

光学学报

银纳米线宽光谱透明导电薄膜研究

薛凯豪¹, 刘欢², 潘永强², 韩军^{1*}

¹西安工业大学兵器科学与技术学院, 陕西 西安 710021;

²西安工业大学光电工程学院, 陕西 西安 710021

摘要 通过旋涂法制备了一系列具有不同浓度参数和方块电阻的银纳米线透明导电薄膜。通过对工艺参数的调整,所制备的薄膜在 400~10500 nm 波段内具有较高的光学透过率和较好的均匀性。分析了浓度参数对薄膜光电性能的影响:银纳米线浓度越大,银纳米线之间搭建的网络越密集,薄膜的有效导电路径越多,进而提高了薄膜的导电性能。当银纳米线质量浓度为 1.0 mg/mL 时,薄膜的方块电阻为 106.1 Ω/sq ,在可见光和红外光谱波段具有较高的光学透过率。为降低薄膜的方块电阻,对薄膜进行了热退火处理,通过升高温度将银纳米线之间的结点进行焊接,降低了银纳米线之间的接触电阻,从而提高了薄膜的导电性。通过对薄膜的热退火处理,在薄膜光学透过率改变幅度较小的情况下,将薄膜的方块电阻从 106.1 Ω/sq 降低至 49.5 Ω/sq 。

关键词 薄膜; 银纳米线; 透明导电薄膜; 宽光谱; 热退火; 方块电阻

中图分类号 O484 文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1331001

Transparent Conductive Silver Nanowire Films in Wide Spectrum

Xue Kaihao¹, Liu Huan², Pan Yongqiang², Han Jun^{1*}

¹School of Armament Science and Technology, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, Shaanxi, China;

²School of Opto-Electronic Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, Shaanxi, China

Abstract A series of transparent conductive silver nanowire films with different concentration parameters and sheet resistances are prepared by the spin coating method. By the adjustment of the process parameters, the prepared films have high optical transmittance and good uniformity in the optical spectrum range of 400–10,500 nm. The influence of concentration parameters on the photoelectric properties of films is analyzed. The analysis indicates that when the concentration of silver nanowires is greater, the networks built between the silver nanowires are denser, and the effective conductive paths of the films increase, which improves the conductivity of the films. When the mass concentration of silver nanowires is 1.0 mg/mL, the film has high optical transmittance in visible and infrared spectrum bands, with the sheet resistance of 106.1 Ω/sq . To reduce the sheet resistance of the transparent conductive silver nanowire films, this paper performs thermal annealing treatment on the films, and the nodes between silver nanowires are welded by increasing the temperature, which reduces the contact resistance between silver nanowires and improves the conductivity of the films. Through the thermal annealing treatment of the films, the sheet resistance of the films is reduced from 106.1 Ω/sq to 49.5 Ω/sq when the optical transmittance of the films changes slightly.

Key words thin films; silver nanowire; transparent conductive film; wide spectrum; thermal annealing; sheet resistance

1 引言

近几年来,透明导电薄膜^[1]因其同时具备良好的导电性和较高的光学透过性而备受各界关注,其在军事和民用领域中都有着重要的应用价值^[2]。根据应用波段的不同,透明导电薄膜可分为可见透明导电^[3]

(0.38~0.78 μm)、近红外透明导电^[4](0.78~1.20 μm)、中红外透明导电^[5](3~5 μm)和远红外透明导电(8~12 μm)。然而,现有研究中大部分透明导电薄膜都仅适用于可见和近红外波段,因此研究在可见到中远红外宽光谱波段中的透明导电薄膜材料对红外探测^[6]、航空航天等重要国防领域具有非凡的意义。

收稿日期: 2021-12-07; 修回日期: 2021-12-17; 录用日期: 2021-12-30

基金项目: 陕西省重点研究开发项目(2019ZDLGY16-01)

通信作者: *786224506@qq.com

目前,国内外研究人员对银纳米线^[7]透明导电薄膜的研究主要集中于可见和近红外波段。对于高度透明且导电性良好的银纳米线薄膜,银纳米线的长径比一直是影响薄膜光电性能的重要因素。Tao等^[8]通过改变银纳米线的直径和长度,获得了方块电阻小于 $75\ \Omega/\text{sq}$ 、在 $550\ \text{nm}$ 波段处透过率不大于 80% 的银纳米线薄膜,此薄膜的光学透过率不太理想。利用不同薄膜制备方法,薄膜表现出的光电性能也不同。Wang等^[9]利用滴涂法制备出了方块电阻为 $15.6\ \Omega/\text{sq}$ 、在 $550\ \text{nm}$ 波段处透过率为 90% 的银纳米线薄膜。滴涂法的缺点是在操作过程中,直接滴落会导致液体太厚,此时银纳米线极易发生团聚,进而导致薄膜均匀性差。Pu等^[10]利用浸涂法在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基底上制备银纳米线薄膜,该薄膜的方块电阻为 $35\ \Omega/\text{sq}$ 、在 $550\ \text{nm}$ 波段处的透过率为 92% 。浸涂法制备过程简单,易于操作,但由于易受到提拉过程中重力、浸入速度和取出速度的影响,故薄膜均匀性较差。旋涂法可以同时通过控制旋涂时间和旋涂速率来控制膜厚,进而制备得到的薄膜十分均匀。Xia等^[11]利用旋涂法制备了在 $550\ \text{nm}$ 波段处透过率为 90.2% 、方块电阻为 $12.5\ \Omega/\text{sq}$ 的银纳米线薄膜。由于银纳米线网络之间存在空隙,这使得其电子传导能力较差,故银纳米线的方块电阻主大小要取决于纳米线接触电阻的大小。为获得更为理想的电学性能,对薄膜进行相应的后处理是有必要的。目前,对薄膜进行后处理的方法主要包括热退火^[12]、化学处理^[13]和光诱导处理^[14]等。Liang等^[15]通过氯化氢蒸气焊接技术在PET基底上得到了高导电性的银纳米线薄膜,方块电阻为 $15\ \Omega/\text{sq}$ 、光透过率为 85% 。化学方法主要是通过腐蚀剂诱导银原子析出并在原位再结晶,进而形成在纳米线结处的烧结,提高薄膜的导电性。然而,清洗步骤要求严格,不然很容易残留化学药品,化学药品很容易破坏基底材料,如腐蚀、雾化等,这在很大程度上会影响薄膜的光电性能。光诱导焊接技术主要是通过激光或弧光灯照射在纳米线表面形成局部等离子体共振,光能转化为共振热能,在纳米线结之间产生局部加热,形成烧结,降低接触电阻,进而提高薄膜的导电性。Park

等^[16]提出了闪光诱导等离子体焊接技术,利用脉冲持续周期为 $66\ \mu\text{s}$ 的氙闪光灯烧结银纳米线结,方块电阻从 $170\ \Omega/\text{sq}$ 左右降低到 $20\ \Omega/\text{sq}$ 以下,薄膜光透过率变化不大。等离子体焊接技术的主要缺点是其要通过纳米线的尺寸和薄膜的厚度来调控光功率,激光功率过大或过小都会影响纳米线的焊接效果。热退火处理主要通过升高环境温度在银纳米线局部进行烧结,对银纳米线之间的结点进行焊接,从而提高薄膜导电性,流程简单,焊接效果明显。

这些银纳米线薄膜的制备和后处理方式对提高薄膜光电性能具有重要意义。现阶段对银纳米线薄膜的研究主要集中在可见到近红外波段中。本文研究了在可见到中远红外宽光谱范围内既可以高度透明,又具有良好导电性能的银纳米线透明导电薄膜,并利用热退火方法对其进行处理,进一步提高薄膜的导电性,为透明导电薄膜在可见、近中红外和远红外波段中的应用提供了新思路。

2 薄膜的制备和测试

2.1 实验材料

本文中使用的银纳米线(AgNW)(直径范围为 $35\sim 45\ \text{nm}$,长度范围为 $10\sim 20\ \mu\text{m}$)溶液购买于西安科创公司。氟化钡(BaF_2)玻璃由广州祥鹭玻璃技术有限公司提供(直径为 $18\ \text{mm}$,厚度为 $2\ \text{mm}$),并将其作为基底材料, BaF_2 玻璃在 $400\sim 10500\ \text{nm}$ 波段有着 90% 以上的高透过率。无水乙醇(质量分数为 99.7%)购自济南深阳中南化工有限公司,匀胶机(KW-4A)由中国科学院微电子研究所提供。所有化学品均为直接使用,不需要进一步纯化。

2.2 薄膜的制备

将AgNW溶液分散在质量分数为 1% 的乙醇溶液中稀释至 $0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0\ \text{mg/mL}$ 。然后,对不同浓度的AgNW溶液进行 $10\ \text{min}$ 超声振荡。将不同浓度的AgNW溶液以 $1500\ \text{r/min}$ 的旋涂速率旋涂在 BaF_2 玻璃基底上,旋涂时间为 $60\ \text{s}$,并放置在温度为 $50\ ^\circ\text{C}$ 的恒温真空干燥箱中干燥 $10\ \text{min}$,最终可得到AgNW薄膜。图1为旋涂法制备AgNW薄膜的示意图。

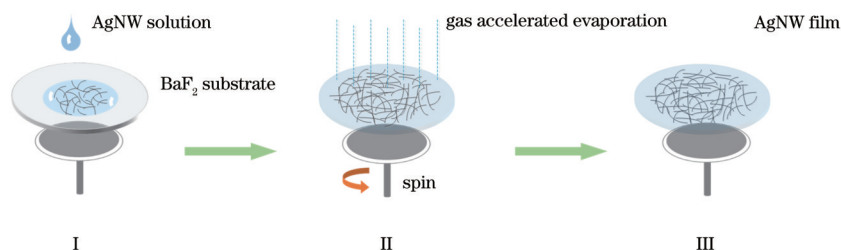


图1 旋涂法制备AgNW薄膜示意图

Fig. 1 Schematic diagram of AgNW film prepared by spin coating method

2.3 材料和薄膜的性能表征

采用扫描电子显微镜(SEM,日立高科技有限公司, SU1510)对薄膜的表面形貌进行表征。用四探针测试仪(西安和创电子科技有限公司, HC-4)测量薄膜

的方块电阻值。等距离线性阵列中由4个点组成的四点探针与薄膜表面密切接触,以恒定的低值电流通过两个外部探头之间的样品,测量两个内部探头之间的电位差,并在仪表显示屏上显示计算得到的薄膜方块

电阻值。使用紫外-可见分光光度计(PerkinElmer, Lambda 950)和傅里叶红外光谱仪(Bruker, VERTEX 70v)对薄膜进行光透过率测试。实验所测得的薄膜光透过率都是未剥离 BaF₂ 玻璃基底的测量值。

3 结果与讨论

3.1 银纳米线薄膜的均匀性

本实验使用旋涂法制备了 AgNW 薄膜。在薄膜干燥过程中,薄膜表面的液滴周围聚集着一些银纳米粒子,薄膜表面不同的蒸发速率所产生的表面张力会导致 AgNW 薄膜的均匀性不一。为了解决这一问题,采用恒温真空干燥箱作为热源,通过恒温真空干燥处理来加快溶液的蒸发速度,从而减少银纳米粒子的聚集。旋涂速率是控制成膜的重要因素:转速过低会导致 AgNW 溶液并未完全均匀地附着在整个基底上,以至于薄膜中间出现明显的团簇现象;转速过高会导致旋涂过程中有相当多的 AgNW 溶液被甩出,只有小部分留在基底上并最终成膜。旋涂速率过高或过低都会影响薄膜的均匀性和光电性能。在实验中,严格控制旋涂速率以控制 AgNW 在基底上的沉积速率,选择最佳沉积速率制备得到均匀性最好的 AgNW 薄膜。

图 2 为在其他条件不变,不同旋涂速率制备得到的一系列 AgNW 薄膜的方块电阻图。图 2 中方块电阻数值的上下线段表示方块电阻测试方差,方差越小,线段越短,相应的薄膜均匀性越好。从图 2 可以看出,当旋涂速率为 1500 r/min 时,薄膜的均匀性最好。在图 2 中,可能有旋涂工艺的其他因素导致薄膜的方块电阻略有差别,但不影响此次薄膜均匀性的实验结果。

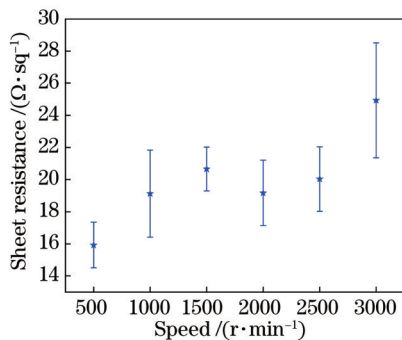


图 2 不同旋涂速率的 AgNW 薄膜的方块电阻

Fig. 2 Sheet resistance of AgNW film with different spin coating rates

为了保证薄膜均匀的准确性,引入非均匀性因子 (NUF, M_{NUF}) 来评估薄膜方块电阻与平均值的标准偏差,其表达式为

$$M_{NUF} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2}{n\bar{R}^2}}, \quad (1)$$

式中: n 是不同位置薄膜的测量次数; R_i 为第 i 次测量的测量电阻; \bar{R} 为所有测量电阻的平均值。NUF 值越小,薄膜越均匀。从图 3 可以看出,不同 AgNW 薄膜的

NUF 值随着旋涂速率的增大先降低后升高。NUF 值越低,表明 AgNW 薄膜的电阻均匀性越好。当旋涂速率为 1500 r/min 时, AgNW 薄膜的 NUF 值达到最小,约为 0.3。从不同速率制备的 AgNW 薄膜的光透过率、方块电阻和 NUF 值角度来看,当旋涂速率为 1500 r/min 时,得到了均匀且综合光电性能最好的 AgNW 透明导电薄膜。

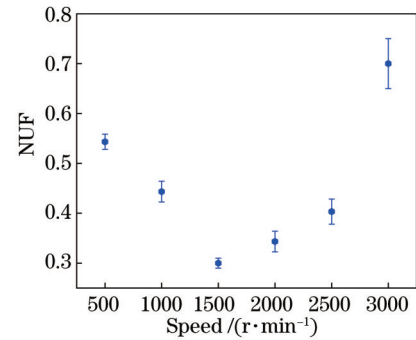


图 3 不同旋涂速率的 AgNW 薄膜的非均匀因子

Fig. 3 Non-uniformity factor of AgNW film with different spin coating rates

3.2 银纳米线薄膜的光电性能

本文的主要目的是研究在宽光谱波段有着良好导电性且具有极高透过率的 AgNW 透明导电薄膜,除薄膜均匀性外, AgNW 溶液的浓度也影响着薄膜的光电性能。为此,本文通过实验研究 AgNW 浓度与薄膜光电性能之间的关系。实验通过在 BaF₂ 基底上旋涂不同浓度的 AgNW 溶液,制备得到了方块电阻不同的 AgNW 薄膜,测试结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,当旋涂速率、旋涂时间一定时,随着 AgNW 溶液浓度的增加,薄膜方块电阻不断减小。当 AgNW 的质量浓度为 0.5~3.0 mg/mL 时,方块电阻从 192.9 Ω/sq 下降至 18.7 Ω/sq,并且 AgNW 浓度越低,薄膜均匀性越好。AgNW 浓度越高,纳米线网络搭建越密集,有效导电通道越多,薄膜导电性能越好。当 AgNW 质量浓度为 1.0 mg/mL 时,薄膜方块电阻为 105.8 Ω/sq。图 4 插图 4 为方块电阻测量不同点位示意图,本文在薄膜表面采集了 9 个不同的点位,利用四探针测试仪测量了每个点位区域的方块电阻,并计算出其平均值作为整个薄膜的方块电阻,9 点测试方法保证了薄膜方块电阻的可重复性和准确性。

当考虑 AgNW 薄膜的光电性能时,必须同时考虑光透过率和方块电阻,因为这些参数通常是相互关联的。为了研究 AgNW 薄膜在宽光谱波段中光学性质与 AgNW 浓度之间的关系,利用紫外-可见分光光度计和傅里叶红外光谱仪对 AgNW 薄膜的光透过率进行了测试。从图 5 可以看出,在 400~10500 nm 光谱波段中,随着 AgNW 溶液浓度的增加,薄膜的光学透过率呈递减趋势,此次测试的所有数据都是在 BaF₂ 玻璃基底上进行的测试,并未进行基底剥离。

当 AgNW 质量浓度为 0.5~3.0 mg/mL 时,薄膜的光学透过率在不同光谱波段处的变化也不相同,为

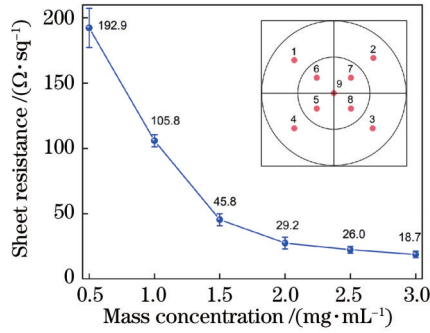


图 4 不同浓度参数的 AgNW 薄膜的方块电阻(插图为测量不同点位示意图)

Fig. 4 Sheet resistance of AgNW film with different concentration parameters (illustration shows schematic diagram of different measuring points)

了更加直观地看到薄膜光学透过率的变化,将 AgNW 浓度与薄膜在不同光谱波段处的光学透过率之间的关系制成表格。如表 1 所示,6 组 AgNW 薄膜在 550 nm 处的光学透过率均在 80% 以上,在 0.4~2.5 μm 和 3.0~5.0 μm 光谱波段内的光学透过率分别在 70% 和 60% 以上。当 AgNW 质量浓度为 1.0 mg/mL 时,薄膜在 550 nm 处的光学透过率为 88.3%,在 0.4~

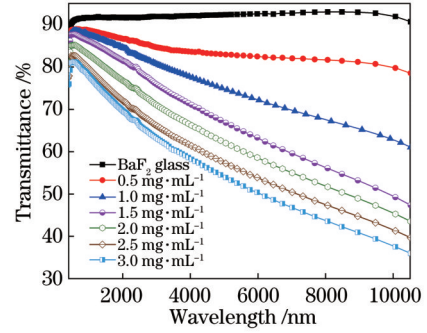


图 5 不同浓度参数的 AgNW 薄膜的光透过率

Fig. 5 Transmittance of AgNW film with different concentration parameters

2.5 μm 光谱波段中的平均光学透过率为 86.1%,在 3.0~5.0 μm 光谱波段中的平均光学透过率为 78.2%,在 10.0 μm 处的光学透过率为 62.8%,同时有着 105.8 Ω/sq 的低方块电阻。当 AgNW 质量浓度为 1.0 mg/mL 时,薄膜在 8.0~10.5 μm 波段都有着 80% 以上的光透过率,但方块电阻高达 192.9 Ω/sq ,薄膜导电性能差。当 AgNW 浓度更高时,薄膜在 10.0 μm 处的光透过率都降低至 50% 以下,此时透明导电薄膜很难被应用于对应波段的光电器件中。

表 1 宽光谱波段下不同浓度参数的 AgNW 薄膜光透过率

Table 1 Transmittance of AgNW film with different concentration parameters in wide spectrum

Mass concentration / ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Transmittance at 550 nm /%	Transmittance in 0.4~2.5 μm /%	Transmittance in 3.0~5.0 μm /%	Transmittance at 10.0 μm /%	Transmittance in 8.0~10.5 μm /%
0.5	88.6	87.6	83.8	80.0	80.8
1.0	88.3	86.1	78.2	62.8	64.9
1.5	87.7	83.9	72.0	49.5	52.5
2.0	85.2	80.0	67.2	45.5	48.3
2.5	82.7	76.1	62.3	41.5	44.1
3.0	81.2	74.1	60.2	37.7	40.3

在本实验中,由于旋涂速率和旋涂时间是恒定的,故在基底上 AgNW 的沉积量应与 AgNW 溶液的浓度成正比。图 6(a)~(f)为不同 AgNW 薄膜的 SEM 图像,随机分布的 AgNW 重叠和堆栈形成网络结构。随着 AgNW 浓度的增加,沉积在基底表面上的 AgNW 在增加。AgNW 沉积量越大,形成的有效导电网络越多,这会使得 AgNW 薄膜的方块电阻降低。当 AgNW 质量浓度从 0.5 mg/mL 增加至 3.0 mg/mL 时,薄膜的方块电阻由 192.9 Ω/sq 降低至 18.7 Ω/sq 。同时,AgNW 浓度越高,随机分布的 AgNW 重叠和堆栈越多,AgNW 网络越密集,此时光透过率下降。通过分析进一步可知,AgNW 的沉积密度对导电性的影响大于对 AgNW 薄膜的光学透明性的影响。薄膜的方块电阻仅取决于对导电有贡献的 AgNW 网络结构,不联网的纳米线部分和尾段部分对导电无贡献,但会影响透过率。AgNW 网络中出现不联网的纳米线部分可能与薄膜的制备工艺和 AgNW 浓度有关。本文通过

调整工艺参数和 AgNW 浓度尽可能地使不联网的纳米线部分降至最少。

为了得到综合性能最佳的 AgNW 薄膜,引入了光学品质因子(FOM, M_{FOM}),其计算公式为

$$M_{\text{FOM}} = \frac{T^{10}}{R_{\text{sh}}}, \quad (2)$$

式中: T 为薄膜的光透过率; R_{sh} 为薄膜的测试方块电阻。图 7 显示了 FOM 随 AgNW 浓度的变化曲线。可以看出:随着 AgNW 浓度的升高, FOM 先增大后减小;薄膜 FOM 越大,其综合性能越好;当 AgNW 质量浓度为 1.0 mg/mL 时,最大 FOM 为 $1.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 。

因此,认为 AgNW 质量浓度为 1.0 mg/mL 时, AgNW 薄膜的综合性能最好,但其方块电阻过大(约为 105.8 Ω/sq),很难满足红外器件对方块电阻的要求。AgNW 薄膜的方块电阻主要取决于 AgNW 间的接触电阻。接下来,利用热退火方法处理 AgNW 薄

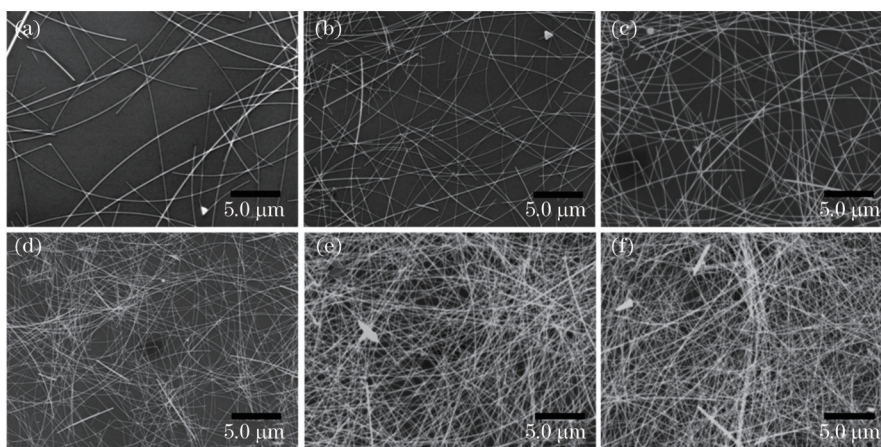


图 6 不同浓度参数的 AgNW 薄膜的 SEM 图像。(a) 0.5 mg/mL; (b) 1.0 mg/mL; (c) 1.5 mg/mL; (d) 2.0 mg/mL; (e) 2.5 mg/mL; (f) 3.0 mg/mL

Fig. 6 SEM image of AgNW film with different concentration parameters. (a) 0.5 mg/mL; (b) 1.0 mg/mL; (c) 1.5 mg/mL; (d) 2.0 mg/mL; (e) 2.5 mg/mL; (f) 3.0 mg/mL

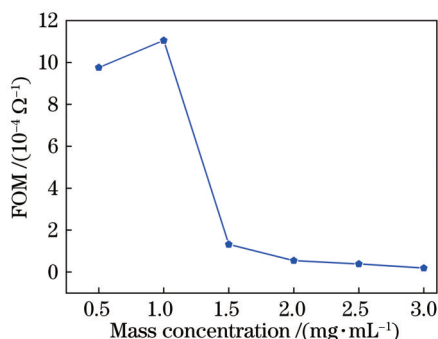


图 7 不同浓度参数的 AgNW 薄膜的 FOM

Fig. 7 FOM of AgNW film with different concentration parameters

膜,降低其接触电阻,进而提高薄膜导电性。

3.3 热退火处理银纳米线薄膜

热退火处理是将材料暴露于高温中一段时间后,缓慢冷却的热处理制程。本文将 AgNW 薄膜放置在热板上,通过热板加热升温使薄膜在指定温度下发生特定的物理反应。选用质量浓度为 1.0 mg/mL 的 AgNW 薄膜,对其进行热退火处理。热退火处理能够有效焊接 AgNW 结点,去除接触界面,降低甚至消除纳米线间的接触电阻,从而提高导电性,并保持高透明性,最终提高 AgNW 透明导电薄膜的光电性能。热退火处理 AgNW 的示意图如图 8 所示。

为了研究不同退火温度对 AgNW 薄膜性能的影响,利用热板对 AgNW 薄膜进行热退火处理,退火时间为 10 min。利用四探针测试仪测试了 AgNW 薄膜在不同退火温度下的方块电阻,如图 9 所示。可以看出,AgNW 薄膜经过退火处理后,其方块电阻在 50~200 °C 退火温度范围内随退火温度先不变再减小,250 °C 退火温度时方块电阻增大,300 °C 退火温度时方块电阻为无穷大(由于方块电阻无穷大,故未在图 9 中画出)。在热退火过程中,原本只是简单接触的纳米线因烧结而紧紧连接在一起,相应的薄膜方块电阻显著降低。此外,随着退火温度的升高,纳米线网络会区域性熔断,此时方块电阻不仅没有减小,反而增大,甚至无穷大。当退火温度从 50 °C 升高至 200 °C 时,AgNW 薄膜的方块电阻从 106.1 Ω/sq 减小至 49.5 Ω/sq,减小了 53.3%。在退火温度达到 250 °C 后,薄膜的方块电阻略有增大,这可能是温度过高引起 AgNW 区域性熔断造成的。当退火温度达到 300 °C 时,AgNW 完全熔断,AgNW 网络互不连接,方块电阻变为无穷大。

图 10 为薄膜光透过率随退火温度的变化曲线。可以看出,当退火温度从 50 °C 升高到 250 °C 时,薄膜光透过率在逐渐降低,但下降幅度不大,在 5% 以内。这主要是因为随着退火温度的升高,纳米线结会紧紧连接在一起,形成更稳固的 AgNW 网络结构。当温度升高至 300 °C 时,薄膜光透过率反而大幅度升高,这是因

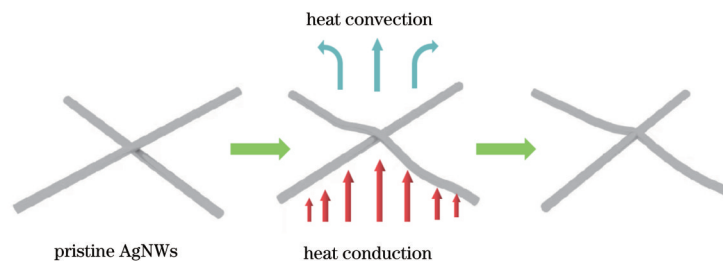


图 8 热退火处理 AgNW 示意图

Fig. 8 Schematic diagram of AgNWs processed by thermal annealing

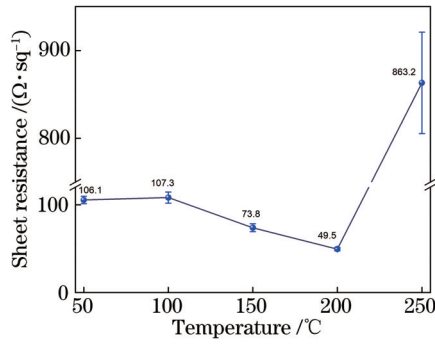


图 9 不同退火温度下 AgNW 薄膜的方块电阻

Fig. 9 Sheet resistance of AgNW film with different annealing temperatures

为过高的退火温度导致 AgNW 熔断, AgNW 的形状由原来的线状变为短棒状、短柱状甚至球状, 此时 AgNW 网络透光空隙区域增大, 进而光透过率升高。

图 11 为热退火处理后的 AgNW 薄膜的平面 SEM 图像。其中, 图 11(a)~(f) 为不同退火温度下的 AgNW 薄膜的平面 SEM 图, 图 11(g)~(i) 分别是退火温度为 150, 200, 250 °C 时薄膜 SEM 形貌的细节图。从图 11(a) 可以看出, 当退火温度为 50 °C 时, AgNW 分布清晰可见, 简单地搭建在一起, 形成 AgNW 网络。随着退火温度的升高, AgNW 表面析出银纳米颗粒, 但其表面形貌并未发生太大变化。在退火温度超过

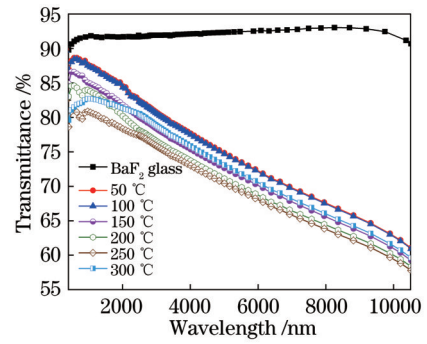


图 10 不同退火温度下 AgNW 薄膜的光透过率

Fig. 10 Transmittance of AgNW film with different annealing temperatures

150 °C 之后, AgNW 形貌发生了明显变化, 如图 11(c) 所示, 纳米线连接的结点由于高温烧结紧紧连接在一起。远离纳米线结的纳米线并未受到影响, 这可能与热板退火机理有关。热退火处理通过热板内部加热将热量传输至 BaF₂ 基底中, 再通过基底将热量传输至银纳米线网络中。此时, 纳米线连接的结点处会产生更高的接触温度, 高温产生的热量会烧结纳米线结点, 进而降低薄膜的方块电阻。当退火温度为 200 °C 时, 纳米线结平面四周会被析出的银原子包裹, 形成更为结实稳定的结构。随着温度的进一步升高, 银纳米线开始发生断裂, 当温度升高至 300 °C 时, 整个纳米线网络

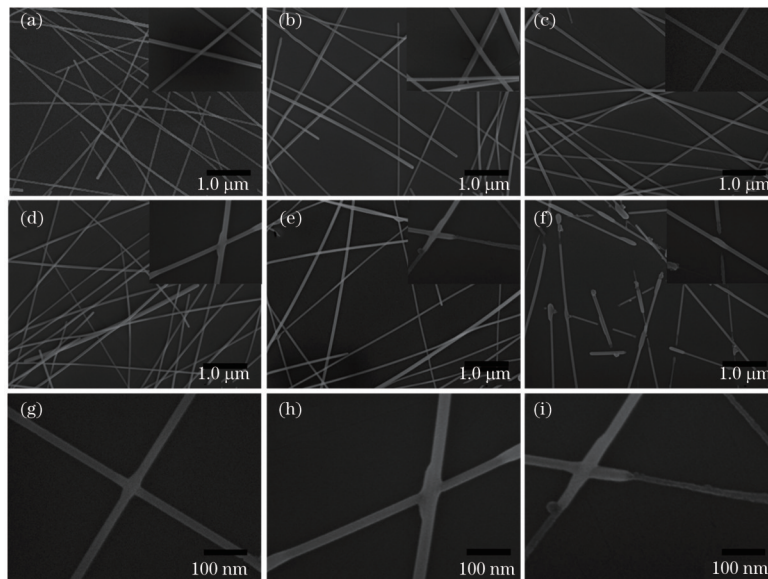


图 11 热退火处理后的 AgNW 薄膜的平面 SEM 图像。(a) 退火温度为 50 °C 时的 SEM 图; (b) 退火温度为 100 °C 时的 SEM 图; (c) 退火温度为 150 °C 时的 SEM 图; (d) 退火温度为 200 °C 时的 SEM 图; (e) 退火温度为 250 °C 时的 SEM 图; (f) 退火温度为 300 °C 时的 SEM 图; (g) 退火温度为 150 °C 时 AgNW 结处的 SEM 细节图; (h) 退火温度为 200 °C 时 AgNW 结处的 SEM 细节图; (i) 退火温度为 250 °C 时 AgNW 结处的 SEM 细节图

Fig. 11 Planar SEM images of AgNW films after thermal annealing. (a) SEM diagram at annealing temperature of 50 °C; (b) SEM diagram at annealing temperature of 100 °C; (c) SEM diagram at annealing temperature of 150 °C; (d) SEM diagram at annealing temperature of 200 °C; (e) SEM diagram at annealing temperature of 250 °C; (f) SEM diagram at annealing temperature of 300 °C; (g) SEM detail diagram of AgNW junction at annealing temperature of 150 °C; (h) SEM detail diagram of AgNW junction at annealing temperature of 200 °C; (i) SEM detail diagram of AgNW junction at annealing temperature of 250 °C

几乎全部断裂,此时纳米线表现为线状、短柱状和球状等形状不一的结构,且互不接触,此时方块电阻为无穷大。

高性能的透明导电薄膜应该同时具有较高的光透过率和较小的方块电阻。根据退火温度对薄膜性能的影响,相比退火前,当退火时间为 10 min、退火温度为 200℃ 时,薄膜方块电阻从 106.1 Ω/sq 降低至 49.5 Ω/sq ,减小了 53.3%,对薄膜光透过率的影响甚微,低于 4%。因此,得出结论:热退火处理 AgNW 薄膜成功地提高了薄膜的导电性,且 200℃ 为 AgNW 薄膜热退火的最佳温度。

4 结 论

通过旋涂法制备了方块电阻为 105.8 Ω/sq 、在 400~10500 nm 波段中有着较高光学透过率的银纳米线透明导电薄膜。通过一系列实验确定了合适的旋涂速率参数,使得薄膜具有很好的均匀性。选取高品质因子的银纳米线薄膜进行热退火处理,结果显示,热退火处理能有效降低薄膜的方块电阻,且对光透过率的影响甚微。经过退火时间为 10 min、退火温度为 200℃ 的热退火处理后,银纳米线薄膜的方块电阻从 106.1 Ω/sq 减小到了 49.5 Ω/sq ,此时:薄膜在 550 nm 处的光学透过率为 84.7%;在 0.4~2.5 μm 波段中的平均光学透过率为 82.0%;在 3.0~5.0 μm 波段中的平均光学透过率为 74.2%;在 10.5 μm 处的光学透过率为 58.4%。通过热退火处理,银纳米线薄膜的光电性能得到大幅度提升。相比在可见到近红外波段中的研究,本研究发现了银纳米线薄膜在更宽波段中优异的光电性能,并利用热退火后处理方式有效地提升了薄膜的导电性。本研究为银纳米线透明导电薄膜在红外窗口、红外制导领域中的应用提供了新思路,并指出其具有在宽光谱光电器件中实际应用的可能性。

参 考 文 献

- [1] 莫观孔,刘家辉,邹卓良,等. 脉冲激光沉积法制备低阻掺镓氧化锌薄膜及其光电性能[J]. 中国激光, 2019, 46(10): 1003001.
Mo G K, Liu J H, Zou Z L, et al. Preparation of low-resistivity GZO thin films using pulsed laser deposition and investigation of optoelectronic properties[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(10): 1003001.
- [2] Chen C, Zhao Y, Wei W, et al. Fabrication of silver nanowire transparent conductive films with an ultra-low haze and ultra-high uniformity and their application in transparent electronics[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(9): 2240-2246.
- [3] Nitta A, Shimono K. Preparation of PDOT: PSS transparent conductive film using ink-jet printing[J]. Advances in Materials Physics and Chemistry, 2015, 5(12): 467-476.
- [4] Zhang X Y, Zhu L P, Xu H B, et al. Highly transparent conductive F-doped ZnO films in wide range of visible and near infrared wavelength deposited on polycarbonate

- substrates[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 614: 71-74.
- [5] Lubezky I, Marcovitch O, Klein Z, et al. Activated reactive evaporation of a transparent conductive coating for the IR region[J]. Thin Solid Films, 1987, 148(1): 83-92.
- [6] 付秀华,王海峰,张静,等. 模压硫系玻璃元件红外增透膜的研制[J]. 光学学报, 2021, 41(20): 2031003.
Fu X H, Wang H F, Zhang J, et al. Development of infrared antireflection coating for molded chalcogenide glass elements[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(20): 2031003.
- [7] 孔祥壮,李金花,罗晓曼,等. 基于偏置纳米线的石墨烯表面等离子激元调制器[J]. 光学学报, 2021, 41(19): 1923001.
Kong X Z, Li J H, Luo X M, et al. Graphene surface plasmon polariton modulator based on biased nanowires [J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(19): 1923001.
- [8] Tao J Q, Liu N, Li S X, et al. Structural manipulation of silver nanowire transparent conductive films for optoelectrical property optimization in different application fields[J]. Thin Solid Films, 2021, 729: 138679.
- [9] Wang J, Jiu J T, Araki T, et al. Silver nanowire electrodes: conductivity improvement without post-treatment and application in capacitive pressure sensors [J]. Nano-Micro Letters, 2015, 7(1): 51-58.
- [10] Pu D F, Zhou W X, Li Y, et al. Order-enhanced silver nanowire networks fabricated by two-step dip-coating as polymer solar cell electrodes[J]. RSC Advances, 2015, 5(122): 100725-100729.
- [11] Xia X D, Yang B C, Zhang X, et al. Enhanced film conductance of silver nanowire-based flexible transparent & conductive networks by bending[J]. Materials Research Express, 2015, 2(7): 075009.
- [12] 赵雯媛,张梦瑶,毕然,等. 掺铪氧化锌红外透明导电薄膜[J]. 光学学报, 2021, 41(20): 2031002.
Zhao W Y, Zhang M Y, Bi R, et al. Infrared Hf-doped ZnO transparent conductive film[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(20): 2031002.
- [13] Lee J, Lee I, Kim T S, et al. Efficient welding of silver nanowire networks without post-processing[J]. Small, 2013, 9(17): 2887-2894.
- [14] Spechler J A, Arnold C B. Direct-write pulsed laser processed silver nanowire networks for transparent conducting electrodes[J]. Applied Physics A, 2012, 108(1): 25-28.
- [15] Liang X W, Zhao T, Zhu P L, et al. Room-temperature nanowelding of a silver nanowire network triggered by hydrogen chloride vapor for flexible transparent conductive films[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(46): 40857-40867.
- [16] Park J H, Hwang G T, Kim S, et al. Flash-induced self-limited plasmonic welding of silver nanowire network for transparent flexible energy harvester[J]. Advanced Materials, 2017, 29(5): 1603473.