激光写光电子学进展

Ag纳米网络结构的光学特性

符彬啸1,王莉莉1,张旭1**,薛琦1*,刘玉怀2

¹郑州大学信息工程学院河南省激光与光电信息技术重点实验室,河南 郑州 450001; ²郑州大学信息工程学院电子材料与系统国际联合研究中心,河南 郑州 450001

摘要 由局域表面等离子共振(LSPR)形成的周期性Ag纳米网络结构在深紫外到近红外波段的高透光透明导体中具有 潜在应用,但纳米网络结构透射特性、导电特性及形态的关系仍有待进一步研究。首先,用有限元分析法从理论上分析 了Ag纳米颗粒形态对LSPR特性的影响。然后,研究了沉积的Ag覆盖率对周期性纳米网络结构光透射特性的影响。最 后,通过建立等效电阻模型,研究分析了Ag纳米网络结构的电阻率和透射率。结果表明,在沉积一定厚度的Ag纳米颗 粒时可以获得具有较高透光性以及较小薄膜电阻的Ag纳米网络结构。

关键词 材料; Ag纳米颗粒阵列; Ag纳米网络结构; 透明导体; 表面等离子共振 中图分类号 O436 文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1716002

Optical Properties of Ag Nanonetwork Structure

Fu Binxiao¹, Wang Lili¹, Zhang Xu^{1**}, Xue Qi^{1*}, Liu Yuhuai²

¹Henan Key Laboratory of Laser and Opto-Electronic Information Technology, School of Information Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China; ²National Center for International Joint Research of Electronic Materials and Systems, School of Information Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China

Abstract The periodic Ag nanonetwork structure formed via localized surface plasmon resonance (LSPR) has potential applications in the deep-ultraviolet to near-infrared wavelengths. However, the relationship between the transmission and conductivity characteristics and the morphology of the nanonetwork structure remains to be further studied. In this paper, first, the effect of Ag nanoparticle morphology on the LSPR characteristics is theoretically analyzed using finite element analysis. Then, the effect of the deposited Ag coverage on the light transmission properties of the periodic nanonetwork structure is investigated. Finally, by establishing an equivalent resistance model, the resistivity and transmittance of the Ag nanonetwork structure are studied and analyzed. The results show that Ag nanonetwork structure with higher light transmittance and lower sheet resistance can be obtained when Ag nanoparticles with a certain thickness are deposited. **Key words** materials; Ag nanoparticle array; Ag nanonetwork structure; transparent conductor; surface plasmon resonance

1 引 言

等离子金属纳米颗粒(NPs)比其对应的块金属具 有更优越的特性,在光子学和电子学领域受到了人们 的广泛关注^[14]。局域表面等离子共振(LSPR)指金属 NPs中自由电子响应入射光电场的相干集体振荡。通 过控制金属 NPs的尺寸、形状和周围介电环境,能在 可见光至近红外(NIR)范围内调整其光学特性,如光 吸收和光散射^[56]。当金属 NPs 与半导体接触时,在外 部光源的激发下,NPs与半导体之间的界面发生等离子诱导电荷分离(PICS)^[78]。PICS的特点是谐振NPs中的热电子克服肖特基势垒(在金属NPs和半导体之间,如AuNP-TiO^[9]、AgNP-TiO^[10-11]和Au-Ag合金/TiO^[12])从金属NPs转移到半导体导带。PICS过程可改变金属NPs的形态,因此,通过适当设计金属纳米结构操纵光的技术是可行的。

Ag在深紫外(DUV)和NIR范围内通常具有高吸收率,但在具有三角形周期性点缺陷的GaN顶部由热

收稿日期: 2021-11-28; 修回日期: 2021-12-30; 录用日期: 2022-01-05

基金项目:国家自然科学基金(61504122)、国家重点研发计划(2016YFE0118400)、国家自然科学基金河南省联合基金重点项目(U1604263)、郑州大学研究基金(JC202033045)

通信作者: "ieqxue@zzu. edu. cn; "iexuzhang@zzu. edu. cn

研究论文

电子调节扩散限制聚集(DLA)形成的Ag纳米网络 (NNW)在紫外(UV)和NIR范围内具有较高的透明 度^[13-14],这种Ag NNW可以在柔性光电子领域作为具 有低片电阻和高透明度的透明导体[15-17]。通过控制实 验环境湿度、光照波长和持续时间或基板材料和热处 理过程,可获得具有适当透射率和薄层电阻的Ag纳米 结构,如电容式触控面板、光伏器件和基于 AlGaN 的 DUV LED^[18-19]。周围大气环境的水分在Ag NPs和 GaN表面形成薄水层,为Ag⁺在GaN表面扩散提供了 路径,从而形成Ag NNW。通过热处理可以使Ag NNW的连接性更高,从而获得薄层电阻较低的Ag NNW,但其透明度也较低。此外,衬底对Ag NNW的 形成也有很大的影响,如4H-SiC衬底可以形成带状的 Ag纳米结构^[13]。为了使Ag NNW 更好地应用在光电 器件中,还需进一步了解Ag NPs/NNW-GaN的尺寸、 形状和覆盖率对其光学和导电性能的依赖性,尤其是 Ag NNW 薄膜电阻率与透射率之间的联系。

第 59 卷 第 17 期/2022 年 9 月/激光与光电子学进展

本文采用有限元分析法(FEM)研究了GaN上Ag NPs的大小、形状和覆盖率对LSPR的依赖性。用等效 电阻模型分析了沉积的Ag厚度对AgNNW导电性的 影响,通过数值模拟分析了AgNNW覆盖率对Ag NNW-GaN系统透射率的影响,通过沉积的AgNPs厚 度与AgNNW覆盖率的关系得到AgNNW具有较低薄 膜电阻与较高透射率时的最优解。

2 Ag纳米网络结构的形成

未掺杂 Ga 面 GaN 样板上的新鲜表面 Ag NPs 和 Ag NNW 结构的扫描电子显微镜(SEM)图像分别如 图 1(a)和图 1(b)所示。GaN 样板是通过金属有机化 学气相沉积(MOCVD)技术在双重抛光的 c 面蓝宝石 衬底上生长得到,在约 380 nm 波长范围内透明。室温 下,在未掺杂 GaN 模板上沉积厚度约为 2.1 nm 的 Ag 薄膜,然后经热退火过程(退火时长为 30 min、温度为 180 ℃)制备出新鲜表面 Ag NPs。



图 1 Ag NPs/NNW的 SEM 图像及透射谱。(a)表面 Ag NPs; (b) Ag NNW;(c) Ag NPs与 Ag NNW的透射谱^[12] Fig. 1 SEM images and transmission spectra of surface Ag NPs/NNW. (a) Surface Ag NPs; (b) Ag NNW; (c) transmission spectra of Ag NPs and Ag NNW^[12]

具有周期性点缺陷 GaN 样板上的表面 Ag NPs 在 紫外光照射下与入射光发生LSPR,进而重组形成周 期性的Ag NNW结构。周期性点缺陷GaN 样板的制 备步骤:首先,在20 nm 厚的SiO。掩模上用电子束光刻 和反应离子刻蚀制造一个孔径为60 nm、间距为1 μm 的三角形图案孔阵列,并将SiO₂掩模沉积在GaN样板 上;然后,在反应离子刻蚀室中用射频功率为70W的 Ar^+ 轰击该样板 30 s,从而在 GaN 中的图案孔位置形 成点缺陷;最后,通过缓冲氧化物蚀刻(BOE)浸渍去 除SiO,掩模,得到具有周期性点缺陷的GaN样板。用 不同波长的单色或白光发光二极管照射该样板一定时 间,使GaN样板表面上的Ag NPs与入射光发生 LSPR,处于等离子共振态的Ag NPs的导带电子(热 电子)传输到GaN的价带,Ag⁺溶解在GaN和Ag NPs 表面1~3 nm范围内的薄水层并随机扩散。热电子与 随机扩散的Ag⁺重新复合成Ag原子并沉积为新的Ag NPs。Ag⁺与电子在GaN表面上或未处于等离子共振 态的Ag NPs表面上复合,导致新Ag NPs的形成和未 处于等离子共振态的 Ag NPs 变大。GaN 样板周期性 点缺陷的存在,会使热电子优先被缺陷捕获,热电子与 经受限扩散的 Ag⁺复合并聚集在缺陷形成的 Ag NNW 结构中心。随着光照的持续进行,GaN 表面的 Ag NPs逐渐聚集并形成 Ag NNW 结构,如图 1(b)所 示。GaN 表面上 Ag NPs 与 Ag NNW 结构的透射谱如 图 1(c)所示。可以发现,由于 Ag NPs 形态和大小的 变化,原先对应于 Ag NPs 的等离子共振特征透射凹 陷消失,而 Ag NNW 结构的透射率在可见光范围大于 85%。这种薄电阻与各单元 Ag NNW 的连接紧密度 相关,具有较高透明导电特性的 Ag NNW 结构在光电 子领域中有更广阔的应用前景。

3 Ag纳米颗粒形态、覆盖率对LSPR 的影响

纳米结构阵列的尺寸、覆盖率以及周围介质环境 的变化都会引起纳米结构阵列光吸收特性的变化。因此,分析GaN模板上Ag纳米粒子的LSPR特性时,应 充分考虑纳米粒子几何结构对光吸收的影响。对这些 纳米结构进行光学分析时,通常需要对麦克斯韦方程

第 59 卷 第 17 期/2022 年 9 月/激光与光电子学进展

研究论文

进行严格求解。严格耦合波分析(RCWA)方法、时域 有限差分(FDTD)方法以及FEM 是目前纳米光电子 器件设计中最常用的方法,实验通过COMSOL Multiphysics 仿真软件,选择FEM 对 GaN-Ag NPs/ GaN-NNW 结构进行模拟。

图 2(a)为FEM 数值计算中 GaN 上的 Ag 纳米椭 球阵列周期性单元结构。Ag 纳米椭球阵列结构由横 向直径 D=2R、高度为h、轻微陷入深度为d的正方体 周期型垂直排列的纳米椭球颗粒与GaN 衬底组成。 图 2(b)、图 2(c)分别为模拟时 Ag 和 GaN 材料折射率 n和消光系数 k与波长的依赖关系。仿真设置:在计算 空间的 XY 方向设定周期性边界条件(PBC),用单个 纳米结构模拟周期性的纳米结构阵列;在计算空间的 上下边界分别设置完全匹配层(PML)消除数值计算 在边界上带来的边界反射;在纳米结构上方设置了一 个平面波激发光源,传播方向为垂直纳米结构阵列。 平面波的电场极化方向沿X或Y方向。纳米结构阵列 的反射和透射率通过光源上方以及GaN下方设置的 入射端口和出射端口记录。纳米结构的透射率T为两 端口内流过的能流密度与入射光源能量的比,可表 示为

$$T(\lambda) = \frac{0.5 \int X_{\text{real}} [\boldsymbol{P}(\lambda)] dS}{P_{\text{Source}}}, \quad (1)$$

式中, P_{Source} 为入射光源的能量, $P(\lambda)$ 为波印廷矢量, λ 为光的波长, X_{real} 为取实部函数,S为探测器的 面积。



图 2 Ag纳米椭球阵列示意图及材料的折射率和消光系数。(a) Ag纳米椭球阵列示意图; (b) Ag; (c) GaN Fig. 2 Schematic diagram of Ag nano-ellipsoid array and the refractive index and extinction coefficient of the material. (a) Schematic diagram of Ag nano-ellipsoid array; (b) Ag; (c) GaN

固定衬底的厚度为10 nm,将周期P、高度h、陷入 深度d分别设置为60 nm、5 nm、2 nm,保持纳米椭球 阵列高度h和周期P不变,仿真得到椭球横向直径D 分别为10、20、30、40 nm时Ag纳米颗粒阵列的透射特 性曲线,如图3所示。可以发现,随着Ag纳米椭球颗 粒横向直径的减小,其等离子共振波长出现蓝移,且等 离子共振特征越来越弱,这与文献[13]中的实验结果 一致。造成透射谱凹陷蓝移和变弱的原因是Ag NPs 尺寸的减小以及Ag纳米颗粒分布密度越来越稀疏^[13]。

将数值模拟的Ag纳米颗粒阵列周期和横向直径 分别固定为40nm和20nm时,改变Ag纳米椭球颗粒 形状的相关参数d,仿真得到Ag纳米颗粒阵列在不同 陷入深度下的透射特性曲线如图4(a)所示。其中,透 射率曲线的凹陷对应AgNPs的LSPR波长。可以发 现,随着Ag纳米颗粒陷入深度的减小,其LSPR波长



图 3 Ag纳米椭球颗粒在不同横向直径下的透射曲线 Fig. 3 Transmittance curves of Ag nano-ellipsoid particles under different transverse diameters





发生蓝移,但等离子共振的特征强弱没有发生变化。 图 4(b)~图 4(e)为不同陷入深度下入射波长为 LSPR 波长的单个 Ag纳米椭球结构的电场分布。

为了研究覆盖率对纳米椭球阵列透射特性的影响,固定纳米椭球颗粒的横向直径D为20nm,纳米颗粒的陷入深度d为2nm,仿真得到纳米椭球阵列排列 周期P分别为30、40、50、60nm时GaN上Ag纳米颗粒 阵列的透射特性曲线,如图5所示。可以发现,随着 Ag纳米颗粒覆盖率的减小,纳米阵列的透射率整体会 有所上升。从有效介质理论分析,纳米椭球的有效折 射率可以通过Ag与周围空气的折射率计算,可表示为

$$n_{\text{eff}} = n_{\text{air}} \left[1 - f(l) \right] + n_{\text{Ag}} f(l), \qquad (2)$$

式中,*n*_{air}和*n*_{Ag}分别为周围空气和Ag的折射率,*l*为纳 米椭球高度,*f*(*l*)为单位周期内AgNNW的覆盖率, 即AgNPs与GaN的接触面积和单位周期面积之比。 随着覆盖率的增大,即Ag纳米椭球颗粒间距的减小, 纳米椭球颗粒排布密度增大,纳米椭球阵列的透射谱 线逐渐减弱,但其共振波长位置没有发生变化。原因 是随着周期的减小,固有GaN模板上的Ag纳米颗粒 覆盖率有所增加,这意味着吸收光材料的增加。

通过实验和数值仿真发现,相比模拟的光谱,实验获得的光谱显示出更宽的凹陷和肩峰,原因可能是沉积在 GaN 薄膜上的 Ag NPs 尺寸、形状和与 GaN 的接触状态不均匀。此外,颗粒的形状、大小均会影响透射





谱凹陷的位置,纳米颗粒的覆盖率则影响共振峰的强弱。当金属纳米颗粒的间距小于其横向直径时,等离子耦合也可能会影响其LSPR效应^[1]。

4 Ag纳米网络结构的透光性与导电性

实际中获得的 Ag NNW 形态具有不规则性、周期 性以及分形特性,因此,采用周期为P、边长为L、宽度 为 W、厚度为H的米字形 Ag 纳米结构代替实际 Ag NNW 结构进行光学分析仿真。在保持形状不变的情

研究论文

况下,通过改变Ag纳米结构与GaN衬底的接触面积 分析 Ag 纳米网络结构的覆盖率($\eta = S/P^2$,其中,S= $\frac{3\sqrt{3}}{2}W^2$ 为金属 Ag 与衬底 GaN 的接触面积) 3LW -对Ag NNW-GaN系统光学透射特性的影响。在周期 为 500 nm、厚度为 100 nm 的 GaN 衬底上,模拟的 Ag 纳米结构参数如表1所示,仿真结果如图 6(a)和 图 6(b) 所示。可以发现,由于 Ag 纳米材料结构、形状 的改变,在可见光范围内,原先对应于Ag纳米椭球颗 粒等离子共振特征的透射谱凹陷消失。由于实验中 Ag NNW的结构复杂性以及Ag O成分的存在, 仿真 结果与实验结果有些许差别,但不影响分析 Ag NNW 的覆盖率对光透射变化趋势的影响。在近红外范围 内,Ag NNW 结构的透射率随 Ag NNW 覆盖率的降低 而提升,但Ag NNW的覆盖率减小会导致薄膜电阻增 大,因此需要建立等效电阻模型分析Ag NNW 覆盖率 对薄膜电阻的影响。

表1 Ag纳米结构的仿真参数 Table 1 Simulation parameters of Ag nanostructure

Parameter	L /nm	W/nm	H /nm	η
Ag NNW 1	450	200	8	0.6
Ag NNW 2	300	150	6	0.2

两个 Ag NNW 之间的等效电阻如图 7 所示。 接触点 A、B之间的等效电阻 $R_{total} = 2R_m + R_{bulk} + 2R_c$,其中, $R_m = \rho_m h/S \ R_{bulk} = \rho_s d/Z \ R_c$ 分别为金属 电阻、器件主体提供的半导体电阻、接触电阻, $\rho_{Ag} = 1.65 \times 10^{-8} \Omega$ ·m、 $\rho_{GaN} = 1 \times 10^{-9} \Omega$ ·m 分别为 Ag 的电





图 6 Ag NNW 示意图及其透射谱。(a) Ag NNW 示意图; (b)透射谱

Fig. 6 Schematic diagram and transmittance of the simulated Ag NNW. (a) Schematic diagram of Ag NNW; (b) transmittance of Ag spectrum

阻率和半导体衬底的薄层电阻率,Z为电流流过的半导体厚度,x = 2P - 2L为金属触点之间的间距(在横向结构中)。





Fig. 7 Schematic diagram and equivalent resistance between Ag NNW

在周期性 Ag NNW 结构中,形成 Ag NNW 结构 沉积的 Ag纳米颗粒厚度越厚,在入射光照射下通过电 荷分离得到的 Ag NNW 结构连接度也越紧密,即两个 Ag NNW 结构之间的距离与沉积 Ag纳米颗粒的厚度 成反比例关系(x = k_c/h,k_c为比例系数)。若忽略金属 电阻对接触电阻 R_c的影响,则接触点 A 和 B 之间的总 电阻可表示为

$$R_{\text{total}} = 2R_{\text{c}} + \rho_{\text{m}} \frac{h}{S} + \rho_{\text{s}} \frac{d}{Z} = 2R_{\text{c}} + \frac{\rho_{\text{m}}}{S} h + \alpha \frac{1}{h}, (3)$$

式中, $\alpha = k \rho_s / Z_o$ 。总电阻 R_{total} 与沉积 Ag 纳米颗粒厚 度的曲线关系如图 8 所示。可以发现:当沉积的 Ag 纳 米颗粒厚度到达临界值 h_c 时,x=0,即 GaN 衬底上的 Ag NNW 结构相互连接时,薄层电阻最小;随着 Ag NNW 覆盖率的逐渐增加,材料 Ag 对光的吸收会使 Ag NNW-GaN 系统的透射率逐渐变低,存在一个区间 使得 Ag NNW-GaN 系统具有较低的薄膜电阻以及较 高的透射率。

<mark>第 59 卷 第 17 期/2022 年 9 月/激光与光电子学进展</mark>



图 8 电阻与沉积 Ag 纳米颗粒厚度的关系 Fig. 8 Relationship between resistance and the thickness of deposited Ag nanoparticles

5 结 论

采用 FEM 研究了平面波入射到 Ag纳米椭球颗粒 和 Ag NNW 结构阵列周期性单元结构的光透射情况。 研究分析了 Ag纳米颗粒的尺寸、形状以及覆盖率对等离 子共振特征的影响,结果表明,等离子共振波长随着颗粒 粒径的减小逐渐发生蓝移,共振调制深度随着颗粒之间 距离的增大而降低。此外,还研究分析了 Ag NNW 覆盖 率对光透射率的影响,并通过建立等效电阻模型分析了 Ag NNW 节点的薄膜电阻与其透光性的关系。结果表 明,存在某个 Ag纳米颗粒沉积厚度使 Ag NNW-GaN结 构具有较低的薄膜电阻以及较高的透射率。

参考文献

- Ishida T, Tatsuma T. Effect of plasmon coupling on quantum efficiencies of plasmon-induced charge separation [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(45): 26153-26159.
- [2] Kao K C, Nishi H, Tatsuma T. Effects of particle size and annealing on plasmon-induced charge separation at self-assembled gold nanoparticle arrays[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(5): 3735-3740.
- [3] Wang J, Yang G F, Zhang Q, et al. Localized surface plasmon-enhanced deep-UV light-emitting diodes with Al/Al₂O₃ asymmetrical nanoparticles[J]. Plasmonics, 2017, 12(3): 843-848.
- [4] 郭强兵,刘小峰,邱建荣.局域表面等离子体纳米结构的超快非线性光学及其应用研究进展[J].中国激光,2017,44(7):0703005.
 Guo Q B, Liu X F, Qiu J R. Research progress of ultrafast nonlinear optics and applications of nanostructures with localized plasmon resonance[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(7):0703005.
- [5] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, et al. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107: 668-677.
- [6] Miller M M, Lazarides A A. Sensitivity of metal nanoparticle surface plasmon resonance to the dielectric

environment[J]. The Journal of Physical Chemistry. B, 2005, 109(46): 21556-21565.

- [7] Tian Y, Tatsuma T. Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at TiO₂ films loaded with gold nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(20): 7632-7637.
- [8] Tatsuma T, Nishi H, Ishida T. Plasmon-induced charge separation: chemistry and wide applications[J]. Chemical Science, 2017, 8(5): 3325-3337.
- [9] Tatsuma T, Nishi H. Plasmonic hole ejection involved in plasmon-induced charge separation[J]. Nanoscale Horizons, 2020, 5(4): 597-606.
- [10] Saito K, Tanabe I, Tatsuma T. Site-selective plasmonic etching of silver nanocubes[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, 7(21): 4363-4368.
- [11] Saito K, Setoura K, Ito S, et al. Plasmonic control and stabilization of asymmetric light scattering from Ag nanocubes on TiO₂[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(12): 11064-11072.
- [12] Nishi H, Tatsuma T. Photoregulated nanopore formation via plasmon-induced dealloying of Au-Ag alloy nanoparticles
 [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(4): 2473-2480.
- [13] Yao Y F, Yang S B, Teng C C, et al. Formation of surface silver nano-network structures through hot electron regulated diffusion-limited aggregation[J]. Scientific Reports, 2019, 9: 6997.
- [14] Hsu Y C, Ni C C, Su Y C, et al. Surface plasmon resonance-induced diffusion-limited aggregation in the formation of Ag/AgO_x nanonetworks as broad-spectrum transparent conductors[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(11): 11399-11407.
- [15] Hu H, Pauly M, Felix O, et al. Spray-assisted alignment of layer-by-layer assembled silver nanowires: a general approach for the preparation of highly anisotropic nanocomposite films[J]. Nanoscale, 2017, 9(3): 1307-1314.
- [16] Jo W, Kang H S, Choi J, et al. Plasticized polymer interlayer for low-temperature fabrication of a highquality silver nanowire-based flexible transparent and conductive film[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(17): 15114-15121.
- [17] Liu Y, Zhang J M, Gao H, et al. Capillary-force-induced cold welding in silver-nanowire-based flexible transparent electrodes[J]. Nano Letters, 2017, 17(2): 1090-1096.
- [18] 汤桦,李强,张启凡,等.领结型纳米银金属阵列对氮 化镓基发光二极管光提取效率的影响[J].光学学报, 2021,41(21):2123001.
 Tang H, Li Q, Zhang Q F, et al. Effect of bow tie type silver metal array structure on light extraction efficiency of GaN-based light emitting diodes[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(21): 2123001.
- [19] 冯奇斌,李亚妮,李其功,等.用于头显液晶像源LED 背光的双自由曲面透镜阵列设计[J].光学学报,2015, 35(11):1123003.
 Feng Q B, Li Y N, Li Q G, et al. Lens array with double freeform surface for LED backlight in LCD imaging engine of helmet-mounted display[J]. Acta

Optica Sinica, 2015, 35(11): 1123003.