

优化分析宽带透射的铜网孔阵列透明电极

叶 松¹ 余建立^{1*} 王向贤² 张志友³ 杜惊雷³

¹巢湖学院机械与电子工程学院, 安徽 合肥 238000

²兰州理工大学理学院, 甘肃 兰州 730050

³四川大学物理科学与技术学院, 四川 成都 610064

摘要 基于有限时域差分(FDTD)算法优化一类宽带光学透射的金属网格透明电极。设计的Ag、Au和Cu网格阵列在可见光(Vis)波段的透射率约70%,近红外(NIR)波段的透射率约90%。为提高透明电极的效费比和工艺兼容性,选择Cu作为电极材料,并分析封装材料、Cu纳米带表面粗糙度和工艺误差对透射率的影响。结果表明采用高折射率封装材料和增加Cu纳米带的表面粗糙度可以分别增加NIR和Vis波段的透射率,减小NIR波段频带宽度;增加铜纳米带的误差宽度会降低Vis-NIR波段透射特性和减小NIR波段的频带宽度。在封装材料折射率不高于1.5,铜纳米带的表面均方根粗糙度不超过8 nm和误差宽度不超过20 nm时,优化的Cu网格阵列在Vis-NIR波段有较好的透射特性,可作为透明电极应用到光电器件。

关键词 材料; 金属透明电极; 有限时域差分方法; 宽带透射; Cu网孔阵列

中图分类号 O436.2

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.1016001

Optimizations and Analysis of Broadband Transmission Through Copper Mesh Arrays for Transparent Electrodes

Ye Song¹ Yu Jianli¹ Wang Xiangxian² Zhang Zhiyou³ Du Jinglei³

¹College of mechanical and electrical engineering, Chaohu University, Hefei, Anhui 238000, China

²School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, Gansu 730050, China

³College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610064, China

Abstract A kind of transparent electrodes with broadband transmission are optimized using the finite different time domain (FDTD) algorithm. The transmissions of the designed Ag, Au and Cu mesh arrays are all about 70% in visible (Vis) band and 90% in near-infrared (NIR) band. In order to improve effectiveness-cost and technology compatibility of transparent electrodes, Cu is a suitable candidate. The effects of packaging materials, roughnesses and error widths of Cu nanostripes are analyzed. The results show that with the increasing refraction indices of packaging materials and roughnesses of Cu nanostripes, the transmissions increase in NIR band and Vis band, respectively, and the NIR bandwidths decrease. As the error widths of Cu nanostripes increase, the transmission properties in Vis-NIR band reduce and NIR bandwidths decrease. The transmissions are high in Vis and NIR bands as the refraction index of packaging material, room mean square of roughness and error width of Cu nanostripes are lower than 1.5, 8 and 20 nm, respectively. The conclusions are helpful for developing transparent electrode of photoelectric devices with broadband transmission.

Key words materials; metallic transparent electrodes; finite different time domain method; broadband transmission; copper mesh arrays

OCIS codes 160.4236; 050.6624; 040.5160

收稿日期: 2015-04-10; 收到修改稿日期: 2015-06-06

基金项目: 国家自然科学基金(11305111, 61307039, 61377054)、安徽省高校自然科学基金(KJ2013B163)、巢湖学院自然科学基金(XLZ201201)、巢湖学院和兰州理工大学博士科研启动基金(2012,201405061402)

作者简介: 叶 松(1978—),男,博士,副教授,主要从事微纳米光学方面的研究。E-mail: yes_zhu98@126.com

*通信联系人。E-mail: yjlc@163.com

1 引 言

氧化铟锡(ITO)等金属氧化物作为透明电极被广泛应用在光电器件中。这类电极制备成本较高、工艺水平要求较高且不适合应用到柔性衬底,特别地,ITO较大的方块电阻限制了光电器件性能^[1]。近年来,研究人员提出利用石墨烯薄膜^[2]、碳纳米管^[3]、共聚物导电膜^[4-5]和导电特性优异的金属微纳米结构替代ITO等透明电极^[6-8]。研究表明,微纳米结构的金属电极能够在保持低电导率的同时具有很好的可见光(Vis)波段透明或近红外(NIR)波段透明^[9-17]。Wu等^[14]用电纺丝方法在柔性衬底上制作的金属纳米网络电极在300~1200 nm波段的透射率不低于60%,其中方块电阻仅约 $2 \Omega \square^{-1}$ 的金纳米网络电极透射率约为90%^[14]。Ren等^[15]发现优化的插指电极在1550 nm波长的入射光透射率达到约54%,能有效提高金属-半导体-金属(MSM)结构Ge探测器的响应度。Wang等^[16]设计了基于银的非连续圆孔阵列薄膜,在5~20 μm 波段的透射率约为90%。最近,Behera等^[17]分析了银和金的网孔阵列和圆孔阵列薄膜(厚度为20 nm),其透射率在NIR波段的透射率能达到90%左右,显示了这种透射特性良好的结构可以作为光电探测器的透明电极。

银和金是研究金属透明电极的主要材料。它们具有高的电导率、良好的延展性和化学稳定性。但是银和金制作的透明电极成本较高。采用铜作为替代一方面可以提高金属透明电极的效费比;另一方面,由于半导体工业中基于铜的微纳米结构制作工艺成熟,可以有效缩短透明电极应用的开发周期。目前,基于Cu的透明电极研究较少^[18-19]。基于时域有限差分(FDTD)方法的仿真比较了银、金和铜网格阵列电极的光学特性,选择铜网格阵列作为优化对象,分析封装材料、铜纳米带表面粗糙度和工艺误差对Vis-NIR波段透射特性的影响,为制作铜基透明电极提供参考。

2 结构和计算方法

图1是金属网格透明电极的示意图。衬底层是与半导体层折射率匹配的高折射率玻璃,半导体层折射率 n 设置为1.8。金属薄膜沉积在半导体层表面,并应用微纳米加工技术制作周期为 p ,纳米带宽度为 b ,厚度为 T 的网孔阵列。金属薄膜表面覆盖封装层,防止环境对电极和半导体层的氧化。

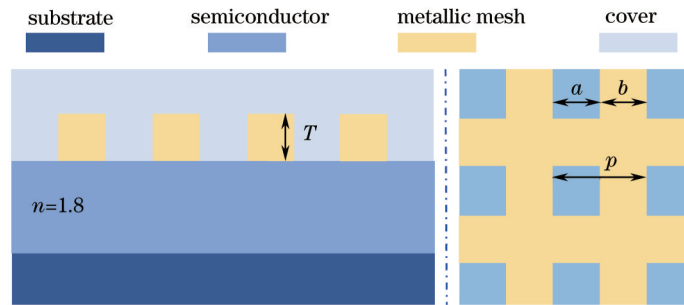


图1 金属网格透明电极(a)侧视和(b)顶视示意图[T 表示金属薄膜厚度, a 表示电极间隔, b 表示电极宽度, $p=(a+b)$ 表示网格阵列的周期]

Fig.1 (a) Side-view and (b) top-view schematics of the designed transparent conducting electrode of metallic mesh [T is the thickness of metallic film, a is the distance between the metallic stripes, b is the width of metallic stripe and $p=(a+b)$ is the period of metallic mesh]

使用商用软件FDTD Solution模拟计算金属网格透明电极的透射特性。计算中,采用平面波正入射,设置波长范围为400~1600 nm,波长采样点共601个。结构所在的 xy 平面采用周期边界条件, z 方向采用完美匹配层,网格精度设置为4。为提高运算结果精度,金属层各方向的网格步长均设置为1 nm。金属的介电系数取自实验数据手册^[20]。在运行模拟分析之前,FDTD Solution对实验数据进行拟合。实验数据和拟合数据如图2所示。在结构的上方和衬底层分别放置能量监视器,通过傅立叶变换可以将监测数据转换为波长-透射率曲线。

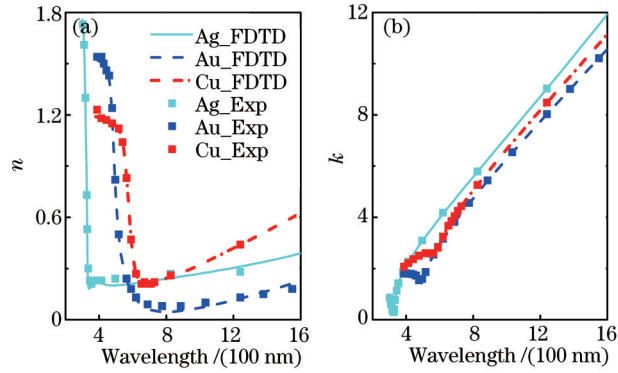


图2 银、金和铜的介电系数、以及拟合数据^[20]

Fig.2 Permittivity of silver, gold and copper, respectively, and the fitting data^[20]

3 计算结果与分析

3.1 电极材料的影响

金属电极的物理参数和结构参数可以影响电光器件的性能。金属电极的物理参数主要指电极材料,结构参数主要指电极厚度、宽度、间隔和阵列结构等。在光电器件中常用的金属电极材料有银、金和铜。图3 (a)~(c)是扫描没有封装材料时银、金和铜网孔阵列在不同结构参数时得到的透射率曲线,色坐标为透射率。横坐标为波长,纵坐标为电极间隔 a ,同一行子图表示电极宽度 b 不变,厚度 T 增加;同一列子图表示电极厚度 T 不变,宽度 b 增加。图3 (a)~(c)表明银、金和铜网孔电极有着类似的透射特性。在金属膜层厚度 T 和网孔周期 p 一定时,随着电极宽度的增加,有效通光面积减小,从而透射率减小;在电极宽度 b 和网孔周期 p 一定时,随着金属膜层厚度的增加,对光的反射和吸收增强,导致透射率减小。另外从图中可以看出电极宽度的增加会导致Vis波段的透射率出现较显著的透射峰谷。

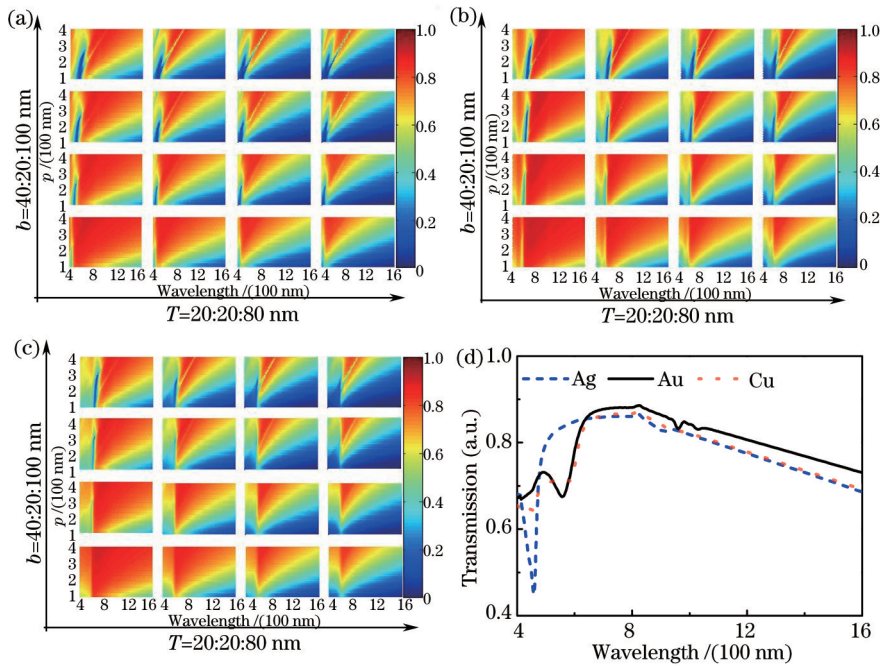


图3 (a)~(c)不同 p 、 b 、 T 时 Ag、Au 和 Cu 网格阵列在空气中的透射率;

(d) $p=460$ nm、 $b=60$ nm、 $T=40$ nm 时 Ag、Au 和 Cu 网格阵列在空气中的透射率

Fig.3 (a)~(c) Transmission spectrum of Ag、Au and Cu mesh array with different p 、 b and T ;

(d) transmission curves of Ag、Au and Cu mesh array with p of 460 nm; b of 60 nm and T of 40 nm

为了提高金属电极与半导体材料的欧姆接触性能,电光器件在集成金属网格阵列后需要进行退火处

理。较薄的金属膜层退火时容易形成不连续膜。因此电极要有适当的厚度和宽度,同时保证良好的光学性能。比较图 3(a)、(b)和(c),在电极宽度为 60 nm,间距为 400 nm,厚度不超过 40 nm 时,网孔阵列的透射率均能保持约 70%,峰值透射率约 85%,满足光电探测器件的要求。在此参数下,银、金和铜网孔阵列电极的透射率曲线如图 3(d)所示。比较透射率曲线可知,金网孔阵列在 NIR 区的透射率略高于银和铜,在 Vis 波段的透射率与铜基本相同;银网孔阵列在 NIR 区的透射率接近铜,但在 Vis 波段存在较深的透射峰谷。因此,若光电器件工作在 Vis-NIR 波段,金和铜网孔阵列电极性能相当。但是铜相比金有更高的效费比和更好的工艺兼容性,是制作网格阵列比较理想的电极材料。

3.2 封装材料的影响

纳米厚度的 Cu 薄膜在空气中易氧化,会影响电极的导电特性,因此需要选择合适的材料对电极封装。图 4(a)是 $T=40\text{ nm}$ 、 $b=60\text{ nm}$ 、 $p=460\text{ nm}$ 时 Cu 网孔阵列透射率与封装材料折射率的关系。为了清晰地显示封装材料折射系数对透射率曲线的影响,图 4(a)中的透射率曲线依次在纵轴方向上偏移 0.2。从图中可以看出,随着封装材料折射率的增加,长波部分上升沿从 640 nm 变化到 1150 nm,使高透射率(大于 90%)的 NIR 波段频带宽度减小。当折射率不小于 1.9 时,在 Vis 波段之外产生新的透射峰谷,如图 4(b)所示。比较 $n=1.5$ 和 2.0 时的透射曲线,折射率增加,较低透射率(~70%)部分的带宽增加。因此,为了保证在 Vis-NIR 波段 Cu 网孔阵列薄膜电极具有良好的透射特性,可以选择折射率在 1.3~1.6 的封装材料。

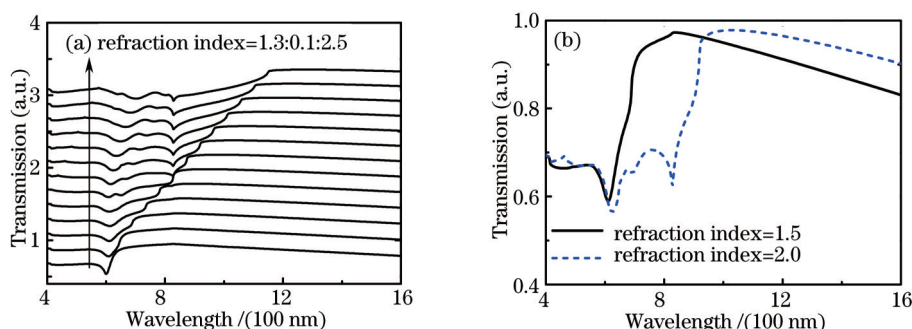


图 4 (a) 封装材料对 Cu 网格阵列透射率的影响(透射率曲线依次偏移 0.2); (b) 两类典型的透射曲线
Fig.4 (a) Transmission curves of Cu mesh arrays with the different packaging materials (the offset of curves is 0.2);
(b) two typical transmission curves with different refractive indices

3.3 表面粗糙度的影响

薄膜的表面粗糙度通常采用相关长度(L_{cl})和均方根粗糙度(R_{rms})表征。为了探讨 Cu 薄膜表面粗糙度对网格阵列透射率的影响,分别改变 L_{cl} 和 R_{rms} ,结果如图 5 所示。 R_{rms} 为 8 nm 时, L_{cl} 的增加对 Cu 网格阵列的透射率曲线没有显著影响,如图 5(a)所示。相比于理想的 Cu 薄膜, L_{cl} 为 50 nm 时, R_{rms} 的增加使 400~600 nm 波段的透射率增加约 10%,而 NIR 波段的透射率变化较小,但透射曲线上沿逐渐平缓,峰值位置红移,如图 5(b)所示。这可以用“光棒”效应解释。凹凸起伏的粗糙表面形成随机分布的“光棒”,使表面诱导电荷非均匀分布,形成局部的近场电场增强;当“光棒”之间发生近场耦合,透射峰红移,导致 NIR 波段的频带宽度减小。

3.4 工艺误差的影响

图 6 为隔离 Cu 网条带的最大距离 d_d 增加时 Cu 网格阵列的透射率曲线及吸收反射曲线。制作纳米尺度的 Cu 网孔阵列时由于工艺误差导致孔的形貌发生变化,一种典型的情况是 Cu 网条带向孔内扩张,如图 6(a)内插图所示。

由图 6(a)可以看出,相比于 $d_d=0$,当 d_d 值增加时,透射率上升沿均有红移;当 d_d 值大于 10 nm 后,不仅 Vis 区出现透射峰谷(690 nm 和 830 nm),在 NIR 区域也出现透射率迅速降低的透射峰谷(1030 nm)。为了鉴别透射峰谷的成因,在图 6(b)和(c)中给出 Cu 网格的吸收和反射曲线。图 6(b)表明吸收光谱在 690 nm 和 1030 nm 左右随着 d_d 增加有较明显的变化,而反射光谱在 690 nm 和 830 nm 波段易受到 d_d 的影响。比较透射峰谷波长处吸收率和反射率,在 Vis 区,尤其是 830 nm 处,反射是形成透射峰谷的主要原因,而在 1030 nm 处的吸收对透射峰谷的形成有更大的贡献。可见,制作工艺中 Cu 纳米带横向误差是影响网格阵列在 Vis-NIR 波段透射率特性的主要因素。

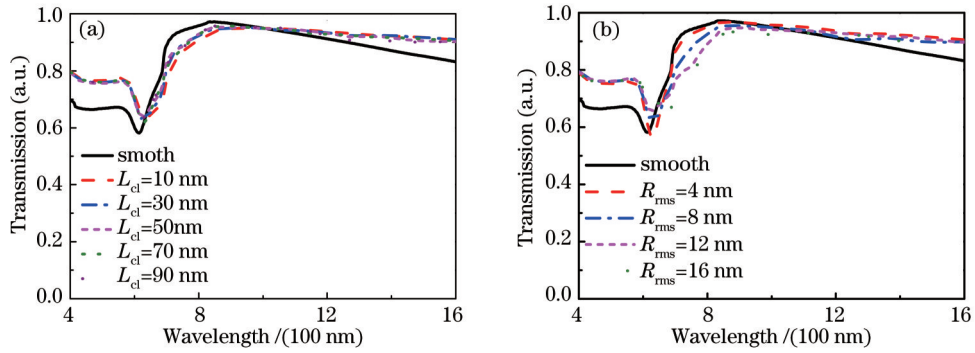


图5 (a) R_{rms} 为8 nm时,不同 L_{cl} 下的透射率曲线;(b) L_{cl} 为50 nm时,不同 R_{rms} 下的透射率曲线
(模拟参数: $T=40$ nm、 $b=60$ nm、 $p=460$ nm,封装材料折射率为1.5)

Fig.5 (a) Transmission curves with different L_{cl} when R_{rms} is 8 nm; (b) transmission curves with different R_{rms} s when L_{cl} is 50 nm
(simulation parameters: $T=40$ nm, $b=60$ nm, $p=460$ nm, the refraction index of packaging materials of 1.50)

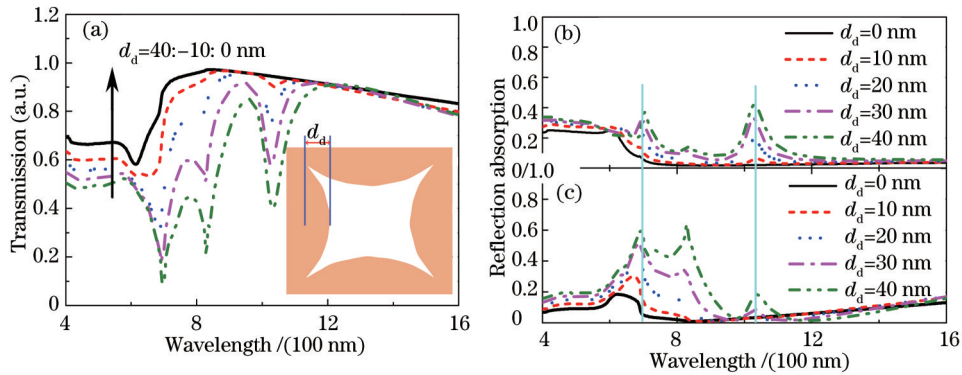


图6 d_d 值增加时Cu网格阵列的(a)透射率曲线;(b)曲线;(c)吸收和反射曲线
(模拟参数 $T=40$ nm、 $b=60$ nm、 $p=460$ nm,封装材料折射率为1.5)

Fig.6 (a) Transmission curves; (b) absorption curves; (c) reflection curves of Cu mesh arrays with the increasing d_d
(simulation parameters: $T=40$ nm, $b=60$ nm, $p=460$ nm, the refraction index of packaging materials of 1.5)

4 结 论

金属网格阵列有着优良的导电性能和光学特性,可以作为透明电极应用到光电器件。Cu网格阵列作为透明电极比Au和Ag透明电极具有更高的效费比、易于与半导体光电器件集成等优点。计算表明Cu网格阵列具有与Ag和Au相比拟的光学透射特性。针对制作Cu网格阵列作为透明电极的工艺中封装材料、透明电极表面粗糙度以及电极形状误差等因素对光学特性的影响进行详细分析,结果表明采用高折射率封装材料和增加Cu纳米带的表面粗糙度可以分别增加NIR和Vis波段的透射率,同时减小NIR波段频带宽度;而Cu纳米带的误差宽度增加会降低Vis-NIR波段透射特性和NIR波段的频带宽度。在封装材料折射率不高于1.5,Cu纳米带的表面粗糙度RMS值不超过8 nm和误差宽度不超过20 nm时,优化的Cu网格阵列在Vis-NIR波段有较好的透射特性,可作为透明电极应用到光电器件。

参 考 文 献

- 1 Wu Caichuan, Liu Bin, Xie Zili, *et al.*. Applications of a new electrode material graphene in LED[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(8): 080018.
吴才川, 刘 斌, 谢自力, 等. 新型电极材料石墨烯在LED中的应用[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(8): 080018.
- 2 Kumar M M D, Yun J H, Kim J. Metal/semiconductor and transparent conductor/semiconductor heterojunctions in high efficient photoelectric devices: progress and features[J]. International Journal of Photoenergy, 2014, 2014: 14.

- 3 Yun J H, Kim J, Park Y C. Transparent conductor–Si pillars heterojunction photodetector[J]. *J Appl Phys*, 2014, 116(6): 064904.
- 4 Kim H, Kim J. Rapid thermal–treated transparent conductor on microscale Si–pillars for photoelectric applications[J]. *Materials Letters*, 2015, 146: 26–29.
- 5 Meng C, Peng R W, Fan R H, *et al.*. Making structured metals transparent for broadband electromagnetic waves[J]. *Sci Chin Inform Sci*, 2013, 56(12): 1–9.
- 6 Wang Y, Qin Y, Zhang Z. Extraordinary optical transmission property of X–shaped plasmonic nanohole arrays[J]. *Plasmonics*, 2014, 9(2): 203–207.
- 7 Chen Yuanhao, Liu Guiqiang, Huang Kuan, *et al.*. Investigation of optical transparent properties of sub–wavelength complex structure of a metal ellipsoid periodic array and a metal film[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(7): 071602.
陈元浩, 刘桂强, 黄 宽, 等. 亚波长金属椭球周期阵列金属薄膜复合结构的光透明特性研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(7): 071602.
- 8 Liu Haiyan, Zhang Weiguo, Zhou Xiuli, *et al.*. Flexible nano metal–grid transparent electrode and its application[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(s1): s106001.
刘海燕, 张为国, 周秀丽, 等. 柔性纳米金属网格透明电极及其应用[J]. *中国激光*, 2014, 41(s1): s106001.
- 9 Li Yunfei, Chen Yang, Bi Yangang, *et al.*. Fabrication and characterization of reduced graphene oxide/silver nanowires flexible hybrid electrodes[J]. *Chinese J Luminescence*, 2015, 36(5): 545–551.
李云飞, 陈 洋, 毕宴钢, 等. 还原石墨烯氧化物–银纳米线柔性复合电极的制备与性能研究[J]. *发光学报*, 2015, 36(5): 545–551.
- 10 Chen Juan, Yan Lianshan, Pan Wei, *et al.*. Comparison of transmission properties of two kinds of subwavelength metallic wave plates[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(4): 0405001.
陈 娟, 闫连山, 潘 炜, 等. 两种亚波长金属波片的透射特性对比[J]. *光学学报*, 2012, 32(4): 0405001.
- 11 Morfa A J, Akinoglu E M, Subbiah J, *et al.*. Transparent metal electrodes from ordered nanosphere arrays[J]. *J Appl Phys*, 2013, 114(5): 054502.
- 12 Hsu P C, Wang S, Wu H, *et al.*. Performance enhancement of metal nanowire transparent conducting electrodes by mesoscale metal wires [J]. *Nat Commun*, 2013, 4: 2522.
- 13 Hu L, Wu H, Cui Y. Metal nanogrids, nanowires, and nanofibers for transparent electrodes[J]. *MRS Bulletin*, 2011, 36(10): 760–765.
- 14 Wu H, Kong D, Ruan Z, *et al.*. A transparent electrode based on a metal nanotrough network[J]. *Nat Nanotechnol*, 2013, 8(6): 421–425.
- 15 Ren F F, Ang K W, Song J, *et al.*. Surface plasmon enhanced responsivity in a waveguided germanium metal–semiconductor–metal photodetector[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(9): 091102.
- 16 Hwang J D, Wang F H, Kung C Y, *et al.*. Annealing effects of Au nanoparticles on the surface–plasmon enhanced p–Si/n–ZnO nanorods heterojunction photodetectors[J]. *J Appl Phys*, 2014, 115(17): 173110.
- 17 Behera G, Ramakrishna S A. Enhanced broadband transmission through structured plasmonic thin films for transparent electrodes[J]. *J Nanophoto*, 2014, 8(1): 083889.
- 18 Jing H, Zhu Z, Zhang X, *et al.*. Plasmon–induced transparency in terahertz metamaterials[J]. *Sci China Inform Sci*, 2013, 56(12): 1–18.
- 19 Liu G Q, Liu Z Q, Hu Y, *et al.*. Improved broadband near–unity light transparency of a metal layer with film–coupled dual plasmonic arrays[J]. *IEEE Photon J*, 2013, 5(6): 480911.
- 20 Lide D R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*[M]. 87th ed Boca Raton CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006.

栏目编辑: 张浩佳