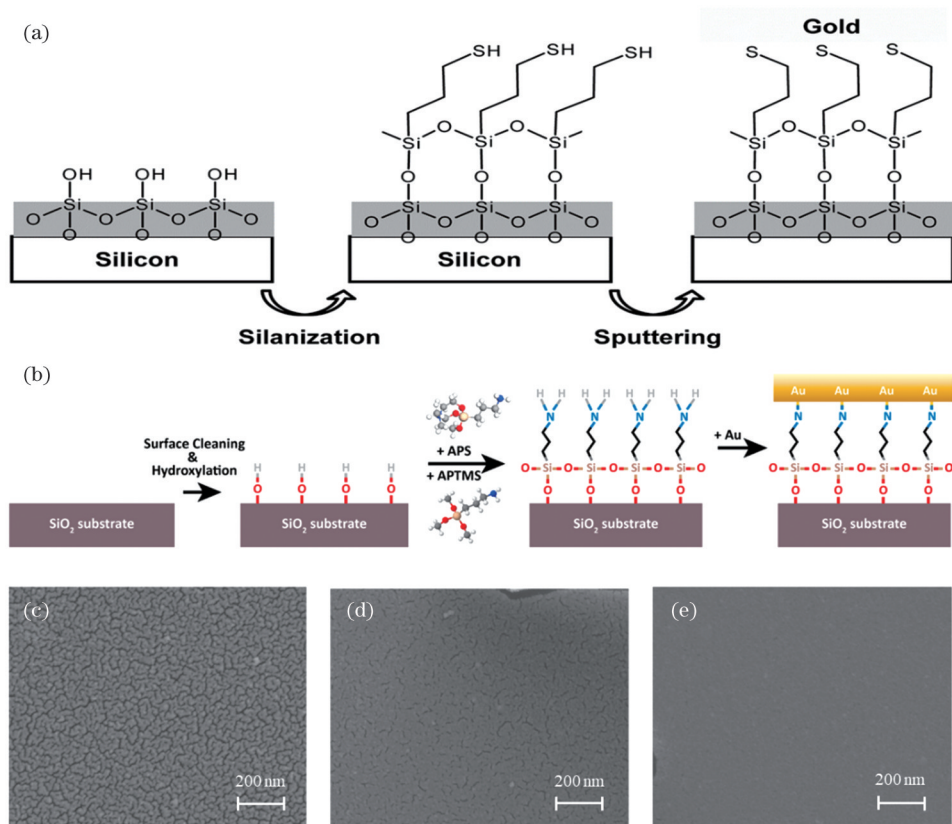


图 5 有机修饰方法的原理及制备的超薄金膜表面形貌^[12,41-42]。(a)MPTMS 制备超薄金膜的原理;(b)APTMS 制备超薄金膜的原理;(c)无黏附层时制备的超薄金膜的表面形貌 SEM 图像;(d)黏附层是 MPTMS 时制备的超薄金膜的表面形貌 SEM 图像;(e)黏附层是 APTMS 时制备的超薄金膜的表面形貌 SEM 图像

Fig. 5 Principle of organic modification method and surface morphologies of prepared ultrathin gold film^[12,41-42]. (a) Principle of preparing ultrathin gold films by MPTMS; (b) principle of preparing ultrathin gold film by APTMS; (c) SEM image of surface morphology of ultrathin gold film without adhesion layer; (d) SEM image of surface morphology of ultrathin gold film prepared by MPTMS adhesion layer; (e) SEM image of surface morphology of ultrathin gold film prepared by APTMS adhesion layer

目前,人们对有机硅烷修饰衬底是否会影后生长的超薄金属膜的光学性质尚存争议。Habteyes 等^[43]发现,使用有机黏附层不会对金属薄膜的等离激元特性产生显著的影响;而 Kossoy 等^[37]发现,用这种方法制备的薄膜的光学透过率明显低于理论预期值。此外,有机硅烷修饰衬底的方法还存在一些工艺上的局限性:1)该方法往往涉及一些复杂的工艺,包括气相蒸发、无真空沉积^[21]、浸没沉积、热辅助蒸发^[39]等;2)样品处理的时间相对较长,有些需要一周左右^[37]。因此,复杂的工艺和样品处理时间长等因素会限制其在大规模制备方面的应用。

3.5 共沉积

共沉积就是以类似掺杂的方式将少量的金属如铝、镍、铜、钛、铬等与目标金属同时沉积在衬底上以制

备金属薄膜,通过控制掺杂金属和目标金属的沉积速率可以制备出不同掺杂浓度的金属薄膜[图 6(a)]。利用这种方法制备的掺杂金属薄膜能保持目标金属薄膜良好的光电性能,同时能显著改善表面粗糙度,降低薄膜的渗流阈值^[21]。这些掺杂的金属相比目标金属更容易固定在衬底上,从而提供了成核位点,能够有效抑制目标金属的岛状生长,表现为具有较大的 E_{ath} 。

超薄银膜因其优良的电导率和低的可见光损耗,可用于制备等离激元器件以及光电器件。共沉积是制备高质量超薄银膜的一种重要方法。Zhang 等^[19]在制备银膜过程中共沉积了少量的铝,制备的银膜厚度为 9 nm。图 6(b)为没有掺杂铝的银膜,表面粗糙度为 10.8 nm,从 SEM 图中也能看出银膜呈岛状,不连续;图 6(c)为掺杂了少量铝的银膜,表面粗糙度为

0.86 nm, SEM图也展现出大面积(1500 nm × 1500 nm)的连续性。铝掺杂改善银膜粗糙度的原因可能是少量的铝原子改变了衬底表面结构。以 SiO₂ 衬底为例,

Al—O 键的键能大于 Ag—O 键的键能,因此少量 Al 原子可在 SiO₂ 表面形成黏附层,并成为 Ag 原子进一步沉积的成核位点^[44]。

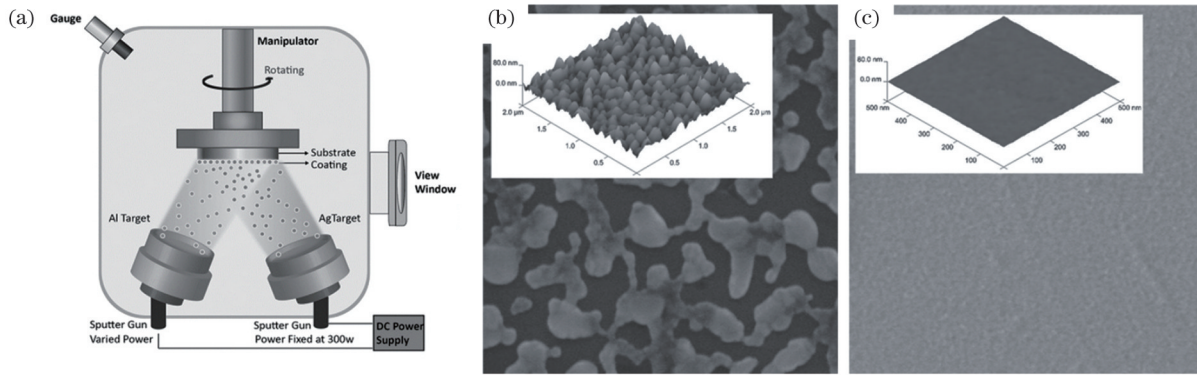


图 6 共沉积法示意图及银膜的 SEM 图和表面形貌图^[19]。(a)共沉积法示意图;(b)9 nm 纯银膜的 SEM 图,内插图表面形貌图;(c)9 nm 铝掺杂银膜的 SEM 图,内插图表面形貌图

Fig. 6 Diagram of co-deposition and SEM images and surface morphologies of silver films^[19]. (a) Diagram of co-deposition; (b) SEM image of 9 nm pure Ag film with surface morphology shown in inset; (c) SEM image of 9 nm Al-doped Ag film with surface morphology shown in inset

镍也可以和银共沉积以制备超薄银膜,Zhang 等^[45]展示了一种在 PET(Polyethylene Terephthalate)柔性衬底上制备的镍掺杂超薄银膜。7 nm 厚的镍掺杂银膜的表面粗糙度为 0.57 nm,其方块电阻为 18.92 Ω/sq。而 9 nm 厚的纯银膜粗糙度高达 10.8 nm,且表面形貌呈现很多孤立的银岛。研究者还进一步展示了该镍掺杂银膜在 300 °C 中退火时仍然保持光滑平整,证实该镍掺杂银膜具有较高的热稳定性。此外,还可以通过调节掺杂金属的浓度来改变超薄银膜的各种性质,如介电常数、电阻率和热稳定性等^[45]。性能可调使得这类超薄银膜在光电子器件中有广泛的应用。

3.6 低温沉积

衬底的温度对薄膜沉积质量有很大的影响^[46]。通过降低衬底温度,可降低金属原子在衬底上的迁移速度,从而抑制岛状生长^[47]。原子在衬底表面上的扩散系数(D)正比于原子在两个点之间的跳跃速度(k_s): $D = a^2 k_s$,其中 a 是点与点之间的有效跳跃距离。原子在表面的迁移速率 $k_s \propto \exp[-V_s/(k_B T)]$,其中 V_s 代表点与点之间的势垒, k_B 代表玻尔兹曼常数, T 代表衬底温度^[48]。可以看到,降低衬底温度有助于减缓金属原子的迁移速率。

Lemasters 等^[20]通过将熔融石英衬底降低到 -195 °C,制备了渗流阈值为 3 nm 的超薄金膜。其工艺示意图如图 7(a)所示:将液氮冷凝管置于磁控溅射样品台的下方,通过控制液氮进入冷凝管的流量,可将样品台的温度从室温(23 °C)降到 -195 °C,然后采用磁控溅射法在衬底上沉积金膜。

研究者研究了在不同温度衬底上沉积的理论厚度为 5 nm 的超薄金膜的表面形貌和光学、电学性质。如图 7(b)~(e)所示,当衬底温度为室温(23 °C)时,金膜

呈岛状,AFM测得的粗糙度为 0.48 nm;随着温度的降低,金膜表面的空洞逐渐减少;当温度降低至 -195 °C 时,金膜在 1000 nm × 1000 nm 的范围内呈现出大范围连续性,表面无明显的空洞,粗糙度仅为 0.13 nm。电阻率的测量结果证明该方法能够改善薄膜的光电性质,随着衬底温度从 23 °C 降低至 -195 °C,超薄金膜的方块电阻从 70.37 Ω/sq 下降至 15.76 Ω/sq [图 7(f)]。通过这种方法能够制备最小厚度为 2.95 nm 的金膜。值得注意的是,金和硅基类衬底的热膨胀系数的差异很小,对温度的依赖性小,因此在样品中不会出现压缩应变导致的翘曲。即便是在 -195 °C 下制备的样品,恢复到室温后,也没有观察到翘曲的出现。

这种低温沉积的新方法不需要黏附层就可以直接在衬底上制备出超薄连续的金膜,避免了各种黏附层对金属薄膜性质的影响,有利于未来制备各种基于超薄金属膜的光电器件、等离子器件。

3.7 其他方法

原子层沉积(ALD)技术在超薄金属膜制备方面具有广泛的应用。ALD作为一种气相沉积技术,能够通过化学反应沉积金属氧化物、金属单质等薄膜^[49]。ALD凭借对薄膜厚度原子级水平的控制,在一定程度上超越了其同类技术,如物理气相沉积和化学气相沉积^[50],被大量用于制备各种金属氧化物薄膜,如氧化铟^[51]、氧化铪^[52]、稀土锰酸盐^[53]薄膜等。ALD也可用于制备超薄金属膜^[54-59],例如 Lee 等^[60]采用 ALD 在 100 °C 的衬底上制备了 10 nm 厚的超薄 Pt 膜。Mäkelä 等^[58]利用热 ALD 方法制备了厚度为 21 nm 的金膜和 6 nm 厚的银膜^[57]。但 ALD 方法制备的金属膜往往呈现岛状不连续的结构,粗糙度较大,例如 Liu 等^[59]报道热 ALD 制备的金膜粗糙度达到了 6~8 nm。

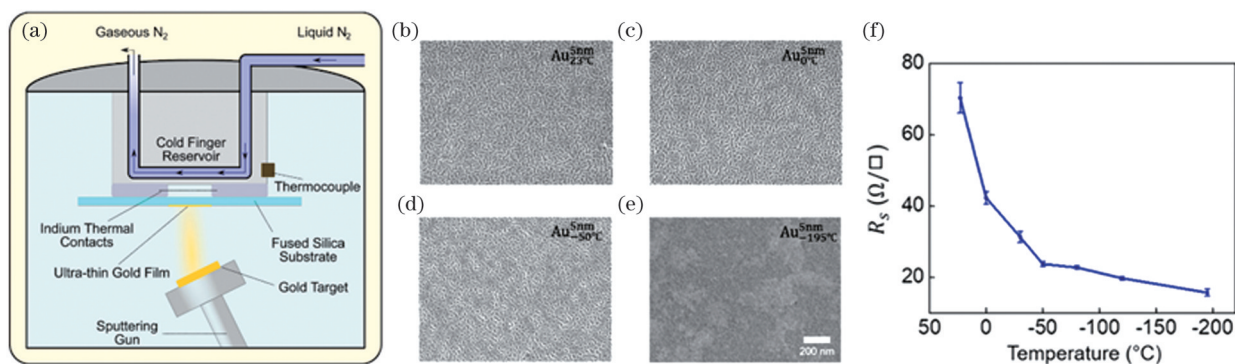


图7 低温沉积结果^[20]。(a)低温沉积示意图;(b)~(e)不同温度下沉积的5 nm厚的金膜的SEM图像;(f)超薄金薄膜的方块电阻与沉积温度的关系

Fig. 7 Results of low temperature deposition^[20]. (a) Diagram of low temperature deposition; (b)–(e) SEM images of 5-nm-thick gold films deposited at different temperatures; (f) block resistance of ultra-thin gold films as a function of deposition temperature

此外,利用化学合成方法制备金壳层纳米颗粒也是制备超薄金膜的一类方法。Halas课题组制备了厚度为22 nm的金壳层颗粒^[61]。Zhang等^[62-64]制备出厚度仅为8 nm的金壳层颗粒(图8),具体方法是将表面

修饰的SiO₂球放入由碳酸钾和氯金酸混合制备的金生长液中,利用CO作为还原剂,生长制备了金壳层颗粒,壳层厚度通过生长液的量来控制,最低可以达到8 nm。

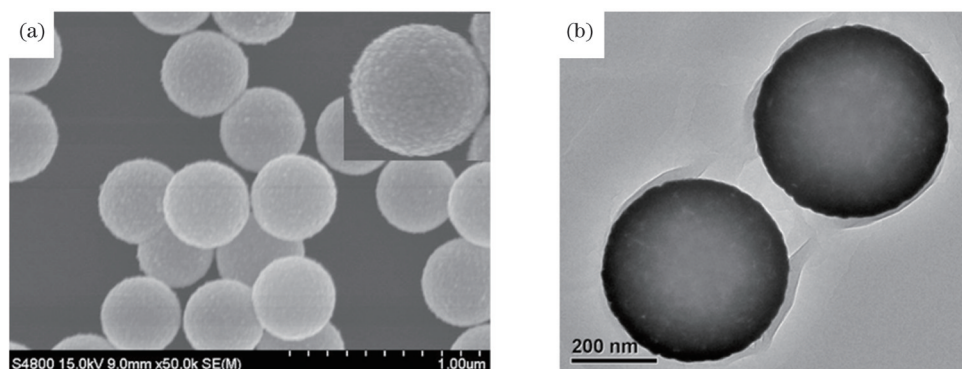


图8 8 nm厚金纳米壳的SEM和TEM图像^[64]。(a)SEM图;(b)TEM图

Fig. 8 SEM and TEM images of 8-nm-thick gold nanoshells^[64]. (a) SEM image; (b) TEM image

3.8 小结

采用电子束蒸镀、磁控溅射等方法,难以制备厚度小于10 nm的超薄、连续和平整的金属薄膜。通过沉积黏附层材料或者降低衬底温度等则可以攻克这一难点。从表1总结的这几种方法可以看到,铜种子层法制备超薄金属膜具有明显优势,制得的超薄金属膜的渗流阈值可低至1.84 nm。采用MPTMS或APTMS作为有机修饰剂也能够制得超薄金属膜,其中APTMS比MPTMS更易制得超平整超薄的金属膜。共沉积法主要用来制备超薄银膜,并且大多采用铝与银进行共沉积,以有效降低银膜的渗流阈值。低温沉积法不需要任何黏附层材料,能够制备出纯的超薄金属膜,未来可能有很好的应用前景。尽管原子层沉积法和化学合成纳米壳层法也可以制备薄层金属膜,但较难实现厚度10 nm以下的平滑薄膜。

4 超薄金属膜的性质及应用

得益于超薄金属膜制备工艺的发展,越来越多的

文章报道了超薄金属膜的独特光学性质,包括等离子共振红移、可电调控、非线性系数大以及红外阻抗匹配吸收、可见光区透明等性质。本节首先介绍超薄金属膜的独特性质,再综述其潜在应用。

4.1 等离子激元的光子学性质

金属、石墨烯等纳米裁剪结构支持局域表面等离子激元的共振激发^[66],可将入射光场压缩至纳米结构表面,也可将纳米结构表面附近的光发射体如量子点的近场增强辐射到自由空间。利用上述效应,局域等离子激元纳米结构及超表面^[67]被广泛应用于表面增强拉曼散射^[68]、表面增强红外吸收^[69]、超灵敏传感^[70]、光热治疗^[71]等领域中。正如本文第2节所介绍的,超薄金属膜结构的厚度明显小于金属电子自由程,金属介电性质也明显异于其体相金属,许多工作已经在理论及实验上证实了金属薄膜变薄时的等离子激元共振红移以及可电调控等现象。

2015年,de Abajo等^[72]理论推导得出超薄金属微纳结构(圆盘、条带等)的一阶等离子激元共振波长与厚

表 1 各方法相关工作的总结
Table 1 Summary of relevant work for each method

Method	Substrate	Thickness and material	Adhesion layer	Percolation threshold /nm	R_q /nm	Ref.
Seed layer	Glass	9 nm Ag	Ni-Cr	—	2.2	[11]
	Fused silica	6 nm Ag	Cu	3	0.4	[18]
	CaF ₂	3 nm Au	Cu(Cu ₂ O)	1	0.22	[30]
	Si _x N _y /Si	2 nm Au	Cu(Cu ₂ O)	1.84	0.019	[14]
	CaF ₂	4 nm Au 4 nm Ag	CuO	1.2	0.21 0.27	[31]
Organic modification	Si	8 nm Au	MPTMS	—	0.7	[12]
	Si	6 nm Au	APTMS	5	0.3	[41]
	SiO ₂ /Si	8 nm Au	APTMS	—	0.3	[40]
Co-deposition	SiO ₂ /Si	6 nm Al-doped Ag	—	—	0.37	[44]
	Flexible transparent conductor	7 nm Ni-doped Ag	—	—	0.57	[45]
	Glass	4 nm Al-doped Ag	Ta ₂ O ₅	4	0.76	[65]
Cryogenic deposition	Fused silica	4 nm Au	—	3	0.24	[20]
ALD	Si	20–30 nm Au	—	—	6–9	[59]
Chemical synthesis	SiO ₂	8 nm Au	—	—	—	[64]

度的平方根成反比 [图 9(a)]。当金属圆盘的厚度减小到数个原子尺度时,它们的等离激元共振波长可以红移到近红外波段。2019年,Maniyara 等^[30,73]制备了 8~12 个原子层厚的超薄银膜条带 [图 9(b)] 及 3~15 nm 厚的超薄金膜条带,证明了该类超薄金属条带结构的等离激元共振频率随膜厚的减小而红移的变化趋势 [图 9(d)]。当银原子层由 12 层减小到 8 层时,条

带的共振波长红移了大约 1 μm [图 9(d)]。随着金条带厚度从 15 nm 减小到 3 nm,其色散曲线逐渐偏离自由空间光的色散曲线 [图 9(c)]。另外,Zhang 等^[62]在合成的金壳层包覆二氧化硅纳米颗粒中,发现随金壳层厚度的减小,等离激元共振峰显著红移 [图 9(e)],当壳层厚度从 32 nm 减小至 8 nm 时,纳米颗粒的消光峰从 870 nm 红移至 1000 nm。

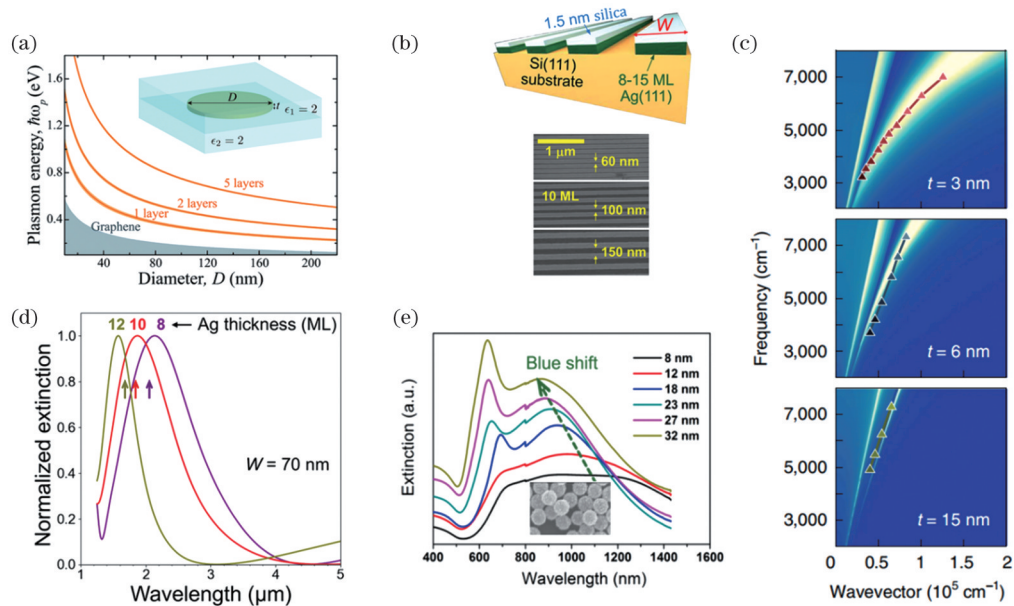


图 9 超薄金属膜的等离激元红移现象。(a) 1~5 层金属圆盘的偶极共振频率随直径的变化^[72]; (b) 超薄银膜条带示意图及 SEM 图^[73]; (c) 不同厚度金膜条带的色散曲线^[30]; (d) 宽度为 70 nm 的不同厚度银膜条带的归一化消光谱^[73]; (e) 含有 8~32 nm 厚金壳层的 SiO₂ 纳米粒子的消光谱^[62]

Fig. 9 Red-shifting of plasmon of UTMF. (a) Dipole resonance frequencies of 1–5 layer metal disks as a function of diameter^[72]; (b) schematic and SEM images of ultrathin Ag film ribbon^[73]; (c) dispersion curves of Au film ribbons with different thicknesses^[30]; (d) normalized extinction spectra of Ag film ribbons with width of 70 nm and different film thicknesses^[73]; (e) extinction spectra of SiO₂ nanoparticles containing 8–32 nm thick gold shells^[62]

石墨烯的线性色散关系导致费米能级附近的态密度接近于零,注入少量的电荷就可显著地改变其表面电荷密度(n_s)^[8,74-75]。金属的体电荷密度很大($\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$),降低金属膜厚度(t)至数个纳米就可实现较小的本征表面电荷密度,即 $n_s = n_b t$ 。进一步,可通过外加电压调控超薄金属结构的表面电荷密度[图 10(a)]^[8]。2014 年,Manjavacas 等^[8]在理论上对单层金原子圆盘的 n_s 进行电压调控,发现当 n_s 增加或减小 $2.76 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 时, ω_p 蓝移或红移了约 0.1 eV,共振频率偏移量与半峰全宽的比值变化了

约 1.6;而在相同电压条件下,金纳米球的共振频率几乎没有变化,如图 10(a)、(b)所示。2019 年,Maniyara 等^[30]在实验中证实了这种现象,他们发现施加 4 V 的偏压可以使 3 nm 厚金膜条带的等离激元共振峰移动 200 nm 左右[图 10(c)、(d)],并通过拟合实验光谱得出表面电荷密度改变了 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$,相对初始表面电荷密度降低了 17%。而对于 6 nm 及 15 nm 厚的金膜,在同样的偏压下表面电荷密度只能分别发生 8% 和 3% 的改变,共振峰不会发生明显的移动。

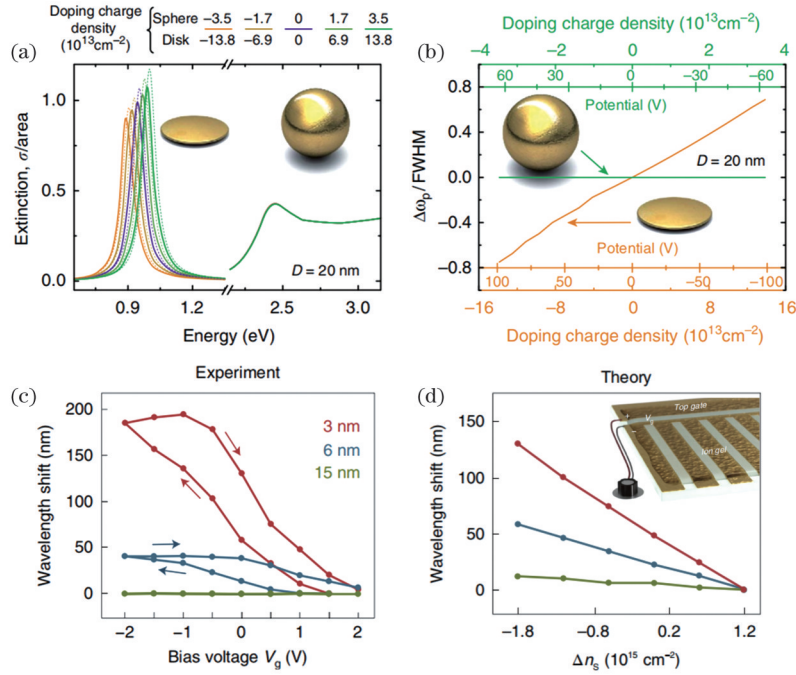


图 10 超薄金属膜的电调控等离激元。(a)直径均为 20 nm 的单原子层金圆盘及金球的消光谱随掺杂电荷密度的变化^[8]; (b)金圆盘及金球的共振能量偏移量与半峰全宽的比值随掺杂浓度的变化^[8]; (c)实验测量的不同厚度 UTMF 在整个电压循环内的等离激元共振波长的偏移^[30]; (d)通过改变有效表面载流子密度模拟的等离激元共振波长的偏移,插图为通过离子凝胶动态调谐 UTMF 纳米带的概念图^[30]

Fig. 10 Gate-tunable plasmons in UTMF. (a) Extinction spectra of single-atom layer gold disk and gold sphere with diameter of 20 nm as a function of doping charge density^[8]; (b) ratio of resonance energy offset to full width at half-maximum as a function of doping concentration for gold disk and gold sphere^[8]; (c) measured offsets of plasmonic resonant wavelength in whole voltage cycle for UTMF with different thicknesses^[30]; (d) simulated shift of plasmonic resonant wavelength by varying effective surface carrier density with conceptual view of dynamic tuning of UTMF nanoribbons by ion-gel gating shown in inset^[30]

4.2 宽波段吸收

金属在低频波段($\omega \ll \epsilon_0 \rho \omega_p^2$)近似满足介电常数实部远小于虚部(即折射率实部约等于虚部)。在此条件下, Hadley 等^[76-78]推导发现,当金属薄膜阻抗为 $188 \Omega/\text{sq}$ 时(满足阻抗匹配条件),金属薄膜的吸收率为 50%,且与波长无关。然而,对于金等电阻率较小的贵金属,仅在远红外波段才能满足 $\omega \ll \epsilon_0 \rho \omega_p^2$ 的条件;并且必须在很小的厚度 d 下才能使薄膜阻抗(ρ/d)接近 $188 \Omega/\text{sq}$ 。1983 年, Mahan 等^[7]在理论上提出,通过适当减小金、银、铂等金属薄膜的厚度,可以提高吸收率(厚度约为 $1 \times 10^{-8} \text{ m}$ 时达到极值),并测得厚度

为 $8 \times 10^{-9} \text{ m}$ 的超薄铂(硅衬底上)在 $3.39 \mu\text{m}$ 波长处的吸收率为 50%。1993 年, Bauer 等^[79]使用薄膜阻抗为 $188 \Omega/\text{sq}$ 的材料,在理论上设计了宽波段吸收结构。2020 年, Luhmann 等^[15]在实验中发现,当金膜厚度减小时,它的电阻率会逐渐上升。当厚度为 2.5 nm 左右时,可以达到阻抗匹配条件所需的 $188 \Omega/\text{sq}$,如图 11(a)、(b)所示。同时由于电阻率的上升,在 $3 \mu\text{m}$ 以上波段就可满足 $\omega \ll \epsilon_0 \rho \omega_p^2$ 的条件。从不同厚度金膜的透反射谱可以看出[图 11(c)],当厚度小于 2 nm 时,以透射为主;当厚度大于 4 nm 时,以反射为主。厚度为 2~4 nm 的超薄金膜的透射率、反射率均较小,在整个中红外波段都有 50% 左右的吸收率[图 11(d)]。

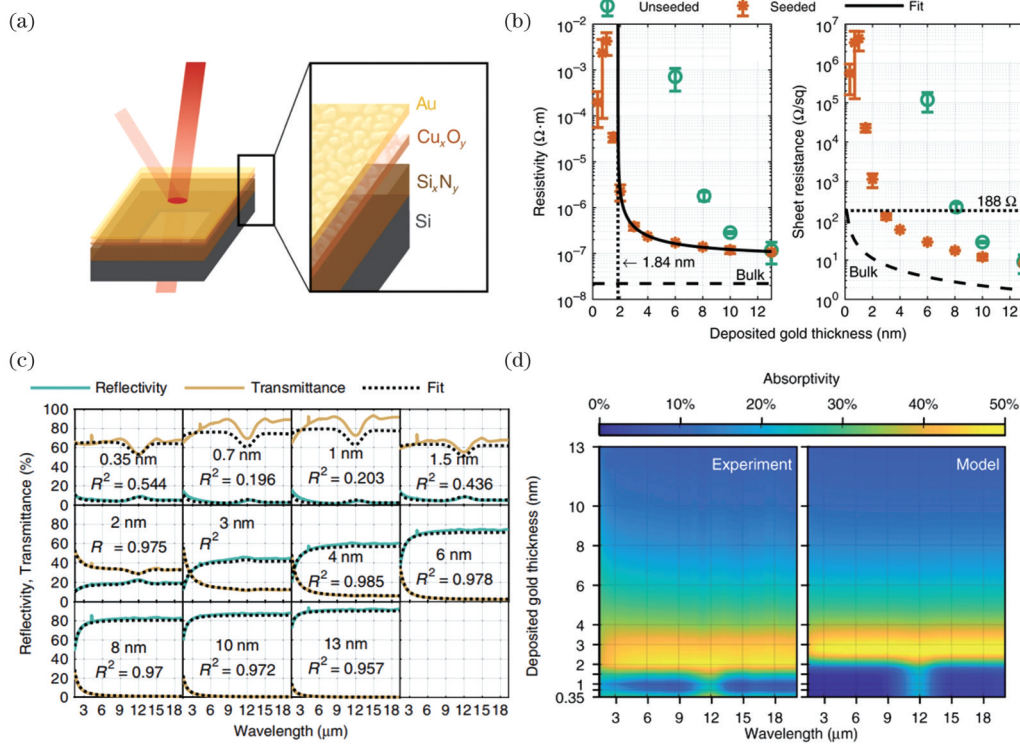


图 11 超薄金膜的电学及光学性质^[15]。(a)制备的结构及探测光入射方向示意图；(b)金膜的电阻率及阻抗随厚度的变化曲线；(c)不同厚度金膜的透、反射谱；(d)实验(左)及模拟(右)的不同厚度超薄金膜的吸收谱

Fig. 11 Electrical and optical properties of ultrathin gold films^[15]. (a) Schematics of prepared structure and incident direction of detection light; (b) resistivity and sheet resistance of Au films as a function of deposited thickness; (c) transmission and reflection spectra of Au films with different thicknesses; (d) experimental (left) and simulated (right) absorption spectra of ultrathin gold films with different thicknesses

这种宽波段红外吸收的特性使得超薄金膜成为潜在的红外-太赫兹电磁波控制器件,如激光锁模饱和吸收体材料、红外探测器光敏材料等。

4.3 非线性响应

超薄金属中的限域效应使金属的自由电子量子化为多个子带,子带间的偶极跃迁矩为单个电子电荷量乘以数纳米,远大于传统的非线性晶体的偶极跃迁矩^[80]。此外,金属相较于半导体具有更高的自由电子密度,也使金属量子阱的非线性响应强于常规的半导体量子阱。Xenogiannopoulou等^[81]测量了石英衬底上不同厚度金膜[图12(a)]的三阶非线性响应,发现随着厚度的减小,非线性系数逐渐升高[图12(b)]。Qian等^[82]制备了金膜厚度为3 nm的量子阱[图12(c)],非线性系数达到 $(0.49 + 2.0i) \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-2}$,与厚度为15 nm的金膜结构相比,提高了3~4个量级 $[\sim 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-2}]$,图12(d)]。Echarri等^[9]分别使用量子力学模拟及经典的方法计算了(111)晶向超薄银膜中等离激元介导的非线性响应,结果均表明二次谐波、三次谐波、Kerr非线性极化率随着厚度的减小而显著增大[图12(e)]。与基于局域等离激元共振的纳米颗粒相比,超薄金属膜量子阱结构具有宽波段响应和散射小等优点,同时与半导体加工工艺兼容,有望在片上非线性光学中得到广泛应用。

4.4 柔性透明导电

透明电极是许多光电子器件(如太阳能电池、光电探测器、发光二极管等)的重要组成部分^[83]。目前使用最广泛的掺锡氧化铟(ITO)透明电极面临机械灵活性差、成本高和制备工艺复杂等问题^[84-85]。超薄金属薄膜由于具有良好的导电性和机械灵活性而被认为是ITO的理想替代者^[45],其作为透明电极被应用在各种器件中^[21]。例如Zhao等^[86]制备了基于镍掺杂8 nm超薄银膜的发光二极管[图13(a)],电极透过率达到80%,量子产率比ITO电极高30%[图13(b)]。通过设计多层膜光学结构如抗反膜、谐振腔等,可以进一步提高超薄金属透明电极的透光率。例如, Ji等^[87]设计并制备了由56 nm Al_2O_3 /6.5 nm Cu掺杂的Ag/24 nm ZnO/PET组成的透明电极,与PET衬底相比,其相对透射率超过100%,在整个可见波段内的平均绝对透光率也达到88.1% [图13(c)、(d)],且导电性能优异(阻抗为18.6 Ω/sq)。更多关于超薄金属透明电极的工作请见文献^[21]。

超薄金属膜具有与ITO相当的透过率。然而,超薄金属膜具有比ITO更好的机械性能,能够更大程度地弯曲而不会断裂;超薄金属膜的厚度通常为10 nm级别,相比ITO的几百纳米,电极的厚度大幅降低^[88]。这些优点使得超薄金属膜有望在某些综合高性能需求的应用场景中取代ITO。

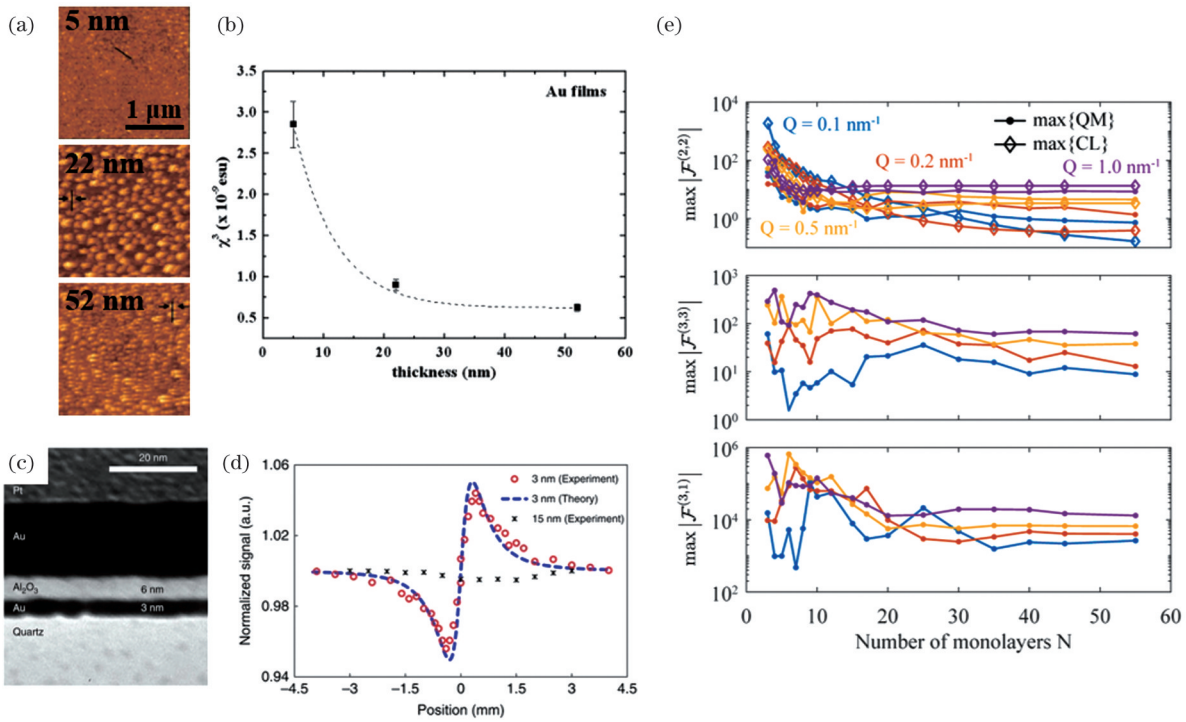


图 12 超薄金属膜的非线性响应。(a)制备的不同厚度金膜的AFM图^[81];(b)测量的金膜的三阶极化率;(c)金属量子阱截面的STEM图像^[82];(d)金膜厚度为3 nm和15 nm时的闭环z扫描曲线^[82];(e)计算的二次谐波、三次谐波、Kerr非线性极化率随厚度及波矢的变化^[9]

Fig. 12 Nonlinear response of ultrathin metal films. (a) AFM images of prepared gold films with different thicknesses^[81]; (b) measured third-order polarizability of gold films^[81]; (c) STEM image of metal quantum well cross section^[82]; (d) closed-loop z-scan curves for gold films with thicknesses of 3 nm and 15 nm^[82]; (e) variation of calculated second harmonic, third harmonic and Kerr nonlinear polarizability with thickness and wave vector^[9]

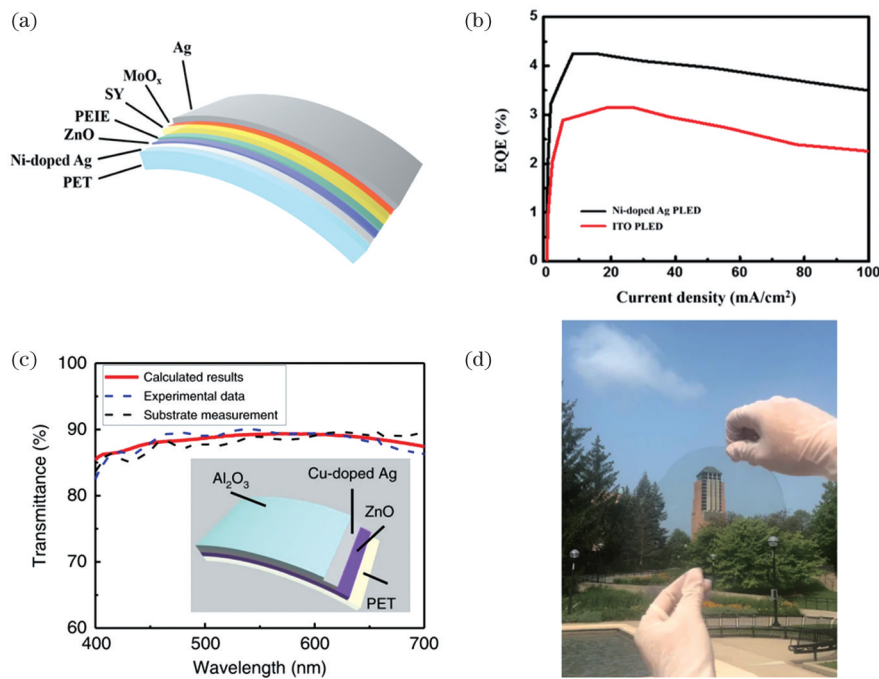


图 13 透明电极的性质。(a)使用超薄镍掺杂银基柔性透明电极的柔性聚合物发光二极管示意图^[86];(b)超薄镍掺杂银基和ITO基的发光二极管的外量子效率^[86];(c)计算和测量的介质-金属-介质结构透明电极的透射率曲线^[87];(d)制备的柔性电极的照片^[87]

Fig. 13 Properties of transparent electrode. (a) Schematic of flexible polymer light-emitting diodes (PLEDs) using ultrathin Ni-doped Ag-based flexible transparent electrode^[86]; (b) external quantum efficiencies of Ni-doped Ag-based and ITO-based PLEDs^[86]; (c) calculated and measured transmittance curves of transparent electrode with dielectric-metal-dielectric structure^[87]; (d) photograph of fabricated flexible electrode^[87]

5 总 结

本文从金属薄膜的光学介电函数理论出发,首先介绍了薄膜厚度降低到数个纳米尺度导致介电函数显著偏离体相金属的现象。然后介绍和对比了制备超薄金属膜的主要方法,最后综述了超薄金属膜的性质及应用(图 14)。随着工艺技术的进步,制备金属薄膜的方法已经不再局限于单一的物理气相沉积法或化学气相沉积法。为了制备出厚度小于

10 nm 的超薄金属膜,在传统方法的基础上逐渐发展出一些新的技术,如:种子层法、有机修饰法、共沉积法和低温沉积法等。这些方法的共同目标是抑制金属薄膜在衬底上的岛状生长,降低渗流阈值。目前工艺已经可以制备 1.84 nm 厚的连续、超平整、超薄金膜。由于采用了种子层,不同工艺流程制得的超薄金属膜的性质可能会有些差别,超薄金属膜制备工艺、精细结构和对应性质的关系是需要进一步阐明的基本科学问题。

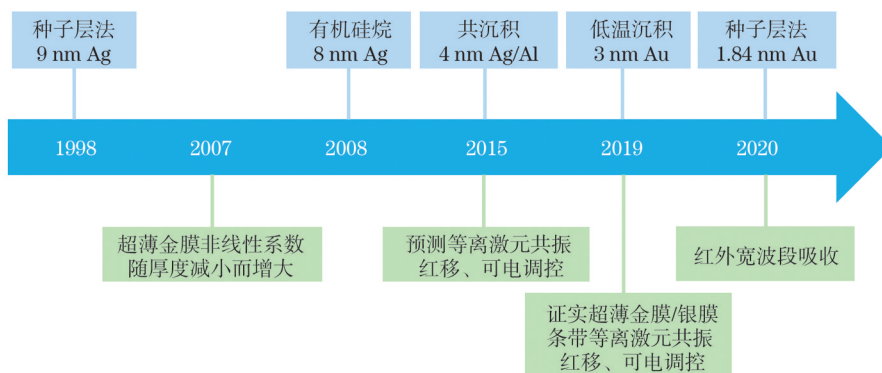


图 14 超薄金属膜的发展历程

Fig. 14 Development history of ultrathin metal film

6 展 望

超薄金膜展现出一系列突出的新颖光学性质,如电调控近红外等离激元光学性质、宽波段吸收、很强的光学非线性效应、柔性透明导电性质等。未来可以结合一些微纳加工方法将其制备成纳米裁剪结构、包覆在介质纳米材料表面的复合结构等。同时需要在制备方法上进行改进,比如在制备裁剪结构时保证非加工区的金属膜结构不会被破坏,在纳米形貌介质表面上生长超薄金属膜等,这些都面临着很大的技术挑战。此外,具有特殊电磁响应和化学特性的超薄合金膜的制备工艺也值得探索。

由于超薄金属膜的等离激元共振频率高于掺杂石墨烯(因金属自由电子密度远大于掺杂石墨烯),共振波段大都位于近红外。超薄金属膜的近红外可调谐等离激元与石墨烯的中远红外等离激元形成了很好的互补,覆盖整个红外波段,被应用于增强光谱、传感、光热治疗等领域中。近期的工作证明,金属吸收光后产生的热载流子可越过金属-半导体之间的肖特基势垒,实现对光的探测^[89-91]。超薄金属膜宽波段吸收的性质有利于宽波段热载流子光电探测器的发展。超薄金属膜的厚度很小,因此可以忽略其热质量。利用热载流子弛豫后的热效应,可能发展新型光热电探测器。此外,金属-半导体结构可以与现有半导体工艺兼容。而超薄金属膜的超薄特性还可与纳米光子波导结合^[92],实现芯片尺度的集成非线性光学的应用。

虽然已经有大量的研究工作报道了超薄金属膜的

许多性质,但电子结构、能量传递过程(电子-电子、电子-声子碰撞时间尺度)和电子非局域效应等超薄金属膜本身的基础物理问题尚待研究。当超薄金属膜与其他二维材料(如石墨烯、过渡金属硫族化合物等)构成异质结构时,可能会有新奇的物理效应,这些都有待进一步探索研究。另外,实验中测量的超薄金膜的宽波段吸收特性仅到 20 μm 左右。但根据阻抗匹配吸收理论,超薄金属膜宽波段吸收特性可一直向长波方向拓展,预示着超薄金属膜可能在远红外、太赫兹波段具有重要的应用。超薄金属膜作为一种新兴的准二维材料,在制备、性质、应用等方面都具有广阔的空间。随着制备工艺的不断发展和未来更薄、更平整和更大面积的超薄金属膜值得期待;同时,越来越多超薄金属膜的独特性质及其应用场景开发也十分值得期待。

参 考 文 献

- [1] Britnell L, Ribeiro R M, Eckmann A, et al. Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films[J]. Science, 2013, 340(6138): 1311-1314.
- [2] Liu G B, Xiao D, Yao Y G, et al. Electronic structures and theoretical modelling of two-dimensional group-VIB transition metal dichalcogenides[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(9): 2643-2663.
- [3] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191.
- [4] Liu M, Yin X B, Ulin-Avila E, et al. A graphene-based broadband optical modulator[J]. Nature, 2011, 474(7349): 64-67.
- [5] Rodrigo D, Limaj O, Janner D, et al. Mid-infrared plasmonic biosensing with graphene[J]. Science, 2015, 349(6244): 165-168.
- [6] 骆鹏, 韦玮, 兰桂莲, 等. 基于石墨烯/黑磷异质结构的各向异性表面等离激元共振光谱及红外传感特性(特邀)[J]. 光子学报,

- 2021, 50(10): 1024001.
- Luo P, Wei W, Lan G L, et al. Anisotropic surface plasmon resonance spectroscopy and infrared sensing properties employing graphene-black phosphorus heterostructure (invited) [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2021, 50(10): 1024001.
- [7] Mahan G D, Marple D T F. Infrared absorption of thin metal films: Pt on Si[J]. *Applied Physics Letters*, 1983, 42(3): 219-221.
- [8] Manjavacas A, García de Abajo F J. Tunable plasmons in atomically thin gold nanodisks[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3548.
- [9] Echarri Á R, Cox J D, Iyikanat F, et al. Nonlinear plasmonic response in atomically thin metal films[J]. *Nanophotonics*, 2021, 10(16): 4149-4159.
- [10] Sennett R S, Scott G D. The structure of evaporated metal films and their optical properties[J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1950, 40(4): 203-211.
- [11] Martín-Palma R J, Vázquez L, Martínez-Duart J M, et al. Silver-based low-emissivity coatings for architectural windows: optical and structural properties[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, 53(1/2): 55-66.
- [12] Pattier B, Bardeau J F, Edely M, et al. Cheap and robust ultraflat gold surfaces suitable for high-resolution surface modification[J]. *Langmuir*, 2008, 24(3): 821-825.
- [13] Yu R W, Liz-Marzán L M, García de Abajo F J. Universal analytical modeling of plasmonic nanoparticles[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(22): 6710-6724.
- [14] Luhmann N, Høj D, Piller M, et al. Ultrathin 2 nm gold as impedance-matched absorber for infrared light[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 2161.
- [15] 崔铮. 微纳米加工技术及其应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- Cui Z. Micro-nanofabrication technologies and applications[M]. Beijing: Higher Education Press, 2009.
- [16] 顾长志. 微纳加工及在纳米材料与器件研究中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- Gu C Z. Micro-nano processing and its application in nanomaterials and devices[M]. Beijing: Science Press, 2013.
- [17] Kaiser N. Review of the fundamentals of thin-film growth[J]. *Applied Optics*, 2002, 41(16): 3053-3060.
- [18] Formica N, Ghosh D S, Carrilero A, et al. Ultrastable and atomically smooth ultrathin silver films grown on a copper seed layer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(8): 3048-3053.
- [19] Zhang C, Zhao D W, Gu D E, et al. An ultrathin, smooth, and low-loss Al-doped Ag film and its application as a transparent electrode in organic photovoltaics[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(32): 5696-5701.
- [20] Lemasters R, Zhang C, Manjare M, et al. Ultrathin wetting layer-free plasmonic gold films[J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(11): 2600-2606.
- [21] Zhang C, Ji C G, Park Y B, et al. Thin-metal - film - based transparent conductors: material preparation, optical design, and device applications[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(3): 2170009.
- [22] Sangiorgi R, Muolo M L, Chatain D, et al. Wettability and work of adhesion of nonreactive liquid metals on silica[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1988, 71(9): 742-748.
- [23] Butt H J, Cappella B, Kappl M. Force measurements with the atomic force microscope: technique, interpretation and applications [J]. *Surface Science Reports*, 2005, 59(1/2/3/4/5/6): 1-152.
- [24] Yamashita M, Nishii T, Mizutani H. Resistivity measurement by dual-configuration four-probe method[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, 42(Part 1, No. 2A): 695-699.
- [25] Weng S F. Fourier transform infrared spectroscopy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [26] Heavens O S. Some factors influencing the adhesion of films produced by vacuum evaporation[J]. *Journal De Physique Et Le Radium*, 1950, 11(7): 355-360.
- [27] Bishop C A, Howson R P. The performance of large area optical filters using DC magnetron sputtered metal thin films in oxide-metal-oxide sandwiches[J]. *Solar Energy Materials*, 1986, 13(3): 175-184.
- [28] Anders A, Byon E, Kim D H, et al. Smoothing of ultrathin silver films by transition metal seeding[J]. *Solid State Communications*, 2006, 140(5): 225-229.
- [29] Vj L, Kobayashi N P, Islam M S, et al. Ultrasoft silver thin films deposited with a germanium nucleation layer[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(1): 178-182.
- [30] Maniyara R A, Rodrigo D, Yu R W, et al. Tunable plasmons in ultrathin metal films[J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(5): 328-333.
- [31] Martínez-Cercós D, Paulillo B, Maniyara R A, et al. Ultrathin metals on a transparent seed and application to infrared reflectors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(39): 46990-46997.
- [32] Melpignano P, Cioarec C, Clergereaux R, et al. E-beam deposited ultra-smooth silver thin film on glass with different nucleation layers: an optimization study for OLED micro-cavity application[J]. *Organic Electronics*, 2010, 11(6): 1111-1119.
- [33] Fukuda K, Lim S H N, Anders A. Coalescence of magnetron-sputtered silver islands affected by transition metal seeding (Ni, Cr, Nb, Zr, Mo, W, Ta) and other parameters[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(14): 4546-4552.
- [34] Stefaniuk T, Wróbel P, Trautman P, et al. Ultrasoft metal nanolayers for plasmonic applications: surface roughness and specific resistivity[J]. *Applied Optics*, 2014, 53(10): B237-B241.
- [35] Petrovic A, Bratina G. The role of Ti adhesion layer in electric charge transport in pentacene organic thin film transistors[J]. *The European Physical Journal B*, 2010, 73(3): 341-346.
- [36] Porter M D, Bright T B, Allara D L, et al. Spontaneously ordered molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1987, 109(12): 3559-3568.
- [37] Kossov A, Merk V, Simakov D, et al. Optical and structural properties of ultra-thin gold films[J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(1): 71-77.
- [38] Goss C A, Charych D H, Majda M. Application of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane as a molecular adhesive in the fabrication of vapor-deposited gold electrodes on glass substrates [J]. *Analytical Chemistry*, 1991, 63(1): 85-88.
- [39] Gothe P K, Gaur D, Achanta V G. MPTMS self-assembled monolayer deposition for ultra-thin gold films for plasmonics[J]. *Journal of Physics Communications*, 2018, 2(3): 035005.
- [40] Sukham J, Takayama O, Lavrinenko A V, et al. High-quality ultrathin gold layers with an APTMS adhesion for optimal performance of surface plasmon polariton-based devices[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(29): 25049-25056.
- [41] Leandro L, Malureanu R, Rozlosnik N, et al. Ultrathin, ultrasoft gold layer on dielectrics without the use of additional metallic adhesion layers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(10): 5797-5802.
- [42] Heinig M F, Bastos da Silva Fanta A, Wagner J B, et al. Aminopropylsilatrane linkers for easy and fast fabrication of high-quality 10 nm thick gold films on SiO₂ substrates[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(5): 4418-4427.
- [43] Habteyes T G, Dhuey S, Wood E, et al. Metallic adhesion layer induced plasmon damping and molecular linker as a nondamping alternative[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(6): 5702-5709.
- [44] Gu D E, Zhang C, Wu Y K, et al. Ultrasoft and thermally stable silver-based thin films with subnanometer roughness by aluminum doping[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10): 10343-10351.
- [45] Zhang C, Huang Q Y, Cui Q Y, et al. High-performance large-scale flexible optoelectronics using ultrathin silver films with tunable properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(30): 27216-27225.
- [46] Yun J. Ultrathin metal films for transparent electrodes of flexible

- optoelectronic devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(18): 1606641.
- [47] Zhang T C, Mei Z X, Guo Y R, et al. Influence of growth temperature on formation of continuous Ag thin film on ZnO surface by ultra-high vacuum deposition[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2009, 42(6): 065303.
- [48] Zhang Z, Lagally M G. Atomistic processes in the early stages of thin-film growth[J]. *Science*, 1997, 276(5311): 377-383.
- [49] Johnson R W, Hultqvist A, Bent S F. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications[J]. *Materials Today*, 2014, 17(5): 236-246.
- [50] Karasulu B, Vervuurt R H J, Kessels W M M, et al. Continuous and ultrathin platinum films on graphene using atomic layer deposition: a combined computational and experimental study[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(47): 19829-19845.
- [51] Lujala V, Skarp J, Tammenmaa M, et al. Atomic layer epitaxy growth of doped zinc oxide thin films from organometals[J]. *Applied Surface Science*, 1994, 82/83: 34-40.
- [52] Kuhn K J. Considerations for ultimate CMOS scaling[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2012, 59(7): 1813-1828.
- [53] Uusi-Esko K, Karppinen M. Extensive series of hexagonal and orthorhombic RMnO_3 (R=Y, La, Sm, Tb, Yb, Lu) thin films by atomic layer deposition[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(7): 1835-1840.
- [54] Niskanen A, Hatanpää T, Arstila K, et al. Radical-enhanced atomic layer deposition of silver thin films using phosphine-adducted silver carboxylates[J]. *Chemical Vapor Deposition*, 2007, 13(8): 408-413.
- [55] Kariniemi M, Niinistö J, Hatanpää T, et al. Plasma-enhanced atomic layer deposition of silver thin films[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(11): 2901-2907.
- [56] Griffiths M B E, Pallister P J, Mandia D J, et al. Atomic layer deposition of gold metal[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(1): 44-46.
- [57] Mäkelä M, Hatanpää T, Mizohata K, et al. Studies on thermal atomic layer deposition of silver thin films[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(5): 2040-2045.
- [58] Mäkelä M, Hatanpää T, Mizohata K, et al. Thermal atomic layer deposition of continuous and highly conducting gold thin films[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(14): 6130-6136.
- [59] Liu P F, Zhang Y C, Liu C, et al. Thermal atomic layer deposition of gold: mechanistic insights, nucleation, and epitaxy [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(7): 9091-9100.
- [60] Lee H B R, Pickrahn K L, Bent S F. Effect of O_3 on growth of Pt by atomic layer deposition[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(23): 12325-12332.
- [61] Wang H, Kundu J, Halas N. Plasmonic nanoshell arrays combine surface-enhanced vibrational spectroscopies on a single substrate [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(47): 9040-9044.
- [62] Zhang X M. *Metallic nanoshells: synthesis and optical properties* [D]. Xiamen: Xiamen University, 2014.
- [63] Zhang X M, Ye S S, Zhang X, et al. Optical properties of SiO_2 @M (M=Au, Pd, Pt) core-shell nanoparticles: material dependence and damping mechanisms[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(10): 2282-2290.
- [64] Zhang X M, Guo L, Luo J M, et al. Metallic nanoshells with sub-10 nm thickness and their performance as surface-enhanced spectroscopy substrate[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(15): 9889-9896.
- [65] Zhao D W, Zhang C, Kim H, et al. High-performance Ta_2O_5 /Al-doped Ag electrode for resonant light harvesting in efficient organic solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(17): 1500768.
- [66] 吴培培, 付永启, 杨俊, 等. 基于表面等离子激元的石墨烯光电探测器研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(7): 0700002.
- Wu P P, Fu Y Q, Yang J. Graphene photodetectors based on surface plasmons[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(7): 0700002.
- [67] Zhang H C, He P H, Niu L Y, et al. Spoof plasmonic metamaterials[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(1): 0124001.
- [68] Ding S Y, You E M, Tian Z Q, et al. Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(13): 4042-4076.
- [69] Neubrech F, Huck C, Weber K, et al. Surface-enhanced infrared spectroscopy using resonant nanoantennas[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(7): 5110-5145.
- [70] Alvarez-Puebla R, Liz-Marzán L M, García de Abajo F J. Light concentration at the nanometer scale[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(16): 2428-2434.
- [71] O'Neal D P, Hirsch L R, Halas N J, et al. Photo-thermal tumor ablation in mice using near infrared-absorbing nanoparticles[J]. *Cancer Letters*, 2004, 209(2): 171-176.
- [72] de Abajo F J G, Manjavacas A. Plasmonics in atomically thin materials[J]. *Faraday Discussions*, 2015, 178: 87-107.
- [73] Abd El-Fattah Z M, Mkhitarian V, Brede J, et al. Plasmonics in atomically thin crystalline silver films[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(7): 7771-7779.
- [74] Koppens F H L, Chang D E, García de Abajo F J. Graphene plasmonics: a platform for strong light-matter interactions[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(8): 3370-3377.
- [75] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, et al. The electronic properties of graphene[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(1): 109-162.
- [76] Hadley L N, Dennison D M. Reflection and transmission interference filters part I theory[J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1947, 37(6): 451-465.
- [77] Hilsom C. Infrared absorption of thin metal films[J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1954, 44(3): 188-191.
- [78] Woltersdorff W. Über die optischen konstanten dünner metallschichten im langwelligen ultrarot[J]. *Zeitschrift Für Physik*, 1934, 91(3/4): 230-252.
- [79] Bauer S, Bauer-Gogonea S, Becker W, et al. Thin metal films as absorbers for infrared sensors[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 1993, 37/38: 497-501.
- [80] Schmitt-Rink S, Chemla D S, Miller D A B. Linear and nonlinear optical properties of semiconductor quantum wells[J]. *Advances in Physics*, 1989, 38(2): 89-188.
- [81] Xenogiannopoulou E, Aloukos P, Couris S, et al. Third-order nonlinear optical properties of thin sputtered gold films[J]. *Optics Communications*, 2007, 275(1): 217-222.
- [82] Qian H L, Xiao Y Z, Liu Z W. Giant Kerr response of ultrathin gold films from quantum size effect[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13153.
- [83] Morales-Masis M, de Wolf S, Woods-Robinson R, et al. Transparent electrodes for efficient optoelectronics[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2017, 3(5): 1600529.
- [84] Cairns D R, Witte R P, Sparacin D K, et al. Strain-dependent electrical resistance of tin-doped indium oxide on polymer substrates[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(11): 1425-1427.
- [85] Dang M T, Lefebvre J, Wuest J D. Recycling indium tin oxide (ITO) electrodes used in thin-film devices with adjacent hole-transport layers of metal oxides[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(12): 3373-3381.
- [86] Zhao G Q, Shen W F, Jeong E, et al. Ultrathin silver film electrodes with ultralow optical and electrical losses for flexible organic photovoltaics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(32): 27510-27520.
- [87] Ji C G, Liu D, Zhang C, et al. Ultrathin-metal-film-based transparent electrodes with relative transmittance surpassing 100% [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 3367.
- [88] Bi Y G, Liu Y F, Zhang X L, et al. Ultrathin metal films as the transparent electrode in ITO-free organic optoelectronic devices[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(6): 1800778.
- [89] Knight M W, Sobhani H, Nordlander P, et al. Photodetection

- with active optical antennas[J]. *Science*, 2011, 332(6030): 702-704.
- [90] Brongersma M L, Halas N J, Nordlander P. Plasmon-induced hot carrier science and technology[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(1): 25-34.
- [91] Zhang C, Cao G Y, Wu S L, et al. Thermodynamic loss mechanisms and strategies for efficient hot-electron photoconversion[J]. *Nano Energy*, 2019, 55: 164-172.
- [92] Moss D J, Morandotti R, Gaeta A L, et al. New CMOS-compatible platforms based on silicon nitride and Hydex for nonlinear optics[J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(8): 597-607.

Sub-10 nm Ultrathin Metal Films: Preparation, Optical Properties, and Applications

Hu Yuanfei¹, Zheng Junrong¹, You Enming^{1**}, Ding Songyuan^{2*}

¹*College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;*

²*School of Physics and Optoelectronic Engineering, Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou 310024, Zhejiang, China*

Abstract

Significance When the thickness of the metallic film is reduced to the nanoscale level, ultrathin metal films (UTMFs) exhibit properties that are remarkably different from those of bulk metals, such as stronger surface plasmons and nonlinear optical responses. However, research progress in this field is slow because of the difficulties in preparing continuous UTMFs owing to the dominant island growth mode of metal thin films at the early stage of growth. With the methods proposed in recent years, such as the seed layer method, organic modification method, co-deposition method, and cryogenic deposition method, researchers have prepared continuous metal films with thicknesses of a few nanometers and found that they have many novel optical properties, such as broadband absorption in the infrared, electrically tuned surface plasmon, and strong nonlinear optical response.

Progress We first introduce the dielectric function of UTMFs to understand their optical properties. The dielectric function of the UTMFs can be described by the Drude model; however, the intrinsic plasmon frequency and inelastic scattering rate need to be corrected.

Four growth methods for the preparation of continuous UTMFs are highlighted and compared: the seed layer method, organic modification method, co-deposition method, and cryogenic deposition method. The seed layer method involves pre-depositing a layer of material (usually using transition metals such as titanium and chromium) with a thickness of 1–2 nm on the substrate as an adhesion layer, which can improve the wettability of the metal on the substrate. The organic modification method usually modifies a layer of silane with specific groups on the substrate, thus increasing the adhesion between the metal and substrate and inhibiting island growth. The co-deposition method involves the preparation of metal films by depositing small amounts of metals such as Al, Ni, Cu, Ti, and Cr on the substrate in a doping-like manner with the target metal at the same time. In contrast, the cryogenic deposition method uses a low-temperature substrate to limit the migration of metal atoms, enabling the preparation of ultrathin metal films without seed layers.

UTMFs have many unique optical properties and applications: 1) The resonant wavelength of the surface plasmon red-shifts as metal films become thinner. Moreover, the surface plasmon frequency of ultrathin metal films can also be electrically tuned, as its body charge density is significantly lower than that of its thick metal film counterpart. 2) The real and imaginary parts of the refractive index of the UTMFs are approximately equal in the mid- and far-IR regions. When its impedance is 188 Ω/sq , the impedance matching condition is satisfied, resulting in wavelength-independent broadband absorption (50%). 3) The confining effect in UTMFs quantizes the free electrons of the metal into multiple subbands. Further, the dipole transit moment between the subbands is the individual electron charge multiplied by several nanometers, which is much larger than that of traditional nonlinear crystals. 4) UTMFs have excellent electrical conductivity and mechanical flexibility as well as high transmittance in the visible band, making them suitable for replacing ITO as a flexible transparent conductive material.

Conclusions and Prospects The key point in preparing continuous UTMFs is to suppress the island growth of the metal films on the substrate in order to reduce the percolation threshold. Current developments have achieved 1.84 nm thick continuous ultrathin gold films. Further efforts are required to improve the scalability of large-scale UTMFs. Moreover, the relationship between the processing and the corresponding properties is a fundamental scientific issue that requires further investigation.

It would be interesting to prepare nanotailored UTMFs for further study of nano-optical properties in the infrared region. Moreover, the ultrathin nature of UTMFs makes it possible to integrate with nanophotonic waveguides for chip-scale applications of integrated nonlinear optics. As an emerging quasi-two-dimensional material, it has a broad scope in terms of preparation, properties, and applications. With continuous advances in the preparation process, thinner, flatter, and larger-scale UTMFs are expected to be prepared in the future. The unique properties of ultrathin metal films and their applications are also worthy of investigation.

Key words materials; ultrathin metal films; surface plasmon; broadband infrared absorption; nonlinear optics; flexible transparent conduction