

激光与光电子学进展

双通阳极氧化铝模板辅助图案化纳米结构的制备及其在光电领域的应用进展

沈洁莲¹, 冀婷^{1*}, 李国辉¹, 石林林¹, 冯琳¹, 王文艳¹, 李东栋², 崔艳霞^{1**}

¹太原理工大学物理与光电工程学院, 山西 太原 030024;

²中国科学院上海高等研究院基础交叉研究中心, 上海 201210

摘要 自组装模板法是一种制作大面积图案化纳米结构的低成本方法。与聚苯乙烯微球自组装模板相比, 双通阳极氧化铝(AAO)自组装模板具有结构可调、绝缘性好、稳定性好等优点, 被广泛应用于制备大面积图案化纳米结构以及改善传统光电器件的性能。首先介绍了双通 AAO 模板的制备原理及方法, 接着总结了双通 AAO 模板辅助制备纳米颗粒、纳米线/棒、纳米管等图案化纳米结构的具体手段, 随后介绍了这些图案化纳米结构分别在太阳能电池、光电探测器、发光二极管等光电器件中的应用。最后, 对双通 AAO 模板辅助图案化纳米结构的发展进行了展望。

关键词 材料; 阳极氧化铝模板; 纳米结构; 太阳能电池; 光电探测器; 发光二极管

中图分类号 TN36

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202259.0300001

Through-Hole Anodized Aluminum Oxide Template Assisted Fabrication of Patterned Nanostructures and Their Applications in Optoelectronic Devices

Shen Jielian¹, Ji Ting^{1*}, Li Guohui¹, Shi Linlin¹, Feng Lin¹, Wang Wenyan¹,
Li Dongdong², Cui Yanxia^{1**}

¹College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China;

²The Interdisciplinary Research Center, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China

Abstract The self-assembly template method is a low-cost method suitable for making large-area nanostructures. Compared with the polystyrene microsphere template, the through-hole anodized aluminum oxide (AAO) template has the advantages of adjustable parameters, good insulation and stability, and is widely used in the preparation of many large-area patterned nanostructures which can be used to improve the performances of optoelectronic devices. In this paper, the preparation methods of AAO template are introduced firstly. Then the methods of preparing patterned nanostructures such as nanoparticles, nanowires/rods, nanotubes by AAO template are summarized. Next, the applications of the patterned nanostructures in optoelectronic devices such as solar cells, photodetectors and light-emitting diodes are introduced. Finally, the full text is summarized and the development of through-hole

收稿日期: 2021-04-09; 修回日期: 2021-04-30; 录用日期: 2021-05-07

基金项目: 国家自然科学基金(61922060, 62174117, 61775156, 61905173, 61805172, 62074108)、山西省重点研发(国际合作)项目(201803D421044)、山西省自然科学基金(201801D221029)、山西省平台基地专项(201805D131012-3)、山西省高等学校科技成果转化培育项目(2020CG013)、山西省研究生教育创新项目(2020BY117, 2020SY480)

通信作者: *jiting@tyut.edu.com; **yanxiacui@gmail.com

AAO template assisted patterning nanostructures are prospected.

Key words materials; anodized aluminum oxide template; nanostructure; solar cells; photodetectors; light-emitting diodes

1 引言

在太阳能电池、光电探测器、发光二极管(LED)等光电器件中,半导体层的光电特性对其性能起决定性作用。传统的光电器件一般采用平直结构,器件表面存在较大的光反射,不利于光能的吸收及能量转换,因此制约了器件的总体性能。近年来,许多研究表明在光电器件的内部或表面引入新型图案化纳米结构能够改善光电器件的光电性能^[1-3]。与传统的平直型结构相比,新型图案化纳米结构一方面能够激发丰富的局域光学共振模式,具有光吸收效率高、吸收光谱可调等优点^[4-6],可提升器件的光学性能;另一方面能够扩大活性层比表面积、扩大电荷解离的界面面积,提高载流子输运性能从而提升器件的电学性能。基于此,能够获得性能更加优越的光电器件。

制备图案化纳米结构的方法主要有紫外光刻法、电子束曝光法、聚焦离子束刻蚀法、自组装模板法等。传统的紫外光刻技术^[7]可以实现大面积样品的制备,但是曝光显影的过程容易对样品表面造成污染,并且该技术依赖于造价颇为昂贵的掩模版。电子束曝光法和聚焦离子束刻蚀法无需掩模版^[8],但是逐点扫描的方式导致其制作效率极低,无法用于大面积样品的加工,并且电子束和离子束的使用导致其成本十分高昂。相比而言,自组装模板法是一种适合制作大面积图案化纳米结构的低成本方法。自组装^[9]是指物质由于局部相互作用从开始的无序状态转变为有序图案的过程。自组装模板法主要包括自组装形成的聚苯乙烯(PS)微球阵列^[10]和阳极氧化铝(AAO)通孔阵列^[11]。其中,PS微球阵列模板因为结构单一、材料不耐腐蚀与不耐高温,应用受限。AAO模板是在酸性溶液中自组装形成的高度有序纳米级孔洞结构的氧化铝,其制备工艺简单、结构参数可调、绝缘性与稳定性良好,且在可见光和大部分红外光区透明,已经被广泛应用于制备图案化纳米结构^[12-14],并用来改善传统光电器件的性能。AAO模板可分为单通和双通两种类型。传统的单通AAO模板具有蜂窝状孔结构,每个孔底部有一层半球型致密氧化铝阻挡层,由于其比表

面积大,有利于吸附大量的有机分子,在光学领域具有很好的应用前景。但是由于单通AAO模板底部的阻挡层在半导体器件中不利于载流子传输,且不能直接附着转移到其他基底上,因此其应用受到一定的限制。而双通AAO模板去除了底部的阻挡层,它具有以下几个优点:1)可以转移到基底上并作为掩模辅助目标纳米结构的加工;2)作为掩模大多不需要加热,可减少底部材料的损伤;3)所加工的纳米结构能够与基底接触,保障了垂直型光电器件中的载流子传输;4)去除模板后所得到的纳米结构大多都能保持垂直排列,弥补了采用单通AAO模板制备纳米结构在去除模板后纳米结构体系呈分散性的不足;5)与透明电极(ITO)、Si等基底兼容,适用于新型纳米结构太阳能电池、光电探测器、LED等应用。

迄今为止,相关领域也有许多单通、双通AAO模板制备图案化纳米结构的报道。例如,2015年Wen等^[15]报道了基于AAO模板的一维异质纳米结构阵列结构及其能量转换与储能应用。2016年,Mijangos等^[16]报道了基于AAO模板的聚合物纳米结构及其在光电领域的应用。2018年,Zhao等^[17]报道了AAO模板在光电化学水裂解、电化学能源存储领域的应用。2020年,孙小彤等^[14]综述了AAO模板制备一维杂化纳米材料的方法以及其在刺激响应性器件、能量存储与转换器件、催化等领域的应用。利用AAO模板制备图案化纳米结构的相关报道大多分别集中在杂化、异质或者单一的聚合物纳米结构,但对于多种材料、不同维度的纳米结构的制备方法及其形貌的全面总结较少。并且相关综述通常聚焦于AAO模板在电化学存储、光催化等领域的应用,而对于太阳能电池、光电探测器、LED这类光电领域鲜有系统地报道。

本文以双通AAO模板辅助图案化纳米结构的制备及其在光电领域的应用为主题进行了系统的综述。首先介绍了AAO模板的形成机理及双通AAO模板的制备方法,接着归纳总结了双通AAO模板辅助制备典型的纳米颗粒、纳米线/棒、纳米管及其衍生图案化纳米结构的方法,随后分别介绍了这些图案化纳米结构在太阳能电池、光电探测器、

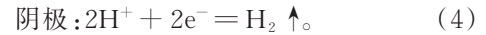
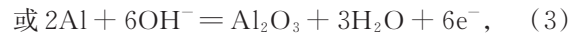
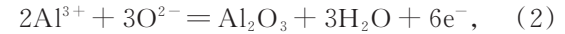
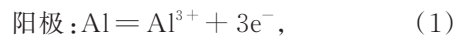
LED 等光电器件中取得的应用进展。最后对双通 AAO 模板辅助图案化纳米结构及器件的发展趋势进行了展望。

2 双通 AAO 模板

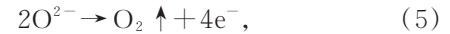
AAO 模板是一种以氧化铝为主要成分的多孔结构,其结构特征与形成机理、制备方法相关。接下来,将以 AAO 模板的结构模型及形成机理为基础,介绍双通 AAO 模板的制备方法。

2.1 AAO 模板的形成机理及结构

AAO 模板是通过金属铝在酸性电解液中发生电化学反应所形成。该过程包含了阳极与阴极两个部分的反应。其中,阳极上进行的是铝失去电子,并与电解液中的阴离子结合形成氧化铝的反应,阴极上进行的是氢离子得到电子生成氢气的过程,对应的化学反应式如下,



此外,随着反应的进行,在电场、电解液以及氧化膜缺陷等共同作用下,阳极也伴随氧气的产生,相应的反应式如下,



对于 AAO 膜的形成机理,研究者们做了大量的研究工作。由 O'Sullivan 等^[18]提出的场致助溶模型最为典型并被普遍接受。1992 年, Parkhutik 等^[19]建立了基于场致助溶的稳态孔模型,将铝的阳极氧化分为图 1(a)所示的四个阶段:1) 施加电压后,铝的表面形成一层致密的氧化膜,其厚度由电压决定;2) 氧化膜部分溶解形成孔核, Al^{3+} 迁移越过阻挡层进行反应;3) 孔与孔之间相互竞争形成更大更深的孔;4) 孔洞竞争过程达到稳定,稳态结构形成。

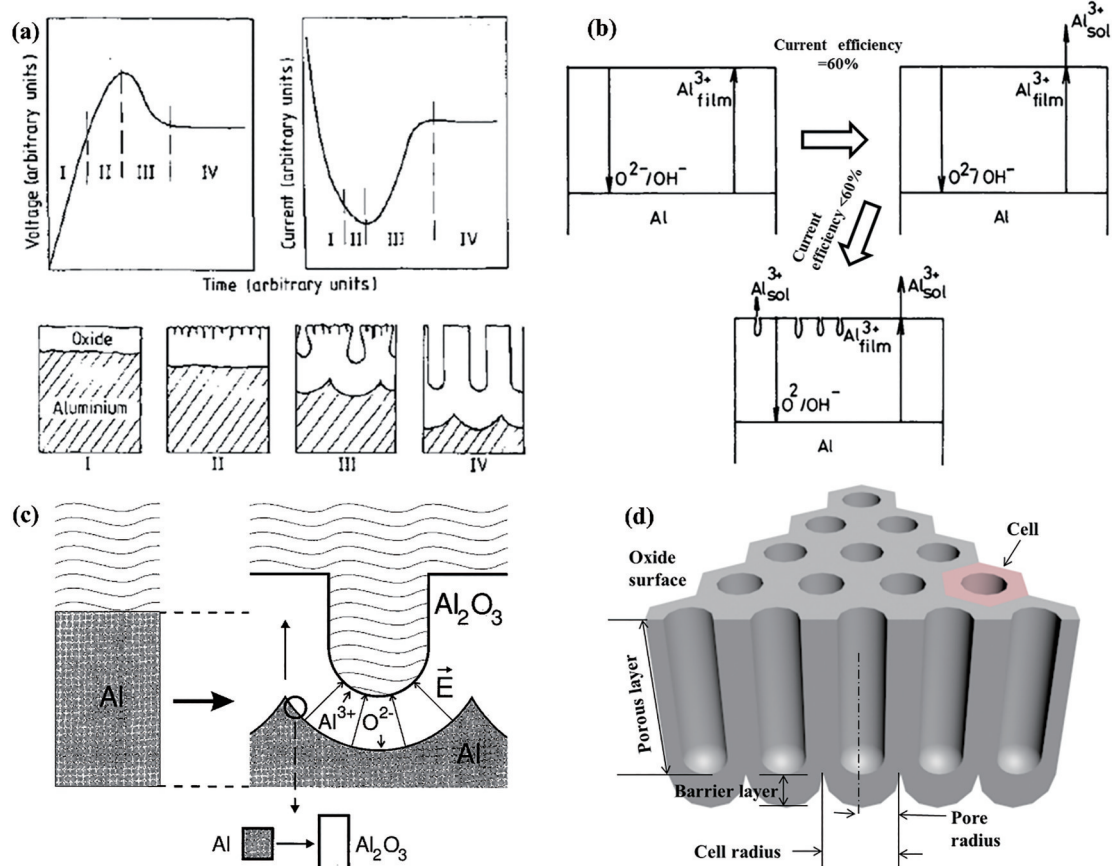


图 1 基于不同模型的 AAO 膜形成机理及结构示意图。(a) 场致助溶稳态孔模型^[19]; (b) 临界电流密度模型^[22]; (c) 阳极氧化铝体积膨胀模型^[24]; (d) AAO 膜的结构示意图

Fig. 1 Formation mechanisms and structure diagrams for AAO formation based on different models. (a) Field-induced steady-state pore model^[19]; (b) critical current density model^[22]; (c) expansion of aluminum model^[24]; (d) structural diagram of porous AAO film

但是,场致助溶模型也有一些解释不了的现象,如在电场作用下含有反应离子的阳极氧化却生成致密膜^[20]、多孔膜生长速度与浓度并不成正相关^[21]。

临界电流密度模型^[22]则认为存在一个电流密度临界值,如图 1(b)所示,当回路电流密度大于这一值时形成致密膜,小于临界值则形成多孔膜,然而按这一模型解释不了实际中 AAO 和多孔氧化钛其膨胀系数都超过了 2.0 的现象^[23]以及六边形柱结构的高度有序性。针对有序性,体积膨胀模型^[24]指出,由于氧化铝生长过程中的体积膨胀对周围的孔产生应力,应力均匀作用让孔自组装按照六角密排的方式使体系能量最低,如图 1(c)所示。此外,也有研究者认为孔道的产生是电子电流导致氧气气泡从氧化物中溢出所致,这一理论被称为“氧气气泡模型”^[25]。由于被限制的气泡会引起底部氧化物变形,电流密度集中在气泡边缘,加速边缘氧化铝的形成,所以形成了有序的孔阵列。结合氧气气泡模型与体积膨胀应力模型以及电场作用下的离子注入理论已经在光电化学水裂解等研究中得到应用^[26-27]。另外,多孔氧化钛的阳极氧化过程中,也存在类似的机制^[21, 28],本文主要聚焦多孔氧化铝的生长与应用。

对于 AAO 模板的结构,典型的自组织生长 AAO 模板包含了致密阻挡层与多孔层,孔洞之间根据势能最低原理形成了正六边形蜂巢结构,孔洞为圆形,如图 1(d)所示。早在 1953 年, Keller 等^[29]提出 AAO 模板是由靠近铝层自下而上的阻挡层和多孔层两部分组成。1970 年, O' Sullivan 等^[18]提出 AAO 模板中间的孔洞呈圆柱形,并用扫描电子显微技术证明了该推论。除了典型的蜂巢结构,研究者还结合纳米压印技术,根据留下的凹痕的周期与形貌调控 AAO 模板的孔洞形貌,获得了三角形、方

形、六边形等多种孔洞形貌的 AAO 模板^[30]。此外,沿着孔洞生长的方向上,采用周期性电压氧化,可得到孔径变化的竹节状孔洞 AAO 模板^[31]。针对 AAO 模板的三维方向,采脉冲电压氧化,可以在与薄膜平行方向上得到周期性孔道,与纵向的孔径形成交联型孔洞结构^[32]。最后,研究者改变氧化条件、扩孔等步骤则可以得到 Y 形、锥形、螺旋形以及复合纳米孔等多种结构的 AAO 模板,其结构特征可以灵活调控。

2.2 双通 AAO 模板的制备与转移

通常将铝作为阳极,碳、铂等惰性材料作为阴极,在酸性电解液中进行氧化,然后去除底部的阻挡层,即可获得双通 AAO 模板。根据氧化电流密度的大小,其制备方法分为可以快速制备长程有序 AAO 模板的强烈阳极氧化(HA)以及稳定低速率生长的温和阳极氧化(MA)。其中,MA 法有利于调控结构参数,但其自组织生长的孔周期无法到达 HA 生长的孔周期(200~300 nm)^[33]。此外,根据电压变化,其制备方法也可以分为传统的恒压氧化、周期性电压氧化以及脉冲氧化等方法,分别适用于直线型、竹节型、交联型纳米孔洞的制备。目前,大多数的双通 AAO 模板主要采用恒压氧化,少量研究采用周期电压氧化。

为了提高 AAO 模板的有序性,研究者们提出了二次氧化法^[34]以及压印与氧化相结合提高有序性的方法^[35]。二次氧化法通过较长时间的一次氧化形成底部较好的纳米凹坑,以提高模板的有序性。图 2(a)为二次氧化法制备双通 AAO 模板的流程,主要包括抛光、一次氧化、去除氧化膜、二次氧化、去除铝基与阻挡层等步骤。该方法制备成本较低、工艺简单,缺点是耗时较长、有序性不足。而结合纳米压印,由于印模本身具有大面积高度有序的

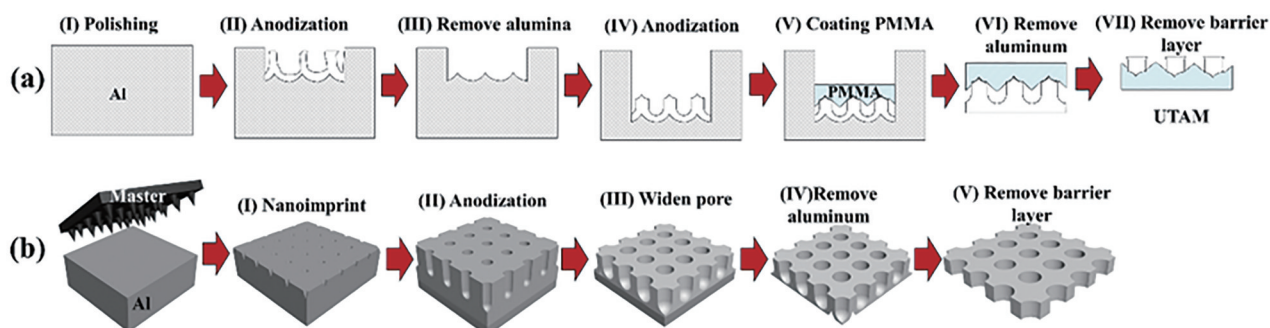


图 2 AAO 模板的制备示意图。(a)两步氧化法制备超薄 AAO 模板流程示意图;(b)纳米压印制备双通 AAO 模板流程示意图
Fig. 2 Schematic of AAO template preparation. (a) Schematic for preparation of ultrathin through-hole AAO template by two-step anodization methods; (b) schematic for preparation of through-hole AAO template by nanoimprinting

图案,通过压力将印模上的图形在铝箔上留下痕迹,再采用阳极氧化制成带有铝基的大面积有序单通 AAO 模板,然后分别去除铝基与阻挡层,便可得到大面积高度有序双通 AAO 模板,过程如图 2(b) 所示。纳米压印可以有效调控孔的形状、周期,得到近乎完美有序的孔结构,引入印章可以制得大面积高度有序的 AAO 模板^[36]。缺点是需要定制对应参数的印章,在一定程度上增加了成本,但是印章可以多次使用,因此适合大批量生产同一周期的 AAO 模板。

然而,在双通 AAO 模板的制备与转移过程中,也存在一些问题,如铝片双面氧化、阻挡层难去除、转移困难等。对于双面氧化,一般采用单面反应装置,只让铝的一面与反应液接触。去除阻挡层的常见方法有两种:1)通过反应离子气体进行干法刻蚀^[37]来去除底部凹凸不平的阻挡层,适用于普通的自支撑 AAO 模板或者需要在 Si、ITO 等目标基底上直接生长模板的光电应用。2)采用磷酸、氢氧化钠等化学试剂进行湿法腐蚀^[38-39]来去掉底部的氧化铝。虽然干法刻蚀能够定向去除阻挡层,但成本较高。较之干法刻蚀,湿法腐蚀成本较低,但腐蚀方向的可控性不是很好,容易造成扩孔与反应同时进行。

对于双通 AAO 模板的转移问题,一般涉及厚膜转移以及几百纳米的超薄模板转移。高长径比的 AAO 厚膜可作为模板制备准一维的纳米线、纳米管。当孔深和孔径尺寸相当时,一般称之为超薄 AAO 模板,可以将其作为掩模用来制备纳米阵列结构。对于厚膜,目前市场上出售的双通 AAO 模板

普遍采用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为附着支撑层,以避免 AAO 模板的破碎。但是采用 PMMA 对于厚度仅几百纳米的超薄 AAO 模板容易因附着力不足而破裂,且去除 PMMA 容易产生有机污染。也有研究不采用 PMMA 做为支撑层也能实现超薄 AAO 模板的有效转移,如采取特殊塑料滤网捞取^[40]、利用铝框架支撑等^[37],最薄可以实现低于 200 nm 厚的双通模板无污染转移。

3 双通 AAO 模板辅助制备纳米结构

纳米结构具有小尺寸效应、光学共振效应、宏观量子隧道效应等,在光学、电学、磁学、催化等方面表现出独特的性质。将双通 AAO 模板与薄膜沉积工艺、溶液旋涂工艺等相结合,可以实现成本低、形貌可控的纳米颗粒、纳米线/棒、纳米管等纳米结构的制备,所加工的材料种类十分丰富,包含了金属、半导体、绝缘体等多种类型。

3.1 双通 AAO 模板制备纳米颗粒

纳米颗粒是指在三个空间维度上尺寸都为纳米量级的结构,可以应用到表面等离激元(SPP)共振增强型光子及光电器件中^[4, 41]。利用双通 AAO 模板作为掩模,结合电子束蒸镀、磁控溅射、原子层沉积(ALD)、脉冲激光沉积等工艺可以实现金属纳米颗粒或者非金属纳米颗粒的制备^[42-43],该方法制得的纳米颗粒具有形貌可控、引入杂质较少等优点。

双通 AAO 模板可以制备不同形状的纳米颗粒,如图 3 所示。由于双通 AAO 模板的封闭效应和

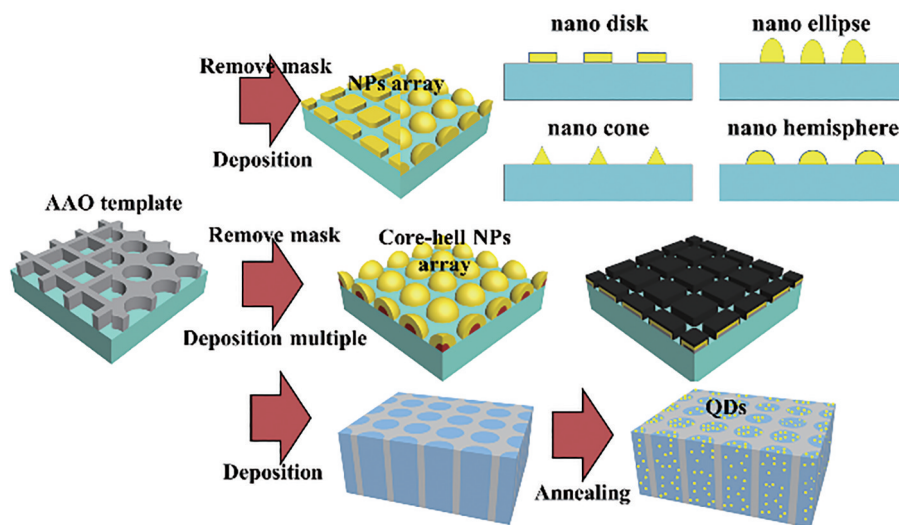


图 3 双通 AAO 掩模制备不同结构纳米颗粒示意图

Fig. 3 Schematic for fabricating different nanoparticle with through-hole AAO masks

阴影效应,可利用不同纵深比的双通 AAO 模板沉积制备如圆盘、半球、椭球、锥状等多种形貌的纳米颗粒^[44]。此外,在不同形貌的 AAO 模板上直接沉积也可制备不同形貌的纳米颗粒,如方形阵列^[40]。在制备纳米颗粒阵列的基础上,如果改变沉积时所使用的原材料种类,可以制备出核壳纳米颗粒结构,如 In/In₂O₃ 的核壳纳米颗粒阵列^[45]、Al₂O₃/TiO₂ 核壳纳米锥阵列^[46]等。当所使用的双通 AAO 掩模孔径较小,且膜厚为几十微米时,沉积制备的结构可达到量子点大小(2~20 nm)^[47]。除了作为掩模,双通 AAO 模板还可结合退火自聚集,在空间上限制纳米颗粒的生长,目前已被用于硅量子点^[48]、金属纳米颗粒阵列^[49]的制备。

3.2 双通 AAO 模板制备纳米线/棒

纳米线/棒是指在两个维度上尺寸小于 100 nm 的一维实心结构。在强耦合机制内,金属基底与纳

米线/棒的耦合能够增强光吸收效率^[50],提升器件性能。另外,周期性交替材料组成的纳米棒结构具有磁化可逆^[51]、SPP 共振^[52]等效果,应用前景十分广阔。本节将主要针对双通 AAO 模板制备纳米线/棒的结构进行阐述,选取了最典型的直线状纳米线/棒结构进行总结,并以此为基础介绍其衍生结构。

图 4 总结了采用双通 AAO 模板制备不同纳米线/棒结构,主要分为根据模板形貌变化所制备的同质纳米线/棒阵列以及由于沉积次数、顺序变化所制备的壳核、多段混合纳米线/棒阵列。常见的单质纳米线/棒阵列可采用电化学沉积、蒸镀、溅射、化学气相沉积(CVD)、ALD、溶液-凝胶、溶剂退火等方法^[53-58],在 AAO 模板内填充沉积目标材料,在移除模板后,得到独立的纳米线/棒阵列。根据所使用 AAO 模孔洞在纵向上的形貌不同,可以制备如直线型、竹节型等纳米线/纳米棒阵列。

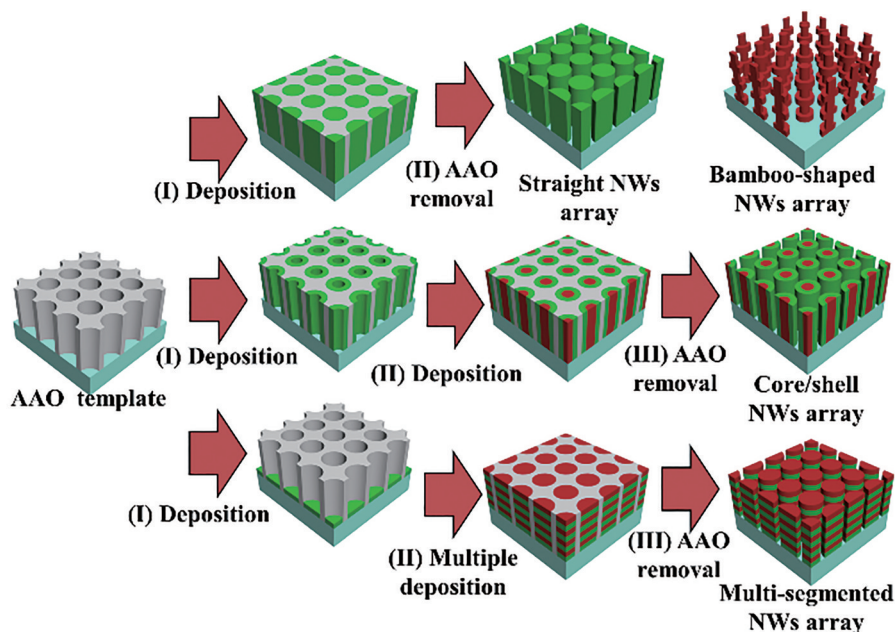


图 4 双通 AAO 模板制备不同纳米线阵列示意图

Fig. 4 Schematic for preparation of different nanowire arrays by through-hole AAO template

壳核纳米线/棒阵列与多段混合纳米线/棒阵列^[52, 59],则通过多次或交替沉积材料制备。2018年, Ashley等^[60]采用 AAO 模板两次沉积制备了 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿核-硫氰酸铜壳纳米线阵列。同年, Yao等^[61]利用基于 AAO 膜的电沉积方法,通过在 AAO 模板内多次交替沉积不同的材料,最后去除模板制备了 Au-Ag-Au 多段混合纳米线阵列结构。

3.3 双通 AAO 模板制备纳米管

纳米管与纳米线/棒都属于一维纳米结构,与

纳米线/棒的实心一维结构不同,纳米管为空心通道结构。将具有较大表面积的纳米管结构应用到光电器件中,能够提高器件内部载流子的分离和收集的效率,进而提升器件性能。纳米管的制备是在纳米线/棒的基础上,通过减少沉积的材料和放缓沉积速度,得到纳米管结构。常见的制备方法包括 AAO 模板电化学沉积、热蒸镀、ALD、CVD、溶液-凝胶等方法^[62-69]。

图 5 总结了近年来采用双通 AAO 模板所制备

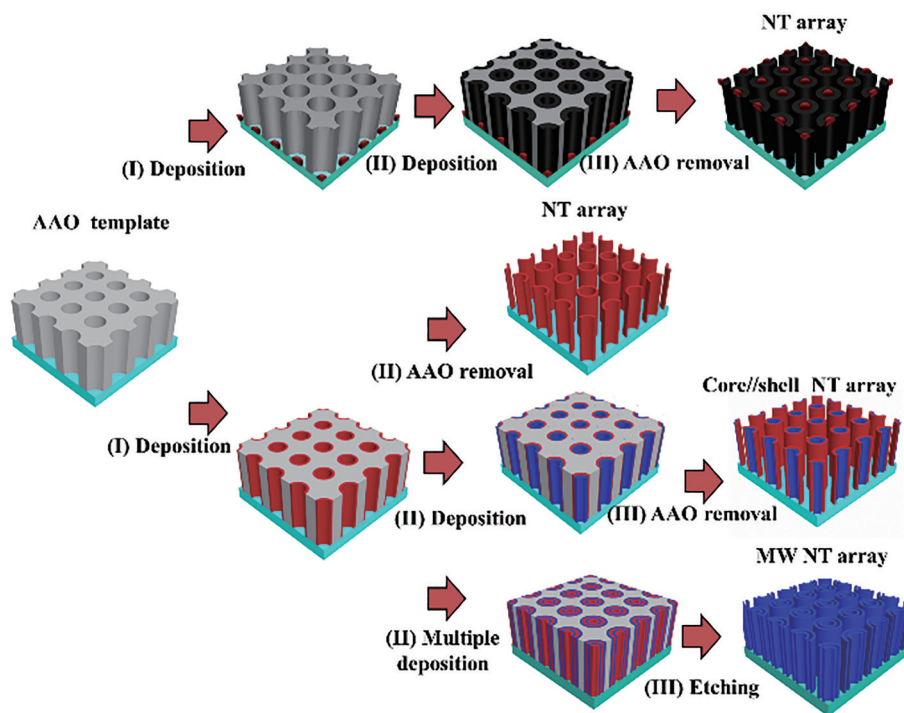


图 5 双通 AAO 模板制备不同纳米管阵列的示意图

Fig. 5 Schematic for preparation of different nanotube arrays by through-hole AAO template

的不同纳米管结构的方法,可以将其分为单臂纳米管阵列、核壳纳米管阵列以及多壁纳米管阵列。对于单臂纳米管,其制备方法可以分为使用催化剂以及非催化剂。为了实现纳米管的定向生长,往往采用金属纳米颗粒作为催化剂,常见于碳纳米管的制备中^[70-73]。此外,采用传统溶液法所制备的纳米管难制备薄层。2018年,Kawamura等^[74]改进了传统溶液-凝胶模板法,在溶液-凝胶的旋涂过程中加入喷雾清洁工艺,能够及时去除多余的凝胶材料以实现薄涂,以此方法制备了BaTiO₃纳米管。

与核壳纳米线类似,改变沉积所使用的原材料工艺等,可制备出核壳纳米管^[75]、多壁纳米管^[76]结构。其中,多壁纳米管是两个或者多个纳米管互相分开的同心管结构,可以通过多次交替沉积目标材料与中间材料,最后去除 AAO 模板与沉积的中间材料制备。此外,还有因 AAO 模板形貌结构不同而制备的不同形貌的纳米管。因此,采用双通 AAO 模板制备纳米管阵列的形貌可灵活多变。

4 双通 AAO 模板辅助图案化纳米结构在光电领域的应用

图案化纳米结构具有独特的结构及光学、电学性质,能够应用在不同的光电器件中。本章将分别介绍双通 AAO 模板辅助图案化纳米结构在太阳能

电池、光电探测器及发光二极管器件中的应用。

4.1 双通 AAO 模板辅助图案化纳米结构在太阳能电池中的应用

目前,关于纳米结构太阳能电池的应用已有相关综述报道^[1, 2, 77],且取得了良好的光吸收增强效果,可在不增加光活性层厚度的前提下,提升太阳能电池的光吸收与光电转换性能。由于双通 AAO 模板具有耐高温、可见光透明等优点,且可以在 Si、GaAs、ITO 等多种基底上生长或转移,与 Si、GaAs 等薄膜太阳能电池的制备工艺兼容^[78-79],为新一代低成本、高效率薄膜太阳能电池的研发提供新思路。根据双通 AAO 模板辅助制备纳米结构在太阳能电池不同功能层中的应用,可以将其总结为太阳能电池表面陷光、纳米结构光活性层以及纳米结构电子传输层三个方面的应用。

为了进一步降低器件表面光损耗,提升电池性能,需要在表面引入纳米减反层。研究表明,在可见光波长范围内,纳米减反层可以大幅增加器件的光吸收^[80],从而显著提高光电转换效率。利用 AAO 模板可低成本制备周期性纳米减反层,获得宽谱、宽入射角减反性能^[78],从而提高太阳能电池的光电转换效率。早期,研究者们直接利用 AAO 掩模刻蚀光活性层表面以获得良好的减反效果^[79],但可能会导致表面载流子复合。考虑到 AAO 模板光栅结

构本身具有减反能力,再结合背反射结构可进一步减少光损耗,显著提升了器件性能^[81-83]。2017年,Wu等^[84]直接将双通 AAO 模板加载到多晶硅(pc-Si)太阳能电池表面,制备了如图 6(a)所示的 Al/pc-Si

光活性层/SiN_x:H/Ag 网/AAO 结构的太阳能电池,该器件加上 AAO 模板后短路电流(J_{sc})从 30.57 mA/cm² 上升至 31.89 mA/cm²,能量转换效率(PCE)从 10.3% 上升至 11.52%。

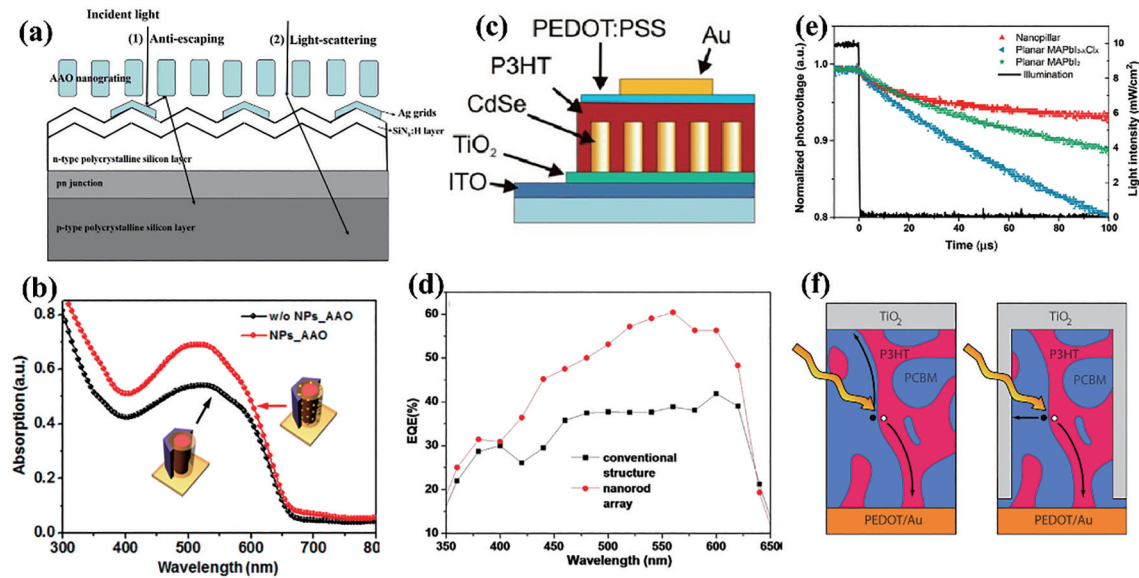


图 6 基于 AAO 模板的太阳能电池。(a) AAO 纳米光栅减反射原理图^[84];(b) 纳米颗粒太阳能电池吸收谱对比^[89];(c) CdSe 纳米棒/P3HT 太阳能电池器件结构图^[94];(d) 纳米棒阵列与平面结构器件的 EQE 谱^[96];(e) 纳米柱和平面钙钛矿太阳能电池的瞬态光电电压衰减曲线^[101];(f) 不同电子接触的太阳能电池电荷收集图^[104]

Fig. 6 Solar cells based on AAO template. (a) Anti-reflection principle diagram of AAO nano-grating^[84]; (b) comparison of absorption spectra of solar cells with and without nanoparticles^[89]; (c) schematic of CdSe nanorods/P3HT solar cell device^[94]; (d) EQE spectra of the nanorod array devices and the planer structure devices^[96]; (e) transient photovoltage decay curves for the nanopillar and planar perovskite-based solar cells^[101]; (f) schematic of charge collection with different electron contact in solar cells^[104]

此外,为了增强器件的光吸收、光电转换效率,还可在表面引入周期性 SPP 金属纳米颗粒^[85-86]。利用 SPP 增强局域电场分布^[87],可显著增强太阳能电池的光吸收,该研究成为了近期的研究热点。通过双通 AAO 模板,能够有效控制纳米颗粒的形貌、密度等参数,且可以灵活选择沉积的材料,直接获得较规则的纳米阵列,通过纳米颗粒的散射可提高器件的光吸收与转换效率。2008年,Nakayama等^[88]采用双通 AAO 掩模蒸镀制备不同参数的银纳米颗粒 GaAs 器件,并指出具有高密度与较高高度的颗粒对应的器件性能最优。2014年,Jo等^[89]在 AAO 模板内加入 Au 纳米颗粒并以此为基础结合溶液-凝胶法在 ITO 上制备带有金颗粒的 ZnO 纳米管,并将其应用到太阳能电池中,他们比较了在 AAO 模板内加入 Au 纳米颗粒与不加纳米颗粒的薄膜吸收情况,发现其加入 Au 纳米颗粒在整个可见光内吸收明显提升,如图 6(b)所示。2015年,Ho等^[90]利用 TiO₂ 介质层的

减反射与 Ag 纳米颗粒的 SPP 共振陷光共同作用, J_{sc} 由 25.42 mA/cm² 增加到 34.65 mA/cm²,转换效率由 10.55% 提高到 14.02%。此后,他们在同等条件下探究了 Au、Ag、Al 等不同材料的影响,发现带有 Ag 颗粒器件的性能最优^[91]。在未来的研究中,可通过双通 AAO 掩模控制纳米颗粒大小、分布,结合材料的选择与优化、介质的匹配,综合提升器件的性能。

其次,进一步提升光吸收与载流子传输性能,需要制备纳米结构光活性层^[92]。通过双通 AAO 模板可结合溶液法、电化学沉积等低成本方法制备多种纳米阵列光活性层,能够避免高温处理所带来的损伤,直接有效控制纳米结构的参数,常见于异质结光伏器件应用。2014年,Wu等^[93]报道了 AAO 模板制备纳米结构有机体异质结及光伏应用,并指出该类器件的 PCE 可超过 10%。然而,关于双通 AAO 模板制备纳米结构光活性层应用鲜有全面综述报道。目前,双通 AAO 模板制备纳米结构活性

层应用可归纳为混合型异质结纳米结构、互补的异质结纳米结构^[94-95]、核壳异质结纳米结构^[96]应用。2011年,Allen等^[97]通过双通 AAO 模板结合溶液法制备 P3HT:PCBM 混合给受体的异质结纳米柱光活性层,发现混合物中的 P3HT 空穴迁移率提高了近 500 倍,说明纳米结构限制可提高体系空穴迁移率,改善电学性能。对于互补的异质结纳米结构,2010年,Schierhorn 等^[94]利用双通 AAO 模板电化学沉积了 CdSe 纳米棒阵列,制备了如图 6(c)所示具有互补纳米结构的 CdSe 纳米棒/P3HT 太阳能电池,其 PCE 由 0.01% 上升到 1.38%, J_{sc} 提高了 11 倍。PCE 与 J_{sc} 的提升在 AAO 模板制备 P3HT 纳米棒/PCBM^[98]、TiO₂ 纳米棒/P3HT^[95]等有机、有机/无机太阳能电池中也有类似报道。为了缩短载流子传输与收集距离,同年,Wang 等^[96]在 P3HT 层上旋涂较薄的 PCBM 层,再利用 AAO 模板进行压印,去除模板后制备 PCBM 包覆 P3HT 的壳核纳米柱结构光活性层器件,其外量子效率(EQE)在 520 nm 激发下由 37% 提升到 57%,如图 6(d)所示。研究表明,这种壳核型径向 P-N 结纳米结构不仅可以在纵向增强光吸收,还可在径向上为载流子提供较短的收集距离,从而提高电池的效率^[99]。该类纳米结构光活性层器件性能提升的原理:1) 纳米限制改善电学性能;2) 纳米结构提供较大光吸收表面积,增加光生载流子数量;3) 交错的纳米异质结通道有利于激子解离与缩短载流子传输距离。

值得一提的是,由于 AAO 模板保留在光活性层中可以起到纳米限制的作用,具有提升器件电学性能与稳定性的潜力。2015年,Dang 等^[100]部分保留双通 AAO 模板制备 CdS 纳米线/CdTe 太阳能电池,并证实了部分嵌入 AAO 模板可减少缺陷,可分别在纵向与轴向产生载流子,进而达到提升器件电学性能的目的。2020年,Kwon 等^[101]保留双通 AAO 模板制备了 CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x (x 为钙钛矿卤素比中氯所占的物质的量比)钙钛矿纳米柱光活性层,如图 6(e)所示,其瞬态光电电压衰减时间比平面薄膜短,说明载流子复合速度低,这归因于 AAO 模板限制减少了器件的缺陷与陷阱^[102],提高了钙钛矿的结晶性,该带有 AAO 模板器件在湿度为 75% 的环境下可以保存 10 天。

在增强光吸收的基础上,进一步加快电荷提取和运输,以获得具有良好的单向导电性特征的太阳能电池,需要制备纳米结构电子传输层。利用双通

AAO 模板不仅可以直接控制电子传输层的结构参数,还可以此为基础,制备与电子传输层具有互补结构的光活性层,进一步提升器件的性能。2011年,Chang 等^[103]结合双通 AAO 模板制备了独立的交联型[6,6]-苯基-C₆₁-丁苯乙烯基树枝状酯(C-PCBSD)纳米柱有机电子传输层,并以此为基础制备了茛-C₆₀双加合物(ICBA)与 P3HT 混合活性层太阳能电池器件,其 PCE 提高了约 19%。同年,Allen 等^[104]利用 AAO 掩模结合 ALD 法保形沉积 TiO₂ 电子传输薄层,然后采用溶液法在孔内填充 P3HT:PCBM 纳米柱活性层,制备了如图所示的 ITO/TiO₂/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Au(PSS 为聚苯乙烯磺酸盐)太阳能电池。如图 6(f)所示,具有径向的 TiO₂ 电子传输层引入器件中,缩短了受体材料 PCBM 中载流子传输到 TiO₂ 层的距离,且由于互补受限的 P3HT:PCBM 光活性层提高了器件的导电性与填充率,其 PCE 比无纳米结构的参比器件提高了 70%,这与已报道的纳米限制提高 P3HT 的空穴迁移率相一致^[97]。这表明,在电子传输层中引入纳米结构可以改善其电学与光学性能,从而提高器件的转换效率。

总结双通 AAO 模板在太阳能电池中的应用研究,可以发现,一方面双通 AAO 模板辅助制备纳米结构可以实现表面陷光或光活性层内部陷光,从而增强太阳能电池的光吸收、增强激子解离,从而提高电池的光电转换效率,另一方面交错的纳米结构光活性层还缩短了载流子收集的距离,有利于载流子的有效收集。最后,在一些如钙钛矿等材料中保留双通 AAO 模板,不仅可以增强光吸收,还具有减少缺陷与陷阱,提高器件稳定性的潜力。然而,双通 AAO 模板的应用不止于此,比如由于其具有较大的比表面积,允许加载更多的有机染料增强光吸收,还被用于制备染料敏化太阳能电池的电极^[105-106]。2009年,Martinson 等^[107]利用 AAO 模板结合 ALD 沉积制备 ZnO 纳米管,并指出该纳米管光电极比传统的 TiO₂ 纳米颗粒光电极具有更优异的快速电荷收集性能。2021年,Ghannadi 等^[108]利用 AAO 模板溶胶电泳沉积制备了 TiO₂ 纳米颗粒/纳米棒阵列的电极,带有该结构的器件 PCE 提高到了 3.37%。本节只是选取了双通 AAO 模板在太阳能电池中的三个主要应用。而要从根本上提升太阳能电池的性能,还需要进一步结合材料、机理研究以及太阳能电池内部的结构设计,有待研究者进一步探索。

4.2 双通 AAO 模板辅助图案化纳米结构在光电探测器中的应用

近年来,由于纳米结构可以调控局域场分布、改善电子传输,可实现响应率、灵敏度、响应速度等性能的提升,因此成为光电探测领域的研究热点。双通 AAO 模板可以辅助制备多种纳米结构,能较好地控制纳米结构的形貌参数,主要应用于光电探测器的光敏层主体以及入射面,以实现低成本、高性能的光电探测。

与太阳能电池类似,要提高光电探测器的光电转换性能,实现较高的亮/暗电流比,需要通过制备纳米结构增加光活性层的面积,提高器件的光增益。此外,由于光电探测器的响应速度与器件内的电荷收集与提取相关,要加快其响应速度,需要纳米结构调控界面的电荷传输。由于双通 AAO 模板可为光活性层提供纳米结构框架,能够利用低成本的溶液法与电化学沉积等方法制备垂直取向的阵列结构,且能够与 ITO 电极兼容,适用于大多数薄膜光电探测器^[109-112]。2019 年, Maurya 等^[113]采用双通 AAO 模板在 ITO 基底上电化学沉积 ZnO 纳米棒,并得到 ITO/ZnO 纳米棒/Ag 结构的光电探测器件。他们通过对比不同直径纳米棒的响应时间,发现直径越小响应速度越快,并指出由于纳米棒的垂直生长、ZnO 部分嵌入 AAO 的波导性质加快了器件的响应

速度。同年, Chahrour 等^[114]结合双通 AAO 模板电化学沉积制备独立的 CuO 纳米棒阵列,并制备 Al/CuO 纳米棒/Al 肖特基光电探测器。其在偏压为 0 V、入射光波长为 808 nm 时光电流上升与下降时间分别达 30 ms、35 ms,光电流增益为 3000。

此外,研究者也尝试采用迁移率较高的钙钛矿材料结合 AAO 模板制备纳米线光电探测器,其探测率与响应速度分别有所提高,如表 1 所总结。研究指出,这种纳米结构限制能够提高钙钛矿的晶体质量,扩大光活性层的表面积^[115],特别是这种垂直取向、长度越短的纳米线结构,能在增强光吸收的同时,实现快速响应^[116]。2018 年, Gu 等^[116]利用阻挡层减薄的双通 AAO 模板结合气相沉积法制备了 CH(NH₂)₂PbI₃ 钙钛矿纳米线阵列,并应用到如图 7(a) 所示的 ITO/CH(NH₂)₂PbI₃/Al 光电探测器中。如图 7(b) 所示,纳米线与金属电极形成肖特基势垒,器件具有明显的单向导电性。该器件在偏压为 7 V、波长为 450 nm 的激光激发下的光电流响应时间与下降时间分别达 8.5 ms 与 9.5 ms,如图 7(c) 所示,探测率达 10¹¹ Jones 量级,比大部分的钙钛矿纳米线响应速度都快。最近,他们又在上述研究的基础上制备了纳米柱钙钛矿阵列半球形视网膜仿生眼,拓展了双通 AAO 模板在图像传感领域的应用^[117]。

表 1 基于双通 AAO 模板的钙钛矿纳米线光电探测器性能

Table 1 Performance of perovskite nanowire photodetectors based on through-hole AAO template

Device structure	Response time /ms	Recovery time /ms	Detectivity/ Jones	Wavelength / nm	Bias voltage /V	Reference
ITO/MAPbI ₃ nanowire array/Au	20.47	13.81	1.00×10 ¹⁰		0.3	[118]
ITO/CsPbI ₃ nanowire array/Au	292.00	234.00	1.57×10 ⁸		5.0	[115]
Al/CH ₃ NH ₃ SnI ₃ nanowire array/Au	1500.00	400.00	8.80×10 ¹⁰		2.0	[119]
ITO/FAPbI ₃ nanowire array/Al	8.50	9.50	2.00×10 ¹¹ -5.00×10 ¹¹	450	7.0	[116]
ITO/MAPbI ₃ quantum wires/Al	80.00	140.00	-		-5.0	[120]

为了在快速响应的基础上,进一步提升光电探测器的响应性能,往往需要通过异质结光活性层来抑制载流子复合、延长载流子寿命、拓宽响应谱^[121]。通过双通 AAO 模板可低成本制备异质结纳米结构光活性层,并实现纳米阵列的垂直生长分布。2019 年, Lin 等^[122]利用双通 AAO 模板电化学沉积 CdS 与聚(对亚苯基亚乙烯基)(PPV)杂化材料,并利用该材料制备了 ITO/CdS:PPV 纳米线/Au 垂直结构的光电探测器。如图 7(d) 所示,由于异质结能级匹配,能够让电子与空穴更易分离与传输,同时抑制其复

合,相比于单一 CdS 纳米线阵列参比器件,其亮/暗电流比提高了 17 倍[图 7(e)]。最近, Maurya 等^[123]在双通 AAO 模板内电化学沉积制备了垂直 ZnO/NiO 复合纳米线阵列,并将其应用于光电探测器中,其光响应的波长范围从平面薄膜的紫外波段拓展到紫外-可见光波段,如图 7(f) 所示,且上升与衰减时间都在数十毫秒。其中光谱拓宽是由于 P 型 NiO 在纳米线生长过程中会增加 ZnO 表面上的氧空位,从而引入额外的能级。

除了制备纳米结构光活性层,双通 AAO 模板

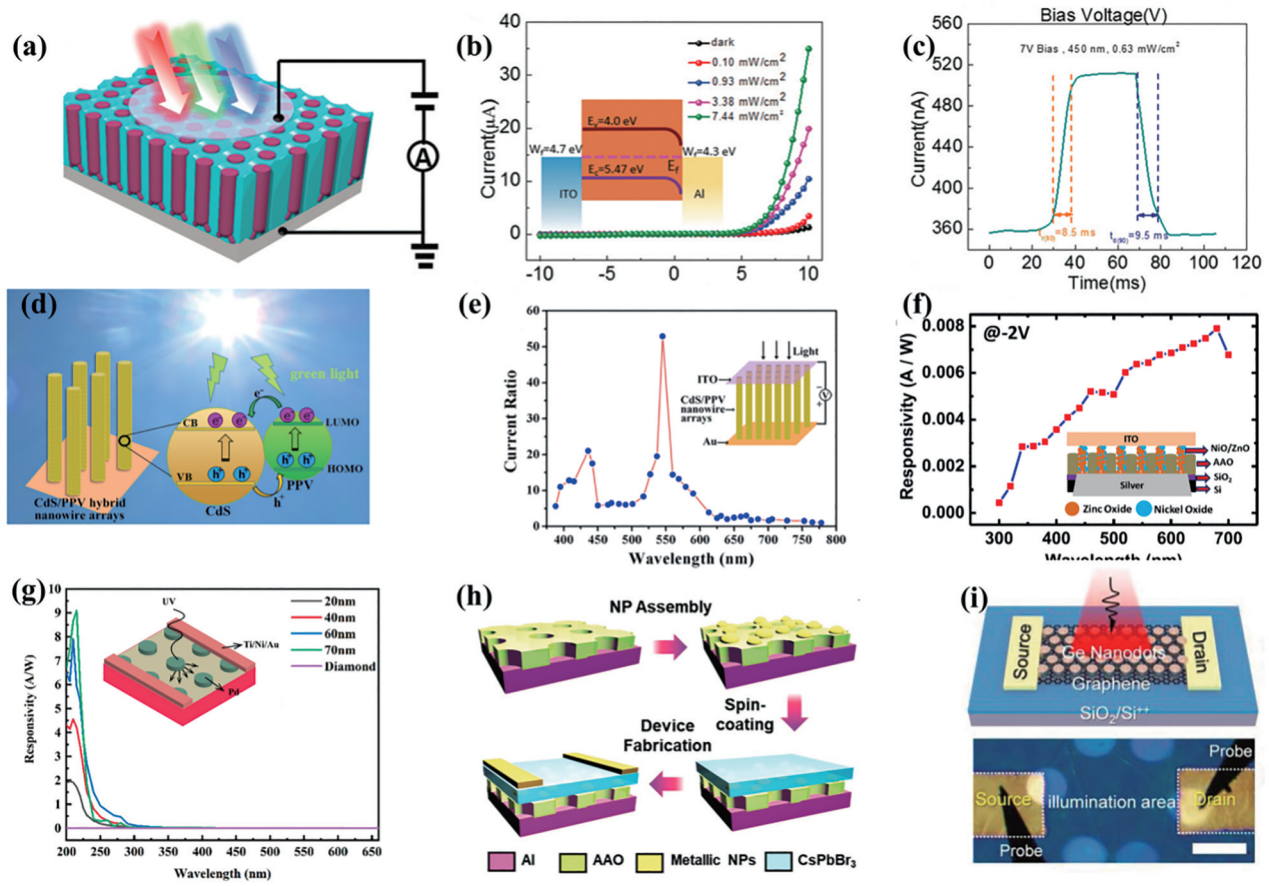


图 7 基于 AAO 模板的光电探测器。(a) 嵌有 AAO 模板的 FAPbI₃ 纳米线光电探测器示意图^[116]；(b) FAPbI₃ 纳米线光电探测器的 I-V 曲线^[116]；(c) FAPbI₃ 纳米线光电探测器的响应时间^[116]；(d) CdS/PPV 杂化纳米线的电荷分离和光响应机理^[122]；(e) CdS/PPV 杂化纳米线阵列器件的响应谱^[122]；(f) ZnO/NiO 纳米线光电探测器响应谱^[123]；(g) 有无 Pd 纳米粒子的金刚石光电探测器响应谱^[126]；(h) 混合等离子体元纳米结构光电探测器制备流程图^[49]；(i) Ge 纳米点阵列/石墨烯/SiO₂/Si 光电探测器结构^[127]

Fig. 7 Photodetector based on AAO template. (a) Schematic of the photodetector based on FAPbI₃ nanowires embedded in the AAO^[116]; (b) I-V curves of the FAPbI₃ nanowires^[116]; (c) response time of the FAPbI₃ nanowires photodetector^[116]; (d) mechanism of charge separation and photoresponse activity over CdS/PPV hybrid nanowire arrays^[122]; (e) spectral response of the CdS/PPV hybrid nanowire array device^[122]; (f) responsivity measurement of the ZnO/NiO composite based photodetector^[123]; (g) response spectra of diamond photodetectors with and without Pd^[126]; (h) schematic fabrication of the photodetectors based on hybrid plasmonic nanostructure^[49]; (i) schematic of the Ge nanodots array/graphene/SiO₂/Si photodetector^[127]

本身在光电探测器内也有不同的作用。2019 年, Maurya 等^[113]对在 ZnO 纳米柱阵列中部分保留与不保留双通 AAO 模板分别进行了对比研究,他们发现,在 ZnO 纳米柱阵列中部分保留双通 AAO 模板可以让其电场分布集中在中心核的位置。另外,在光电探测器中保留 AAO 模板可以隔绝水氧,改善一些特殊半导体器件的稳定性。例如, Waleed 等^[119]在 MASnI₃ 钙钛矿纳米线中保留 AAO 模板,与参比的无纳米结构薄膜相比,其衰减过程减慢为其 1/840,其稳定性得到了大幅度改善,与其他文献报道情况类似^[115-116]。

此外,由于光电探测器入射面的表面形貌对入射电场与光场分布影响较大,进一步提高器件的响应度,需要在入射面引入纳米结构,通过减少光损耗、加快光吸收提升器件响应。目前,通过双通 AAO 模板可结合刻蚀、干法沉积等方法制备表面微纳结构,可有效控制表面纳米结构形貌、分布,且大多不需高温处理,对于器件底部各层的损伤较小,近年来引起广泛关注^[124]。例如,2018 年, Liu 等^[125]利用双通 AAO 掩模刻蚀 In_{0.53}Ga_{0.47}As 表面,制备表面带有纳米孔的量子点-量子级联探测器,该器件通过纳米孔散射增强光吸收,在 77 K 下其响应度

(28.7 mA/W)相比于无纳米孔的器件提高了 3.6 倍,探测率($8 \times 10^7 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{-1/2} \cdot \text{W}^{-1}$)提高了 1.2 倍。

然而,这种表面纳米孔光栅结构提升响应性能的能力有限,还可能会引起载流子复合。因此,双通 AAO 模板在光电探测器表面的应用更多地集中在 SPP 金属纳米颗粒增强器件响应的应用。2019 年,Chang 等^[41]采用双通 AAO 掩模在金刚石基底上制备不同直径的银纳米颗粒,将响应波段拓宽增强到了紫外-可见光区域。近期,他们又制备了钼局域 SPP 增强纳米颗粒 UV 光电探测器^[126],由于纳米颗粒的散射效应明显增强光响应,与纯金刚石光电探测器相比,该器件的响应度和紫外/可见光抑制比分别提高了 3250 和 34 倍,如图 7(g)所示。最近,Li 等^[49]先保留 AAO 模板进行限制退火形成自组装金属纳米颗粒,再旋涂 CsPbBr₃ 量子点,最后蒸镀 Au 电极制备了如图 7(h)所示的 Al/金属纳米颗粒/CsPbBr₃量子点/Au 光电探测器,通过改变金属材料以及优化孔径,最优器件能够在较小的暗电流条件下实现 43 倍亮电流增强。最近,Gao 等^[127]首次在石墨烯上转移双通 AAO 掩模并利用其制备 Ge 纳米颗粒,在去除模板后,制备了如图 7(i)所示的 Ge 纳米点阵列/石墨烯/SiO₂/Si 场效应晶体管光电探测器,该器件在 1550 nm 下其响应时间与恢复速度都为 18.5 μs,比之前报道过的其他石墨烯光电探测器的响应速度都快。这些研究表明,利用双通 AAO 模板可以控制纳米颗粒的形貌以提高光响应,还可调控光电探测器的光响应波段,实现多元化 SPP 光电探测器的应用。

综上所述,双通 AAO 模板可以制备垂直取向、长度适合、孔径较小的纳米线阵列光活性层,在保持高光电流增益的同时,提高光电探测器的响应速度,还可以结合异质结结构制备光活性层来提高其亮/暗电流比、拓宽响应谱。此外,结合双通 AAO 掩模可以控制纳米颗粒的形貌参数以及分布位置,能够显著提高光电探测器的特征光响应,这对于新

型 SPP 光电器件的研发具有重要意义,也是未来研究的重点方向。

4.3 双通 AAO 模板辅助图案化纳米结构在 LED 中的应用

传统的 LED 器件中,由于衬底吸收、出光面的全反射、菲涅耳反射等因素导致大部分的光限制在器件内部,对器件发光性能产生极大的影响。因此,需要减少器件的光学损失,从而提升器件的发光性能。近十年来,利用低成本的双通 AAO 模板分别在 LED 器件的发光层、衬底、表面辅助制备光子晶体纳米结构,能够有效降低 LED 器件内部与表面的光学损耗^[128-130],用于提高 LED 器件的光提取效率及发光性能。

为了减少由于入射光反射所造成的光损耗,提升 LED 的光输出性能,需要制备表面光子晶体纳米结构。通过 AAO 掩模可结合诱导耦合等离子体刻蚀(ICP)或反应离子刻蚀(RIE)等方法刻蚀 LED 器件表面,可以在不影响发光能力的前提下,低成本制备规则、可控的纳米孔光子晶体结构,以提高其光致发光(PL)强度、拉曼散射等光学质量^[131],常见于 GaN 基 LED^[132-133]。表 2 总结了近年来利用双通 AAO 模板制备表面光子晶体提升 LED 器件光输出性能的研究。该类表面光子晶体结构提升 LED 器件性能的原理如图 8(a)所示,带有表面光子晶体结构的各层可以通过衍射、散射将原本局限在 LED 内部的导模传输到自由空间,从而改善光提取,而在边缘(II 区域)的 P-GaN 层上较深的光子晶体结构可以抑制光沿着 PN 结的方向传播^[134]。2015 年,Yu 等^[133]通过 AAO 掩模刻蚀不同深度的纳米孔,其自上而下可以延伸到 ITO 底部、GaN 层、量子阱层,并比较了基于这三种纳米孔器件的性能,发现最优的刻蚀深度可以从 ITO 延伸到 GaN 层,相比无纳米结构器件,其光输出功率能提高 49.7%。2020 年,郑雪等^[135]先利用双通 AAO 掩模对 P-GaN 层进行 ICP 刻蚀制备纳米孔阵列,在去除模板后,再在

表 2 AAO 掩模制备的表面纳米结构 LED 器件性能

Table 2 Performance of LED devices with surface nanostructures prepared by AAO mask

Nanostructure	Technology	Current /mA	Light output power improved /%	Reference
GaN nanohole	ICP	20	11.3	[135]
SiO ₂ nanohole	ICP	20	19.0	[136]
ITO+GaN nanohole	ICP	20	49.7	[133]
SiO ₂ +ITO nanohole	ICP	350	7.0	[128]
ITO+GaN nanohole	RIE	20	94.0	[134]
ITO nanohole	ICP-RIE	20	72.0	[132]

P-GaN层上沉积ITO电极层,并进一步通过复杂的光刻工艺制备了对电极,如图8(b)所示,该带有纳米孔阵列LED器件的发光强度比无纳米结构的器件提高了近3.5倍。

由于直接对发光层或者ITO电极表面进行蚀刻可能会影响其电学性能,2016年,Zhao等^[136]在传统的GaN基LED器件上加了一层掺铝的氧化锌(AZO)导电层,再在AZO层上沉积一层SiO₂,在不

损害电极与AZO层的前提下,利用双通AAO掩模对SiO₂层进行ICP刻蚀,然后移除模板得到具有规则纳米结构的SiO₂层,如图8(c)所示,在20 mA的注入电流下,带有纳米结构的LED比无纳米结构参比器件的光输出功率提高了19%。

此外,由于LED器件所产生的出射光在输出时存在光提取损耗,进一步提升光输出性能需要结合图形化光子晶体基底。研究指出,采用图形化基底

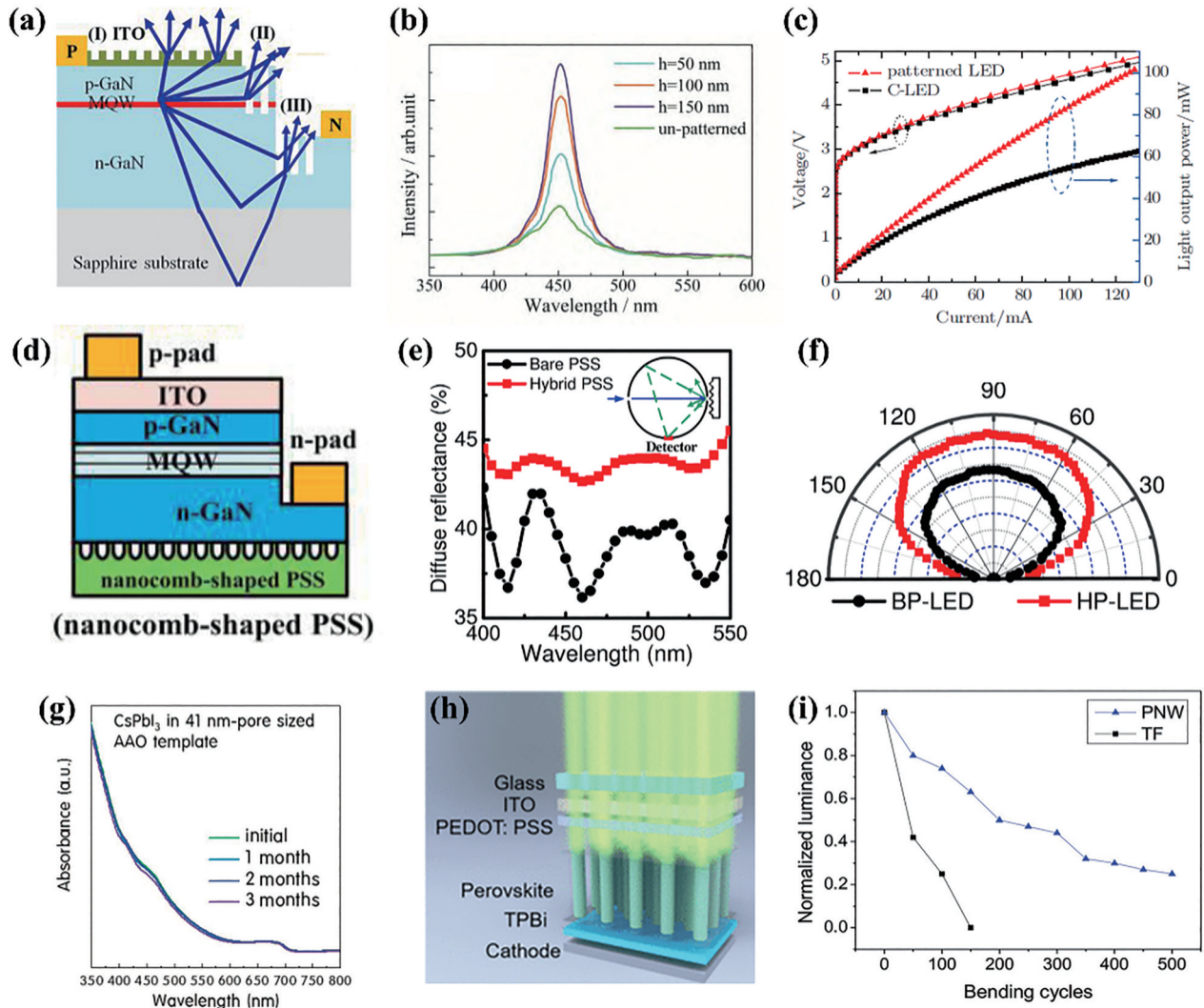


图8 基于AAO模板的发光二极管。(a) GaN基LED表面上的光子晶体结构^[134]; (b)不同深度的纳米结构LED的光谱图^[135]; (c)传统LED与图案化LED器件的电压-电流-光输出曲线^[136]; (d)纳米梳状PSS的LED器件结构^[139]; (e)杂化LED与纳米锥LED器件的漫反射谱^[140]; (f)杂化与纳米锥LED器件的远场辐射方向图^[140]; (g) CsPbI₃纳米线薄膜在不同存储时间的紫外-可见光吸收谱^[141]; (h)钙钛矿纳米线LED器件结构图^[142]; (i)纳米线与薄膜器件的弯曲机械稳定性测试^[142]

Fig. 8 LED based on AAO template. (a) Photonic crystal structures on the surfaces of GaN-based LED^[134]; (b) PL spectra of nanostructured LEDs of different depths^[135]; (c) voltage-current-light output curves of conventional LEDs and surface patterned LEDs^[136]; (d) device structure of LED based on nanocomb-shaped PSS^[139]; (e) light racing schematic diagram of BP-LED and HP-LED^[140]; (f) far-field radiation patterns of BP-LED and HP-LED^[140]; (g) UV-Visible absorption spectra of the CsPbI₃ nanowire films at different storage times^[141]; (h) structure diagram of perovskite nanowire LED device^[142]; (i) mechanical robustness test of nanowire and thin film devices after certain bending cycles^[142]

能够促进 GaN 薄膜的横向外延生长^[137],并有效抑制外延层的位错,提高结晶质量^[138]。通过 AAO 模板可以迅速低成本制备多种纳米结构图形化基底、有效控制基底的纳米结构形貌,从而提升器件的光提取与光输出性能。为了探究不同图形化基底形貌对 LED 器件性能的影响,2014 年,Liou 等^[139]通过 AAO 掩模结合 ICP 刻蚀制备如图 8(d)所示的纳米梳图形化基底结构,并应用到 LED 器件中,在 20 mA 的注入电流下,纳米梳图形化基底 LED 器件比无纳米结构参比器件的光输出功率与 EQE 分别提高了 53.8% 与 43.7%。2016 年,Ke 等^[140]在具有微米级图案的锥形图案化蓝宝石衬底上生长 AAO,并结合 ICP 刻蚀打通 AAO 模板并将纳米图案转移到图形化基底上,得到了混合图案化的蓝宝石衬底,并以此为基础制备了 LED 器件。如图 8(e)~(f)所示,混合纳米结构的高漫反射率增加了光子的溢出概率,该器件相比于普通纳米锥 LED 的视角从 130°增加到 145°,光输出功率提高了约 22.3%。然而,这种混合图案化衬底 LED 器件由于螺纹位错及纳米图案导致应变松弛,引起 EQE 降低。但与单一的纳米锥图案化器件相比,由于纳米结构衬底的接触面积扩大,经过 AAO 掩模蚀刻的混合图案化器件的升温较小,提升了散热性能。

为了在提升 LED 光输出性能的同时,获得稳定性较好的 OLED 器件,需要制备并控制纳米结构发光层的参数、结合钝化或者封装器件提高其稳定性。通过双通 AAO 模板,可采用低成本溶液法制备纳米结构发光层,控制发光层纳米结构参数以提高器件的光提取效率,还能以自身成分氧化铝进行封装。2019 年,Ma 等^[141]利用双通 AAO 模板结合真空辅助溶液渗透法制备了保留双通 AAO 模板的 CsPbI₃ 纳米线发光层,首次实现了具有常温稳定性的无机钙钛矿纳米线红光 LED。由于垂直排列的 AAO 模板孔径大小对应不同应变,通过 AAO 纳米孔的大小可限制钙钛矿从 δ 相转变为 α 相,该器件的光吸收如图 8(g)所示,在大气环境下具有超过 3 个月的优异稳定性。2020 年,Zhang 等^[142]利用自支撑的双通 AAO 模板制备了基于三维钙钛矿纳米线阵列的 LED 器件。他们先将钙钛矿溶液滴在基底上,然后将自支撑的双通 AAO 模板放在上面,利用孔洞的表面张力让溶液填充进去,经过退火形成纳米线阵列。他们将其应用在 ITO/PET 基底上制备了如图 8(g)所示的 LED 器件。如图 8(h)所示,该器

件经过 180°的弯折,纳米结构 LED 器件仍具有 86% 的发光效率,而无纳米结构参比器件仅剩 54%,相对寿命提高了 3.89 倍。

综上所述,双通 AAO 模板在 LED 器件中的应用主要集中在 GaN 基发光二极管的表面、衬底以及发光层中,利用 AAO 掩模刻蚀纳米结构以提高光提取效率,从而提升光输出性能,还伴随着晶体质量、散射性能的提升。此外,最新的研究揭示了双通 AAO 模板在柔性 LED 器件中的潜力,将其用于制备光子晶体发光层,可以提高器件的光提取效率和 EQE。而保留双通 AAO 模板在一些 LED 器件中能够起到封装钝化的作用,有一定的应用前景。虽然目前并没有 AAO 模板在 SPP 纳米结构 LED 器件的应用报道,但是其从理论上是能够控制并显著改善 LED 器件的发光性能,也是未来发展的方向之一。

4 结束语

AAO 模板因为具有成本低、参数可调、稳定性高及在可见光与大部分红外光区域透明等优点,被广泛用于图案化纳米结构的制备中。利用二次氧化或纳米压印等方法可以制备出高度有序的大面积双通 AAO 模板。以双通 AAO 模板为掩模,结合沉积法、溶液法等工艺,可以制备基于金属、氧化物等材料的纳米颗粒、纳米线/棒、纳米管等多种纳米结构^[17]。此外,双通 AAO 模板还可以作为过滤网,用于提高纳米结构大小的均匀性^[143]。这些纳米结构已被广泛应用于太阳能电池、光电探测器、LED 等光电器件中。在太阳能电池中,可以通过纳米结构增加光活性层的吸收、缩短载流子传输距离等方法来提升太阳能电池的光电转换性能^[88, 90-92, 94-95, 98]。在光电探测器中,可通过纳米结构调制局域场分布、改善光生电子传输来提升光电探测器的响应率、探测率、响应速度等性能,实现高性能的光电探测应用。在 LED 中,构建图案化结构可以通过减少器件的光学损耗提高器件的光提取效率和光输出功率,获得发光效率高的 LED 器件,在柔性 LED 领域具有一定的应用前景。

双通 AAO 模板的制备及应用虽然已经取得了长足的进步,但是仍然存在以下几个方面的问题尚需解决。首先,在 AAO 模板的制备方面,大面积掩模如何保证掩模与衬底的共形接触,实现完整无缺陷的模板转移,是该工艺从实验室走向产业线首先需要解决的问题。结合压印和氧化法可以获得大

面积高度有序的 AAO 模板,但是压印母版造价较高,多次施压会导致微观图形结构受损,母版使用寿命有限。如果能摆脱压印母版的使用,利用低成本方法实现大面积高度有序 AAO 纳米孔阵列的制备,将会极大地推进该制备工艺走向应用。其次,在双通 AAO 模板的应用方面,双通 AAO 模板辅助纳米结构在未来的发展中还有很多的机遇。目前,基于 AAO 模板研发的 SPP 纳米颗粒大多应用在光电器件表面,进一步的研究可以继续探索从光电器件的体内、底部等不同位置插入,结合不同材料设计更多的 SPP 增强光电器件应用^[144]。此外,也可以利用 AAO 模板设计制备二元或者多元的新型复合纳米结构^[145],并应用于新型光电子器件的开发。最后,由于半导体的晶体质量对器件性能有很大的影响,因此如何提高纳米结构的晶体结晶质量进而提升器件性能仍具有很大的探索空间。基于双通 AAO 模板的纳米结构还具有出色的光电或光催化等特性,除了本文中提到的应用外,在光催化、生物医学等领域中^[36, 146]也具有很大的应用前景,对于实现绿色、可持续化发展具有重大意义。

参 考 文 献

- [1] Xie X, Lü W Z, Chen R F, et al. Micro/nano structure regulation of donor/acceptor interface for high-performance organic solar cells[J]. *Progress in Chemistry*, 2016, 28(11): 1591-1600.
谢祥, 吕文珍, 陈润锋, 等. 有机太阳能电池给受体材料界面的微纳结构调控[J]. *化学进展*, 2016, 28(11): 1591-1600.
- [2] Liu Y S, Liu W, Zhang S Y, et al. Applying light trapping structure to GaAs thin film solar cells: a state-of-the-art review[J]. *Materials Review*, 2017, 31(11): 11-19.
刘雨生, 刘雯, 张淑媛, 等. 陷光结构在 GaAs 薄膜太阳能电池中的应用[J]. *材料导报*, 2017, 31(11): 11-19.
- [3] Wu P P, Fu Y Q, Yang J. Graphene photodetectors based on surface plasmons[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(7): 0700002.
吴培培, 付永启, 杨俊. 基于表面等离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.
- [4] Bi Y G, Yi F S, Feng J. Metallic plasmonic micro/nano-structures for light-field manipulation in organic optoelectronic devices[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(20): 202406.
毕宴钢, 易方顺, 冯晶. 金属等离激元微纳结构对有机光电器件光场调控的研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(20): 202406.
- [5] Yang L, Jiang S L, Sun G B, et al. Plasmonic enhanced near-infrared absorption of metal-silicon composite microstructure[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(21): 2124003.
杨柳, 蒋世磊, 孙国斌, 等. 等离激元增强金属-硅组合微结构近红外吸收[J]. *光学学报*, 2020, 40(21): 2124003.
- [6] Yuan Z H, Xu Y, Cao B, et al. Broadband transmission infrared light modulator based on graphene plasma[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(23): 232301.
袁志豪, 徐俞, 曹冰, 等. 基于石墨烯等离激元的宽带透射式红外光调制器[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(23): 232301.
- [7] Zhou H, Yang H F. Research status and prospect of the lithography and micro-nano manufacturing technology [J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2012, 49(9): 613-618, 636.
周辉, 杨海峰. 光刻与微纳制造技术的研究现状及展望[J]. *微纳电子技术*, 2012, 49(9): 613-618, 636.
- [8] Fan M K, Andrade G F S, Brolo A G. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 693(1/2): 7-25.
- [9] Whitesides G M, Grzybowski B. Self-assembly at all scales[J]. *Science*, 2002, 295(5564): 2418-2421.
- [10] Zhu C, Tian L, Liao J L, et al. Fabrication of bioinspired hierarchical functional structures by using honeycomb films as templates[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(37): 1803194.
- [11] Li X J, Zhang H M, Hu G F, et al. Fabrication and application of AAO template[J]. *Materials Review*, 2008, 22(S2): 80-82, 95.
李晓洁, 张海明, 胡国锋, 等. AAO 模板的制备及其应用[J]. *材料导报*, 2008, 22(S2): 80-82, 95.
- [12] Liang L L, Zhao Y, Feng C. Fabrication and ultraviolet-visible-near infrared absorption properties of silver nano arrays based on aluminum[J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69(6): 065201.
梁玲玲, 赵艳, 冯超. 铝基银纳米阵列制备及其紫外-可见-近红外光吸收特性[J]. *物理学报*, 2020, 69(6): 065201.
- [13] Lu Y W, Chang S N, Liu Y J, et al. Research progress of polymer nano-array thin films based on

- AAO templates[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(23): 3990-3998, 4007.
- 鲁亚稳, 常胜男, 刘元军, 等. 基于 AAO 模板的高聚物纳米阵列薄膜的研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(23): 3990-3998, 4007.
- [14] Sun X T, Chen N, Liang H X, et al. Progress of fabrication of one-dimensional hybrid nanomaterials by template-confined growth and their diverse applications[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2020, 37(2): 123-133.
- 孙小彤, 陈南, 梁含雪, 等. 阳极氧化铝模板限域制备一维杂化纳米材料及其多样化应用的研究进展[J]. *应用化学*, 2020, 37(2): 123-133.
- [15] Wen L, Wang Z, Mi Y, et al. Designing heterogeneous 1D nanostructure arrays based on AAO templates for energy applications[J]. *Small*, 2015, 11(28): 3408-3428.
- [16] Mijangos C, Hernández R, Martín J. A review on the progress of polymer nanostructures with modulated morphologies and properties, using nanoporous AAO templates[J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 54/55: 148-182.
- [17] Zhao H P, Liu L, Lei Y. A mini review: functional nanostructuring with perfectly-ordered anodic aluminum oxide template for energy conversion and storage[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2018, 12(3): 481-493.
- [18] O' Sullivan J P, Wood G C. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium[J]. *Proceedings of the Royal Society of London A Mathematical and Physical Sciences*, 1970, 317(1531): 511-543.
- [19] Parkhutik V P, Shershulsky V I. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1992, 25(8): 1258-1263.
- [20] Zhou Q Y, Niu D M, Feng X J, et al. Debunking the effect of water content on anodizing current: evidence against the traditional dissolution theory[J]. *Electrochemistry Communications*, 2020, 119: 106815.
- [21] Zhou Q Y, Tian M M, Ying Z R, et al. Dense films formed during Ti anodization in NH_4F electrolyte: evidence against the field-assisted dissolution reactions of fluoride ions[J]. *Electrochemistry Communications*, 2020, 111: 106663.
- [22] Xu Y, Thompson G E, Wood G C. Mechanism of anodic film growth on aluminium[J]. *Transactions of the IMF*, 1985, 63(1): 98-103.
- [23] Zhang Z Y, Wang Q, Xu H Q, et al. TiO_2 nanotube arrays with a volume expansion factor greater than 2.0: evidence against the field-assisted ejection theory[J]. *Electrochemistry Communications*, 2020, 114: 106717.
- [24] Jessensky O, Müller F, Gösele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(10): 1173-1175.
- [25] Zhu X F, Song Y, Liu L, et al. Electronic currents and the formation of nanopores in porous anodic alumina[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(47): 475303.
- [26] Li D D, Zhao L, Jiang C H, et al. Formation of anodic aluminum oxide with serrated nanochannels[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(8): 2766-2771.
- [27] Li D D, Jiang C H, Jiang J H, et al. Self-assembly of periodic serrated nanostructures[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(2): 253-258.
- [28] Gui Q, Xu Z, Zhang H, et al. Enhanced photoelectrochemical water splitting performance of anodic TiO_2 nanotube arrays by surface passivation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(19): 17053-17058.
- [29] Keller F, Hunter M S, Robinson D L. Structural features of oxide coatings on aluminum[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1953, 100(9): 411-419.
- [30] Masuda H, Asoh H, Watanabe M, et al. Square and triangular nanohole array architectures in anodic alumina[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(3): 189-192.
- [31] Sulka G D, Brzózka A, Liu L F. Fabrication of diameter-modulated and ultrathin porous nanowires in anodic aluminum oxide templates[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(14): 4972-4979.
- [32] Martín J, Martín-González M, Francisco Fernández J, et al. Ordered three-dimensional interconnected nanoarchitectures in anodic porous alumina[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5130.
- [33] Lee W, Ji R, Gösele U, et al. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization[J]. *Nature Materials*, 2006, 5(9): 741-747.
- [34] Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina[J]. *Science*, 1995, 268(5216): 1466-1468.
- [35] Masuda H, Yamada H, Satoh M, et al. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina[J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 71(19): 2770-2772.

- [36] Zhang C, Li W C, Yu D L, et al. Wafer-scale highly ordered anodic aluminum oxide by soft nanoimprinting lithography for optoelectronics light management[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4(5): 1601116.
- [37] Al-Haddad A, Zhan Z B, Wang C L, et al. Facile transferring of wafer-scale ultrathin alumina membranes onto substrates for nanostructure patterning[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(8): 8584-8591.
- [38] Han C Y, Willing G A, Xiao Z L, et al. Control of the anodic aluminum oxide barrier layer opening process by wet chemical etching[J]. *Langmuir*, 2007, 23(3): 1564-1568.
- [39] Hu D, Bai A Q, Cheng B W, et al. Fabrication of ultra-thin porous anodic alumina films[J]. *Microfabrication Technology*, 2008(5): 12-15.
胡迪, 白安琪, 成步文, 等. 超薄阳极氧化铝模版的制备[J]. *微细加工技术*, 2008(5): 12-15.
- [40] Zhan Z B, Xu R, Mi Y, et al. Highly controllable surface plasmon resonance property by heights of ordered nanoparticle arrays fabricated via a nonlithographic route[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 4583-4590.
- [41] Chang X H, Wang Y F, Zhang X F, et al. Iridium size effects in localized surface plasmon-enhanced diamond UV photodetectors[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 487: 674-677.
- [42] Jung M, Kim J H, Choi Y W. Preparation of anodic aluminum oxide masks with size-controlled pores for 2D plasmonic nanodot arrays[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 2018: 1-9.
- [43] Tian G, Zhang F, Yao J, et al. Magnetoelectric coupling in well-ordered epitaxial BiFeO₃/CoFe₂O₄/SrRuO₃ heterostructured nanodot array[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 1025-1032.
- [44] Lei Y, Chim W K. Shape and size control of regularly arrayed nanodots fabricated using ultrathin alumina masks[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(3): 580-585.
- [45] Lei Y, Chim W K, Weissmüller J, et al. Ordered arrays of highly oriented single-crystal semiconductor nanoparticles on silicon substrates[J]. *Nanotechnology*, 2005, 16(9): 1892-1898.
- [46] Mi Y, Wen L Y, Xu R, et al. Constructing a AZO/TiO₂ core/shell nanocone array with uniformly dispersed Au NPs for enhancing photoelectrochemical water splitting[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(1): 1501496.
- [47] Zhou J B, Fang Y. Preparation of silver quantum dots with AAO template[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2006, 18(2): 173-176.
周江波, 方炎. 利用 AAO 模板制备银量子点[J]. *光散射学报*, 2006, 18(2): 173-176.
- [48] Hsu W L, Cheng C H, Wu C L, et al. Nano-porous MOSLEDs with spatially confined Si quantum dots buried in anodic aluminum oxide membrane[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2017, 23(5): 1-7.
- [49] Li M Y, Shen K, Xu H, et al. Enhanced spatial light confinement of all inorganic perovskite photodetectors based on hybrid plasmonic nanostructures[J]. *Small*, 2020, 16(46): 2004234.
- [50] Cottom J W, Abellan P, Ramasse Q M, et al. Systematic analysis of the coupling effects within supported plasmonic nanorod antenna arrays[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(38): 22041-22053.
- [51] Shojaie Mehr S, Ramezani A, Almasi Kashi M, et al. Probing the interplay between reversibility and magnetostatic interactions within arrays of multisegmented nanowires[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(20): 14629-14644.
- [52] Huo X L, Yang H, Li M X, et al. Multi-segmented CdS-Au nanorods for electrochemiluminescence bioanalysis[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(40): 19224-19230.
- [53] Li Z Y, Gao F, Gu Z Y. Vertically aligned Pt nanowire array/Au nanoparticle hybrid structure as highly sensitive amperometric biosensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 243: 1092-1101.
- [54] Su Z X, Sha J, Pan G W, et al. Temperature-dependent Raman scattering of silicon nanowires[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(3): 1229-1234.
- [55] Kim W H, Park S J, Son J Y, et al. Ru nanostructure fabrication using an anodic aluminum oxide nanotemplate and highly conformal Ru atomic layer deposition[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(4): 045302.
- [56] Yang C J, Wang S M, Liang S W, et al. Low-temperature growth of ZnO nanorods in anodic aluminum oxide on Si substrate by atomic layer deposition[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(3): 033104.
- [57] Hu Y H, Gu M, Liu X L, et al. Sol-gel template synthesis and characterization of Lu₂O₃:Eu³⁺ nanowire arrays[J]. *Micromachines*, 2018, 9(11): E601.
- [58] Jeng K S, Chu C W, Liu C L, et al. Orientation preferences of interchain stackings for poly(3-

- hexylthiophene) nanowires prepared using template-based wetting methods[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2018, 219(11): 1800078.
- [59] Liu F, Lee J Y, Zhou W J. Multisegment PtRu nanorods: electrocatalysts with adjustable bimetallic pair sites[J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(9): 1459-1464.
- [60] Ashley M J, Kluender E J, Mirkin C A. Fast charge extraction in perovskite-based core-shell nanowires [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(7): 7206-7212.
- [61] Yao L H, Zhang J P, Dai H W, et al. Plasmon-enhanced versatile optical nonlinearities in a Au-Ag-Au multi-segmental hybrid structure[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(26): 12695-12703.
- [62] Dickey M D, Weiss E A, Smythe E J, et al. Fabrication of arrays of metal and metal oxide nanotubes by shadow evaporation[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(4): 800-808.
- [63] Fu J, Cherevko S, Chung C H. Electroplating of metal nanotubes and nanowires in a high aspect-ratio nanotemplate[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(4): 514-518.
- [64] Zhang A Q, Zhou J J, Das P, et al. Revisiting metal electrodeposition in porous anodic alumina: toward tailored preparation of metal nanotube arrays[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(3): D129-D134.
- [65] Zhang X L, Zhang H M, Wu T S, et al. Comparative study in fabrication and magnetic properties of FeNi alloy nanowires and nanotubes[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, 331: 162-167.
- [66] Yu D Q, Li S Q, Qi W H, et al. Temperature-dependent Raman spectra and thermal conductivity of multi-walled MoS₂ nanotubes[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 111(12): 123102.
- [67] Hsu M C, Leu I C, Sun Y M, et al. Fabrication of CdS@TiO₂ coaxial composite nanocables arrays by liquid-phase deposition[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 285(4): 642-648.
- [68] Grote F, Kühnel R S, Balducci A, et al. Template assisted fabrication of free-standing MnO₂ nanotube and nanowire arrays and their application in supercapacitors[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(5): 053904.
- [69] Foong T R B, Shen Y D, Hu X, et al. Template-directed liquid ALD growth of TiO₂ nanotube arrays: properties and potential in photovoltaic devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(9): 1390-1396.
- [70] Kyotani T, Tsai L F, Tomita A. Formation of ultrafine carbon tubes by using an anodic aluminum oxide film as a template[J]. *Chemistry of Materials*, 1995, 7(8): 1427-1428.
- [71] Che G L, Lakshmi B B, Fisher E R, et al. Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production[J]. *Nature*, 1998, 393(6683): 346-349.
- [72] Hwang S K, Lee J, Jeong S H, et al. Fabrication of carbon nanotube emitters in an anodic aluminium oxide nanotemplate on a Si wafer by multi-step anodization[J]. *Nanotechnology*, 2005, 16(6): 850-858.
- [73] Li J, Papadopoulos C, Xu J M, et al. Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 75(3): 367-369.
- [74] Kawamura G, Ohara K, Tan W K, et al. Sol-gel template synthesis of BaTiO₃ films with nano-periodic structures[J]. *Materials Letters*, 2018, 227: 120-123.
- [75] Grote F, Zhao H P, Lei Y. Self-supported carbon coated TiN nanotube arrays: innovative carbon coating leads to an improved cycling ability for supercapacitor applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(7): 3465-3470.
- [76] Chang W T, Hsueh Y C, Huang S H, et al. Fabrication of Ag-loaded multi-walled TiO₂ nanotube arrays and their photocatalytic activity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(6): 1987-1991.
- [77] Gan Q, Bartoli F J, Kafafi Z H. Plasmonic-enhanced organic photovoltaics: breaking the 10% efficiency barrier[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(17): 2385-2396.
- [78] Dudem B, Leem J W, Yu J S. A multifunctional hierarchical nano/micro-structured silicon surface with omnidirectional antireflection and superhydrophilicity via an anodic aluminum oxide etch mask[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(5): 3764-3773.
- [79] Sai H, Fujii H, Kanamori Y, et al. Numerical analysis and demonstration of submicron antireflective textures for crystalline silicon solar cells[C] //2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference, May 7-12, 2006, Waikoloa, HI, USA. New York: IEEE Press, 2006: 1191-1194.
- [80] Callahan D M, Munday J N, Atwater H A. Solar cell light trapping beyond the ray optic limit[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(1): 214-218.

- [81] Sheng X, Liu J F, Coronel N, et al. Integration of self-assembled porous alumina and distributed Bragg reflector for light trapping in Si photovoltaic devices [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2010, 22(18): 1394-1396.
- [82] Qin F F, Zhang H M, Wang C X, et al. Anodic aluminum oxide nanograting for back light trapping in thin c-Si solar cells[J]. *Optics Communications*, 2014, 331: 325-329.
- [83] Qin F F, Zhang H M, Wang C X, et al. Design and simulation of anodic aluminum oxide nanograting double light trapping structure for thin film silicon solar cells[J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, 63(19): 198802.
秦飞飞, 张海明, 王彩霞, 等. 基于阳极氧化铝纳米光栅的薄膜硅太阳能电池双重陷光结构设计与仿真[J]. *物理学报*, 2014, 63(19): 198802.
- [84] Wu L, Zhang H M, Qin F F, et al. Performance enhancement of pc-Si solar cells through combination of anti-reflection and light-trapping: functions of AAO nano-grating[J]. *Optics Communications*, 2017, 385: 205-212.
- [85] Liu W, Wang X D, Xu R, et al. Long-range-ordered Ag nanodot arrays grown on GaAs substrate using nanoporous alumina mask[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, 16(1): 160-164.
- [86] Sangar A, Merlen A, Torchio P, et al. Fabrication and characterization of large metallic nanodots arrays for organic thin film solar cells using anodic aluminum oxide templates[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, 117: 657-662.
- [87] Juan M L, Righini M, Quidant R. Plasmon nano-optical tweezers[J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(6): 349-356.
- [88] Nakayama K, Tanabe K, Atwater H A. Plasmonic nanoparticle enhanced light absorption in GaAs solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(12): 121904.
- [89] Jo H, Sohn A, Shin K S, et al. Novel architecture of plasmon excitation based on self-assembled nanoparticle arrays for photovoltaics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(2): 1030-1035.
- [90] Ho W J, Cheng P Y, Hsiao K Y. Plasmonic silicon solar cell based on silver nanoparticles using ultra-thin anodic aluminum oxide template[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 354: 25-30.
- [91] Ho W J, Hsiao K Y, Hu C H, et al. Characterized plasmonic effects of various metallic nanoparticles on silicon solar cells using the same anodic aluminum oxide mask for film deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 631: 64-71.
- [92] Kang Y, Park N G, Kim D. Hybrid solar cells with vertically aligned CdTe nanorods and a conjugated polymer[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(11): 113101.
- [93] Wu H, Yang J L, Cao S L, et al. Ordered organic nanostructures fabricated from anodic alumina oxide templates for organic bulk-heterojunction photovoltaics [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2014, 215(7): 584-596.
- [94] Schierhorn M, Boettcher S W, Peet J H, et al. CdSe nanorods dominate photocurrent of hybrid CdSe-P3HT photovoltaic cell[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(10): 6132-6136.
- [95] Kuo C Y, Tang W C, Gau C, et al. Ordered bulk heterojunction solar cells with vertically aligned TiO₂ nanorods embedded in a conjugated polymer[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(3): 033307.
- [96] Wang H S, Chen S Y, Su M H, et al. Inverted heterojunction solar cells incorporating fullerene/polythiophene composite core/shell nanorod arrays [J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(14): 145203.
- [97] Allen J E, Yager K G, Hlaing H, et al. Enhanced charge collection in confined bulk heterojunction organic solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(16): 163301.
- [98] Aryal M, Buyukserin F, Mielczarek K, et al. Imprinted large-scale high density polymer nanopillars for organic solar cells[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2008, 26(6): 2562-2566.
- [99] Kayes B M, Atwater H A, Lewis N S. Comparison of the device physics principles of planar and radial p-n junction nanorod solar cells[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(11): 114302.
- [100] Dang H M, Singh V. Effects of anodic aluminum oxide membrane on performance of nanostructured solar cells[J]. *Materials Research Express*, 2015, 2(5): 055001.
- [101] Kwon H C, Ma S, Yun S C, et al. A nanopillar-structured perovskite-based efficient semitransparent solar module for power-generating window applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(3): 1457-1468.
- [102] Kwon H C, Yang W, Lee D, et al. Investigating recombination and charge carrier dynamics in a one-dimensional nanopillared perovskite absorber[J]. *ACS*

- Nano, 2018, 12(5): 4233-4245.
- [103] Chang C Y, Wu C E, Chen S Y, et al. Enhanced performance and stability of a polymer solar cell by incorporation of vertically aligned, cross-linked fullerene nanorods[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(40): 9386-9390.
- [104] Allen J E, Black C T. Improved power conversion efficiency in bulk heterojunction organic solar cells with radial electron contacts[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(10): 7986-7991.
- [105] El-Said W A, Abdel-Shakour M, Abd-Elnaiem A M. An efficient and low-cost photoanode for backside illuminated dye-sensitized solar cell using 3D porous alumina[J]. *Materials Letters*, 2018, 222: 126-130.
- [106] Fang B Z, Kim M, Fan S Q, et al. Facile synthesis of open mesoporous carbon nanofibers with tailored nanostructure as a highly efficient counter electrode in CdSe quantum-dot-sensitized solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(24): 8742-8748.
- [107] Martinson A B F, Góes M S, Fabregat-Santiago F, et al. Electron transport in dye-sensitized solar cells based on ZnO nanotubes: evidence for highly efficient charge collection and exceptionally rapid dynamics [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(16): 4015-4021.
- [108] Ghannadi S, Abdizadeh H, Rakhsha A, et al. Sol-electrophoretic deposition of TiO₂ nanoparticle/nanorod array for photoanode of dye-sensitized solar cell[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 258: 123893.
- [109] Andzane J, Kunakova G, Varghese J, et al. Photoconductive properties of Bi₂S₃ nanowires[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(6): 064305.
- [110] Kuo C H, Wu J M, Lin S J, et al. High sensitivity of middle-wavelength infrared photodetectors based on an individual InSb nanowire[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8(1): 327.
- [111] Lin H, Liu H, Qian X, et al. Constructing a blue light photodetector on inorganic/organic p-n heterojunction nanowire arrays[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(16): 7749-7753.
- [112] Chen C H, Yan J T, Lee C T. High responsivity ultraviolet photodetector based on p-GaN/i-ZnO nanorod/n-ZnO: in nanorod[J]. *ECS Transactions*, 2019, 28(4): 27-32.
- [113] Maurya M R, Toutam V. Fast response UV detection based on waveguide characteristics of vertically grown ZnO nanorods partially embedded in anodic alumina template[J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(8): 085704.
- [114] Chahrour K M, Yam F K, Ahmed N M, et al. AAO-assisted synthesis of aligned CuO nanorod arrays by electrochemical deposition for self-powered NIR photodetection[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2019, 48(11): 7465-7473.
- [115] Waleed A, Tavakoli M M, Gu L, et al. All inorganic cesium lead iodide perovskite nanowires with stabilized cubic phase at room temperature and nanowire array-based photodetectors[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(8): 4951-4957.
- [116] Gu L L, Zhang D Q, Kam M, et al. Significantly improved black phase stability of FAPbI₃ nanowires via spatially confined vapor phase growth in nanoporous templates[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(32): 15164-15172.
- [117] Gu L, Poddar S, Lin Y, et al. A biomimetic eye with a hemispherical perovskite nanowire array retina [J]. *Nature*, 2020, 581(7808): 278-282.
- [118] Gu L, Tavakoli M M, Zhang D, et al. 3D arrays of 1024-pixel image sensors based on lead halide perovskite nanowires[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(44): 9713-9721.
- [119] Waleed A, Tavakoli M M, Gu L, et al. Lead-free perovskite nanowire array photodetectors with drastically improved stability in nanoengineering templates[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(1): 523-530.
- [120] Zhang D Q, Gu L L, Zhang Q P, et al. Increasing photoluminescence quantum yield by nanophotonic design of quantum-confined halide perovskite nanowire arrays[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(5): 2850-2857.
- [121] Xi Y Y, Han Y, Li G H, et al. Application of heterostructures in halide perovskite photovoltaic devices[J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69(16): 167804. 邵育莺, 韩悦, 李国辉, 等. 异质结构在光伏型卤化物钙钛矿光电转换器件中的应用[J]. *物理学报*, 2020, 69(16): 167804.
- [122] Lin H, Chen K, Li M, et al. Constructing a green light photodetector on inorganic/organic semiconductor homogeneous hybrid nanowire arrays with remarkably enhanced photoelectric response[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(10): 10146-10152.
- [123] Maurya M R, Toutam V, Bathula S, et al. Wide spectral photoresponse of template assisted out of plane grown ZnO/NiO composite nanowire photodetector [J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(2): 025705.
- [124] Wang G C, Li L, Fan W H, et al. Interlayer coupling induced infrared response in WS₂/MoS₂

- heterostructures enhanced by surface plasmon resonance [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(22): 1800339.
- [125] Liu J Q, Zhai S Q, Liu S M, et al. Improved performance of quantum dot cascade infrared photodetectors with nano-pore structure[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18(11): 7435-7439.
- [126] Chang X H, Wang Y F, Abbasi H N, et al. Pd nanoparticle size effects in localized surface plasmon-enhanced diamond photodetectors[J]. *Optical Materials*, 2020, 107: 110031.
- [127] Gao M, Tian Z A, Tang S W, et al. Ambipolar plasmon-enhanced photodetector built on germanium nanodots array/graphene hybrid[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, 7(20): 2001122.
- [128] Pan L F, Li Q, Liu Z Q, et al. Extraction efficiency of light-emitting diodes improved by AAO[J]. *Semiconductor Technology*, 2011, 36(4): 283-286.
潘岭峰, 李琪, 刘志强, 等. 阳极氧化铝工艺用于提高 LED 的出光效率[J]. *半导体技术*, 2011, 36(4): 283-286.
- [129] Fan X C, Hao Q, Qiu T, et al. Improving the performance of light-emitting diodes via plasmonic-based strategies[J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 127(4): 040901.
- [130] Zheng X, Jiang R, Qu X P, et al. Large-scale pattern transfer based on non-through-hole AAO self-supporting membranes[J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(19): 195301.
- [131] Wang Y D, Chua S J, Tripathy S, et al. High optical quality GaN nanopillar arrays[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(7): 071917.
- [132] Dai T, Zhang B, Kang X N, et al. Light extraction improvement from GaN-based light-emitting diodes with nano-patterned surface using anodic aluminum oxide template[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2008, 20(23): 1974-1976.
- [133] Yu Z G, Zhao L X, Zhu S C, et al. Optimization of the nanopore depth to improve the electroluminescence for GaN-based nanoporous green LEDs[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 33: 76-80.
- [134] Fu X X, Zhang B, Kang X N, et al. GaN-based light-emitting diodes with photonic crystals structures fabricated by porous anodic alumina template[J]. *Optics Express*, 2011, 19(S5): A1104-A1108.
- [135] Zheng X, Jiang R, Li Q, et al. Research on anodic aluminum oxide nanostructured LEDs[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(5): 561-566.
郑雪, 江睿, 李谦, 等. 类阳极氧化铝纳米结构 LED 的研究[J]. *无机材料学报*, 2020, 35(5): 561-566.
- [136] Zhao Y, Fan B F, Chen Y T, et al. Enhanced light extraction of GaN-based light-emitting diodes with periodic textured SiO₂ on Al-doped ZnO transparent conductive layer[J]. *Chinese Physics B*, 2016, 25(7): 078502.
- [137] Li G, Wang W, Yang W, et al. GaN-based light-emitting diodes on various substrates: a critical review[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2016, 79(5): 056501.
- [138] Deng D M, Yu N S, Wang Y, et al. InGaN-based light-emitting diodes grown and fabricated on nanopatterned Si substrates[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(20): 201106.
- [139] Liou J K, Chen C C, Chou P C, et al. Implementation of a high-performance GaN-based light-emitting diode grown on a nanocomb-shaped patterned sapphire substrate[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2014, 50(12): 973-980.
- [140] Ke W C, Lee F W, Chiang C Y, et al. InGaN-based light-emitting diodes grown on a micro/nanoscale hybrid patterned sapphire substrate[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(50): 34520-34529.
- [141] Ma S, Kim S H, Jeong B, et al. Strain-mediated phase stabilization: a new strategy for ultrastable α -CsPbI₃ perovskite by nanoconfined growth[J]. *Small*, 2019, 15(21): 1900219.
- [142] Zhang Q, Zhang D, Gu L, et al. Three-dimensional perovskite nanophotonic wire array-based light-emitting diodes with significantly improved efficiency and stability[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(2): 1577-1585.
- [143] Um D S, Lee Y, Kim T, et al. High-resolution filtration patterning of silver nanowire electrodes for flexible and transparent optoelectronic devices[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(28): 32154-32162.
- [144] Atwater H A, Polman A. Plasmonics for improved photovoltaic devices[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(3): 205-213.
- [145] Wen L, Xu R, Mi Y, et al. Multiple nanostructures based on anodized aluminium oxide templates[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(3): 244-250.
- [146] Zhang S, Ma B, Liu F, et al. Poly(lactic acid) nanopillar array-driven osteogenic differentiation of human adipose-derived stem cells determined by pillar diameter[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(4): 2243-2253.