



亚 10 nm 超薄金属薄膜的光电特性及应用研究进展

陈皓¹, 郑梦洁^{1*}, 朱旭鹏², 张弢³, 马东旭⁴, 潘美妍¹, 傅翼斐¹, 陈艺勤⁵, 段辉高^{5,6}

(1. 季华实验室, 广东 佛山 528000; 2. 岭南师范学院, 广东 湛江 524048; 3. 嘉庚实验室, 福建 厦门 361104; 4. 北京大学集成电路学院, 北京 100091; 5. 湖南大学机械与运载工程学院/国家高效磨削工程技术研究中心, 湖南 长沙 410082; 6. 湖大粤港澳大湾区创新研究院(广州增城), 广东 广州 511340)

摘要: 亚 10 nm 超薄金属膜具有高透光性、低电阻、高机械柔性及低成本等优点, 是一种理想的光电材料。相比于常规厚度的金属薄膜, 亚 10 nm 超薄金属膜具有更优异的光电特性, 在太阳能电池、平板显示、色彩装饰、可穿戴电子设备、智能窗户等领域有广阔的应用前景。亚 10 nm 超薄金属膜的制备质量直接决定了光电特性。由于金属普遍具有较大的表面能, 因此润湿性较差。在亚 10 nm 极端厚度下通过直接沉积的方式难以形成连续、长程有序且均匀的薄膜, 而生长过程中产生的缺陷必然会导致出现电阻增大、光学性质不稳定等问题, 从而影响光电器件的性能。如何制备高纯度、高质量的亚 10 nm 超薄金属膜及相关应用的研究, 已成为光电器件领域的研究热点, 面临着极大的挑战。首先, 阐述了超薄金属膜的光电特性和力学特性, 并结合薄膜生长机制, 对近几年开发的超薄金属膜高质量制备方法(如引入种子层、掺杂共溅射、表面修饰、低温沉积、离子束抛光、聚合物辅助光化学沉积等)进行了总结和对比。然后, 从实际应用需求角度出发, 对亚 10 nm 超薄金属膜在透明电极、结构色滤光片、太阳能吸收器、Low-E 涂层及等离子器件中的设计方法及应用形式进行了归纳, 指出亚 10 nm 超薄金属薄膜研究所面临的挑战。最后, 对其发展前景进行了展望。

关键词: 亚 10 nm; 超薄金属; 薄膜生长; 光电器件; 柔性透明电极; 结构色; 表面等离子激元; 太阳能吸收

中图分类号: TB383.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2025)02-0219-20

引文格式: 陈皓, 郑梦洁, 朱旭鹏, 等. 亚 10 nm 超薄金属薄膜的光电特性及应用研究进展[J]. 材料研究与应用, 2025, 19(2): 219-238.

CHEN Hao, ZHENG Mengjie, ZHU Xupeng, et al. A Review on Sub-10 nm Ultrathin Metal Films[J]. Materials Research and Application, 2025, 19(2): 219-238.

0 引言

近年来, 随着光电器件逐渐向柔性化、微型化、智能化和多功能化方向发展, 对材料的光学、电学及力学性能提出了更高的要求。例如: 作为光电探测器、太阳能电池和触控屏等光电子器件的基本组成部分的透明电极, 其应具有可见光透过率高和导电性好等特征^[1-2]; 随着可穿戴电子和可折叠智能设备等应用场景的出现, 需考虑其机械强度和弯曲韧性等性能。ITO 因兼具透明特性与良好的导电性能, 是目前透明电极领域使用的常规材料。但是, 其机械强度和柔韧性较差, 并且 In 元素稀缺与昂贵, 极大地限制了 ITO 在柔性光电器件中的应用^[3-5]。虽然常规厚度(几十至几百纳米)的金属薄膜具有良好

的导电性和延展性, 可在柔性器件中发挥导电作用, 但是金属固有的欧姆损耗和高反射的性质, 使得其在等离子激元增强和波导器件等应用中存在一定的辐射与传输损耗。因此, 具有常规厚度的金属薄膜往往作为反射层使用。

亚 10 nm 超薄金属薄膜作为一种电磁功能薄膜, 其具备金属材料优异的导电性能、机械柔性和物理稳定性, 同时极薄的厚度使其兼备了良好的透光性能。此外, 金属薄膜在亚 10 nm 极端厚度下物理性质发生了显著变化, 可激发出新奇的物理效应, 有望实现更多独特的应用, 如作为理想的透明导电薄膜可替代传统透明电极等, 在太阳能电池、平板显示、结构色滤光片、柔性可穿戴电子、智能窗户、透明

收稿日期: 2024-10-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(12104182; 62105120); 广东省基础与应用基础研究基金(2024A1515012142)

作者简介: 陈皓, 硕士, 工程师, 研究方向为微纳制造技术。E-mail: chenhao2@jihualab.ac.cn。

通信作者: 郑梦洁, 博士, 副研究员, 研究方向为极端尺度制造。E-mail: zhengmj@jihualab.ac.cn。

投影等领域中得到广泛的应用。然而,由于金属在介质基底上的润湿性较差,金属在沉积时以岛状模式进行生长,在亚 10 nm 的极端厚度下难以形成光滑、连续的薄膜,导致出现电阻增大、光学性质不稳定等问题。因此,如何制备出平整光滑、高品质的亚 10 nm 超薄金属薄膜已成为了研究重点。

本文介绍了亚 10 nm 超薄金属薄膜的光学、电学和力学等特性,通过结合薄膜生长机制列举了多种制备方法并进行了比较。从典型应用领域的需求出发,重点讨论了超薄金属薄膜应用在各种代表性光电器件时的设计方法,最后对超薄金属薄膜结构体系的发展趋势与应用前景做出了展望。

1 超薄金属薄膜的特殊性质

金属材料具有较低的电阻率和良好的延展性,从而赋予了金属薄膜优异的导电性能和机械柔性。当金属薄膜厚度降至亚 10 nm 时,入射光可以高效透过薄膜,因而超薄金属膜具有良好的光学透过性,是光电器件理想的柔性透明导电材料。但是,厚度低于 10 nm 的超薄金属膜,其物理性质不仅与材料本身有关,在极薄的尺寸下,还受薄膜厚度和缺陷程度的影响。

1.1 电学特性

材料的电学性质可用电阻率 ρ 衡量,材料的电阻率越低意味着导电性能越好,电学性质越优异。常见的 Ag、Cu、Au、Al 等金属含有大量的自由电子,因而电阻率较低,此类金属薄膜的导电性能较优异。然而,当薄膜厚度降低至亚 10 nm 后,其上下边界间距小于电子的平均自由行程,散射对于超薄金属膜导电性能的影响占据主导,此时电阻率主要受表面散射和晶界散射的影响^[6-8]。

表面散射可理解为电子在薄膜表面的扩散散射,其会导致薄膜的电阻率增大。表面散射模型是基于玻尔兹曼运输理论提出的 Fuchs-Sondheimer (F-S) 模型,其表达式见式(1)。其中, ρ_{FS} 为受表面散射影响的薄膜电阻率, ρ_i 为块材的电阻率, $k = t/l_0$ 为薄膜厚度 t 相对于电子平均自由程 l_0 的归一化, p 为薄膜表面弹性散射系数 ($p \in [0, 1]$)。 $p=0$ 表示完全漫散射, $p=1$ 表示镜面散射。

$$\rho_{FS} = \rho_i \left[1 - \left(\frac{3}{2k} \right) (1-p) \int_1^\infty \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \cdot \frac{1 - \exp(-kt)}{1 - p \cdot \exp(-kt)} dt \right]^{-1} \quad (1)$$

晶界散射是指传导电子与多晶金属膜内晶界之间的碰撞效应,电子在晶界的传播过程中被散射而导致电阻率增大^[9]。描述晶界散射的 M-S 模型由

Mayadas 和 Shatzkes 在玻尔兹曼理论基础上扩展提出的,该模型假设只有垂直于表面方向的晶界会与传导电子发生碰撞,其表达式见式(2)。其中, ρ_{MS} 为受晶界影响的薄膜电阻率, ρ_i 为块材的电阻率, l_0 为电子平均自由程, D 为平均晶粒尺寸, R 是晶界反射系数 ($R \in [0, 1]$)。 α 是一个无量纲系数, $R=0$ 代表电子完全穿过晶界且薄膜电阻率不增加, $R=1$ 代表电子完全由晶界反射回来且薄膜电阻率增加。

$$\begin{cases} \rho_{MS} = \rho_i \left[1 - \frac{3}{2} \alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \right]^{-1} \\ \alpha = \frac{l_0}{D} \cdot \frac{R}{1-R} \end{cases} \quad (2)$$

图 1 为超薄 Ni 薄膜的方块电阻与厚度的关系^[10]。从图 1 可见, Ni 薄膜的测量方阻与 FS 模型高度拟合。随着薄膜厚度的减小,电阻率先是平缓的增大;当厚度降至一定值后,超薄金属膜中的晶界和表面对电子的散射会限制电子迁移,此时电阻率急剧增大。超薄金属膜的厚度,对其电阻率的影响重大^[11]。因此,超薄金属膜的材料选择与厚度优化对于有导电性能有要求的器件尤为关键。

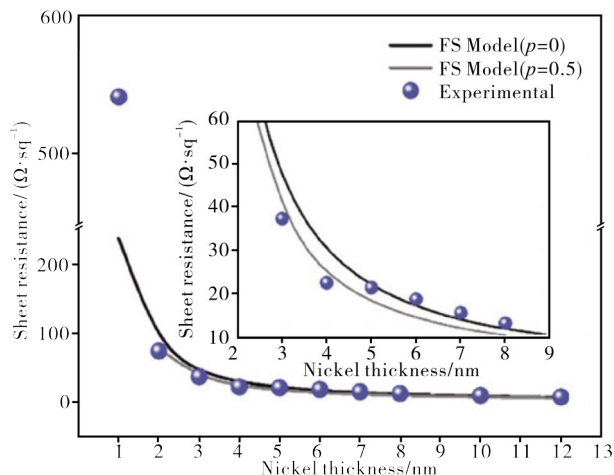


图 1 超薄 Ni 薄膜的方块电阻与厚度间关系^[10]

Figure 1 Relationship between the resistivity and the thickness of ultrathin Ni films

1.2 光学特性

材料的光学性质可用光学常数 $m = n + ik$ 表示,其中实部 n 为折射率、虚部 k 为消光系数,介电常数 ($\epsilon_r + i\epsilon_i$) 来表征,他们之间的关系见式(3)。其中: ϵ_r 为介电常数实部,用来表示相位调制; ϵ_i 为介电常数虚部,用来表示振幅调制即损耗。

$$(n + ik)^2 = n^2 - k^2 + i2nk = \epsilon_r + i\epsilon_i \quad (3)$$

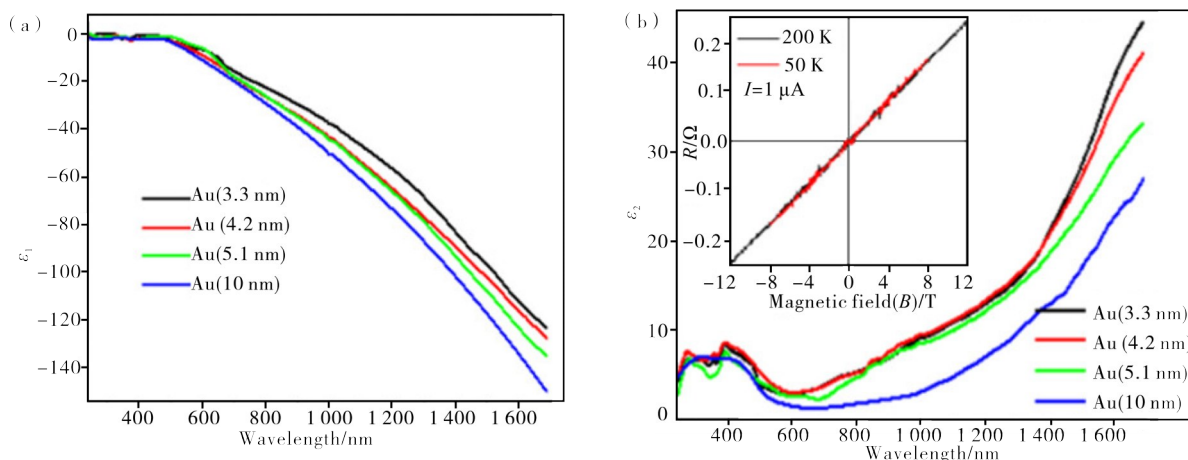
对于金属薄膜而言,其对光的吸收表达式见式(4)。其中, z 为在薄膜厚度方向的位置, $E(z)$ 为薄膜中位于 z 位置的电场强度, d 为薄膜厚度, λ_0 为入射光波长。为减少金属薄膜对光的吸收,通过选择

损耗(光学常数 n, k)较低的金属、减少薄膜的厚度、降低薄膜内部的电场强度的方法,提高其透过性。

$$A = \frac{4\pi nk}{\lambda_0} \int_0^d |E(z)|^2 dz \quad (4)$$

金属薄膜材料因固有损耗透过率一般不高,如常见的 Au^[12-13]、Ag^[14-15]、Cu^[12,16]等金属在可见光波段内消光系数较低,在常规厚度下可通过减少厚度来降低光学吸收和反射,从而获得较高的透光率。然而,当厚度降至亚 10 nm 时,通过减少厚度提升透光率的方式则需进行权衡,因为在该尺度下金属薄膜的光学性质受厚度影响的物理模型与常规厚度不

同,存在更多、更复杂的影响因素^[17-18]。一方面,随着薄膜厚度的减小,电子间的相互作用增强,从而使表面电子散射增强,导致介电常数的虚部增大,即薄膜材料的光学损耗增大^[19];另一方面,由于缺陷或薄膜不连续而存在的金属团簇易与光发生相互作用,从而产生局域表面等离子共振(LSPR),增强了对特定波长的吸收和散射,这也会导致薄膜的透过率下降^[20]。因此,超薄金属薄膜的表面形貌和连续性,对其透射率等光学性质有极大影响。图 2 为不同厚度下超薄金膜的介电常数变化。



(a)—介电常数实部;(b)—介电常数虚部。

(a)—real part of dielectric constant;(b)—imaginary part of dielectric constant.

图 2 不同厚度下(亚 10 nm)超薄金膜(Au(d nm) on CuO(0.7 nm)@C(1 nm)@C(1 nm)@SiO₂(290 nm)@Si)的介电常数^[19]

Figure 2 Dielectric constant of ultrathin gold films (sub-10nm thick) at different thicknesses(Au(d nm) on CuO(0.7 nm)@C(1 nm)@C(1 nm)@SiO₂(290 nm)@Si)

亚 10 nm 超薄金属膜的光学色散特性显著异于常规厚度金属薄膜。由 Drude 介电模型描述的金属薄膜,在亚波长厚度下能够支持 ENZ(Epsilon-near-zero)模式。不同于厚膜金属,该模式色散关系曲线在等离子频率处接近于一条水平直线。电磁场分析表明,超薄金属膜中电场得到显著增强,电场贯穿整个薄膜且几乎无衰减,变相说明了超薄金属膜具有更低的光学损耗,支持的 ENZ 模式是一种长程表面等离子激元共振(Long-range surface plasmon polaritons, LR-SPPs)模式^[21]。亚 10 nm 厚度的超薄金属薄膜拥有比常规厚度的金属薄膜更低的光学损耗及更高的光学透过率,在薄膜应用领域更占优势。此外,由于厚度低于趋光深度,超薄金属膜可被入射光穿透,突破了金属薄膜仅用作反射基底的瓶颈,能充分发挥金属光学特性的效能,拓展金属材料与光相互作用的形式,为金属薄膜在光学器件中提供更多应用范式。

1.3 力学特性

随着薄膜厚度和晶粒尺寸减小至纳米尺度,在晶界滑动和旋转等变形机制作用下,金属薄膜的力学性能会展现出一些尺寸效应,如超塑性^[22]和逆 Hall-Petch 性^[23-24]等。由于材料刚度随厚度的增加呈幂次方增长,因而与块体金属相比,金属薄膜的弹性形变和塑性形变较好,具备可延展和柔性等优势,被广泛用作柔性光电器件中的柔性电极,如导电金属网格、纳米线圈等。金属薄膜在弯曲时会受到压缩和拉伸两种应力作用,压缩应力可能使薄膜屈曲分层,而拉伸应力可导致薄膜开裂形成沟道、裂纹,这类失效必然会影响器件的性能。然而,由于裂纹尖端附近仅含有限数量的原子,纳米尺度断裂力学的研究目前仍面临巨大的挑战^[25]。

延展性作为衡量材料力学性质的重要指标,直接影响制成柔性器件的服役可靠性。在薄膜厚度小于 10 nm 的情况下,由于界面壁垒强度机制作用,超

薄金属膜的延展性表现出更为明显的小尺寸效应^[26]。然而,这种亚10 nm厚度下的小尺寸效应的影响规律并不明确。有报道表明^[27-28],金属薄膜的延展性会随着厚度的减小而下降,而延展性会随着厚度的减小而增大。总之,金属薄膜的延展性受厚度影响较大。Hu等^[29]研究了Cu/Ru多层膜系临界应变与单层膜厚的关系,在总厚度为400 nm的情况下,随着单层金属薄膜厚度的降低,多层膜系的应力应变曲线呈现先升高后降低趋势,随着金属薄膜厚度的进一步减小(从20 nm降至5 nm),应力应变会急剧下降。因此,在柔性电子器件设计时,超薄金属薄膜的力学尺寸效应是首要考虑的因素,有效优化超薄金属膜的厚度有利于提升器件的延展性和服役可靠性。由此可见,在亚10 nm极端尺度下,超薄金属薄膜的电学、光学和力学性能不仅仅取决于材料本身,还与其厚度息息相关,并且薄膜的缺陷程度和表面形貌对光电性能也有显著影响。因此,高质量超薄金属薄膜应具有平整连续表面、低缺陷度、性质稳定的特点。

2 超薄金属薄膜的制备方法

超薄金属膜的质量直接决定了器件的应用性

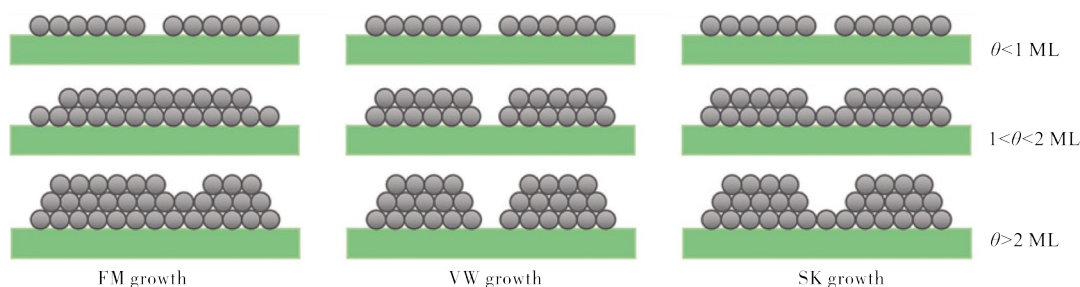


图3 薄膜生长模式(θ 为基底表面沉积单层数)^[31]

Figure 3 Three different growth mode of film (θ is the substrate surface coverage in number of monolayer)

由于金属与基底的界面自由能,常温下通常大于金属之间的表面自由能,因此金属材料无法很好的润湿基底^[32-33]。金属薄膜的生长通常遵循Volmer-Weber生长机制,首先形成孤立的金属岛,随着沉积单层数的增加,孤岛逐渐延伸和连结,当沉积层数达到一定阈值时才形成连续的薄膜,这个沉积单层数的阈值即为逾渗阈值^[31]。从金属薄膜生长机制可以得知,获得表面光滑、长程连续的高质量亚10 nm超薄金属膜的关键在于降低金属的逾渗阈值,从而调节金属与基底之间的界面自由能和表面自由能,抑制3D岛的生长。制备高质量亚10 nm超薄金属膜的主要方法包括引入种子层法、共掺杂法、表面修饰法及其他新颖的方法。

能。不同于传统厚度的金属薄膜,亚10 nm超薄金属膜中的金属原子以岛状模式进行生长,难以形成长程、连续的薄膜。因此,如何有效降低逾渗阈值,制备可靠的高平整度的连续超薄金属膜成为了研究重点。本节从薄膜的生长机制出发,分析讨论高质量超薄金属膜的制备方法。

2.1 薄膜生长机制

薄膜沉积的过程实质是一种表面物质聚结的过程,其物理机制与沉积原子和基底之间的相互作用息息相关(见图3),薄膜生长模式主要分3类^[30]:(1)岛状生长(Volmer-weber)模式,由于被沉积材料对基底表面的润湿性较差,来自相邻原子的吸引力大于来自基底的吸引力,沉积材料在基底表面形成3D岛状结构;(2)层状生长(Frank-van der merwe)模式,由于被沉积材料与基底表面润湿性较好,沉积原子与基底的相互作用力强于相邻原子间的吸引力时,沉积材料在基底表面逐层产生;(3)层状-岛状生长(Stranski-krastanov)模式,沉积前期由于基底材料的吸引力更强,沉积材料在基底表面逐层生长,随着沉积厚度的增加,薄膜与基底间的界面能增大,相邻原子间的吸引力更强,沉积材料以岛状结构生长。

2.2 引入种子层

通过在金属与基底之间引入金属材料或介质材料种子层,可调节金属与基底间的界面自由能和表面自由能关系,增强金属的润湿性,从而降低金属的逾渗阈值,提高超薄金属薄膜的连续性和表面粗糙度。

2.2.1 金属种子层

将1—2 nm厚的金属材料作为种子层引入到基底与沉积金属之间,可以减少基底与沉积金属膜间的能量差,提高金属原子表面扩散的势垒,从而抑制超薄金属膜岛状生长。常用的金属种子层材料有Au^[34]、Al^[34-36]、Cu^[37-40]、Ni^[41]、Ti^[38-39]、Ge^[40, 42-43]、Ca^[34]等。

金属种子层材料的表面能越高,其润湿性越好,

制备出的超薄金属膜质量越高,光、电学性能越优异。Schubert 等^[34]研究了不同金属种子层制备超薄银薄膜的方法,分别以 Ca、Al、Au 为种子层,制备了 7 nm 厚的超薄 Ag 膜。研究表明,Au 金属具有更高表面能,用作种子层对沉积金属的润湿效果更好(见图 4),制备的 Ag 超薄膜表现出更好的均匀性,具有更低的电阻率。Cu 相对于 Au 和 Ag 具有更高的表面能,是制备 Ag、Au 超薄膜的理想种子层材料。Cu 作为种子层,可以有效降低金属薄膜的逾渗阈值,显著改善超薄金属膜的表面平整度。Formica 等^[38]使用 Cu 作为种子层,有效地将银膜的逾渗阈值(6 nm)降低至 3 nm,成功制备了 6 nm 厚的 Ag 超薄膜。其

中,没有种子层的银膜表面粗糙度(Root mean square,RMS)为 4.7 nm,而使用 Cu 种子层的银薄膜的 RMS 仅为 0.4 nm,展现出更优的薄膜连续性和更低电阻率。Chen 等^[37]使用 1 nm 厚 Cu 种子层制备了连续光滑的超薄金膜,由于铜种子层的引入,超薄金膜的成膜质量得到了有效的改善,导电性能提升显著,1 nm 厚 Cu/7 nm Au 的方阻($22 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$)远低于直接沉积的 8 nm Au 的方阻($>10 \text{ M}\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$)。尽管金属种子层可以有效地提高金属薄膜的润湿性,制备出连续光滑的超薄金属膜,然而金属种子层的引入也必然会增加薄膜的光学损耗,并且这种损耗随着种子层厚度的增加而增大^[39]。

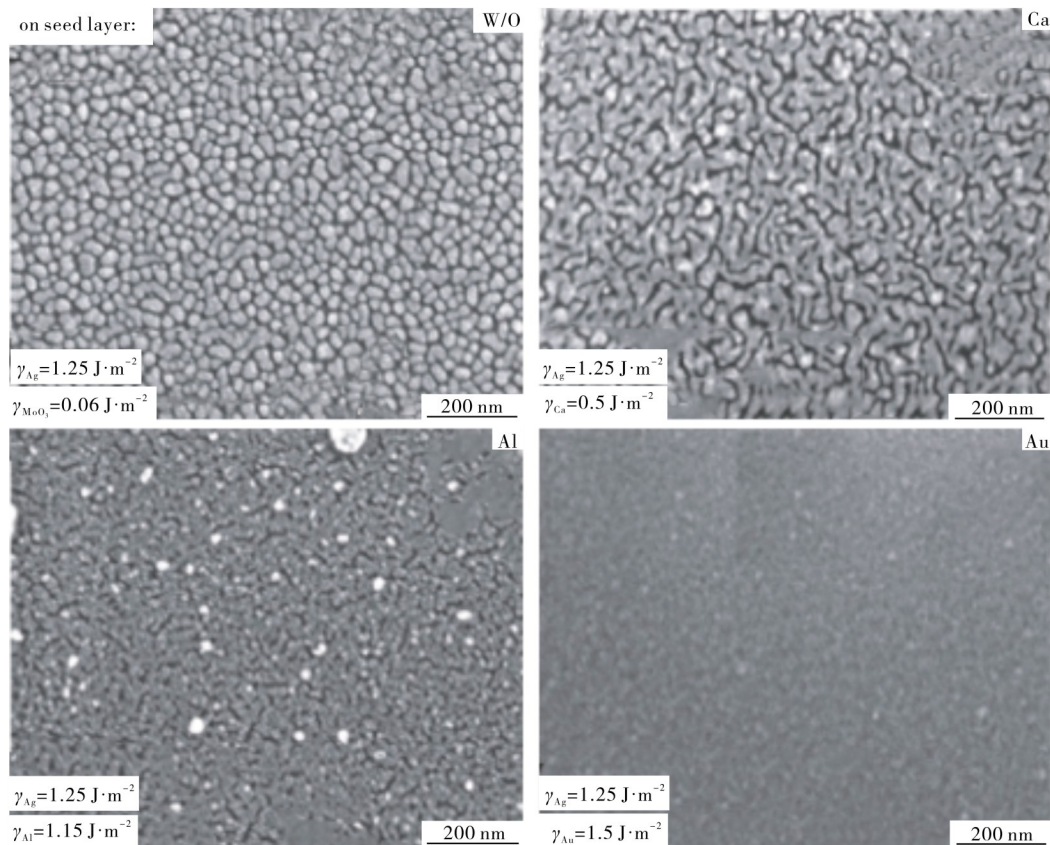


图 4 Ca、Al、Au 作为种子层在 MoO₃ 上制备的厚 7 nm Ag 超薄膜的扫描电镜图^[34]

Figure 4 SEM images of 7 nm Ag ultrathin films deposited on MoO₃ with Ca, Al, Au as seed layers

2.2.2 介质种子层

与金属种子层不同,通过将介质材料作为种子层引入,可利用介质层与金属原子之间更强的粘附性来增强金属的润湿性,从而有效地抑制金属原子的扩散,制备出连续光滑的高质量超薄金属膜。

不同于金属种子层会带来损耗,多数介质在光波段属于透明材料,具有无损耗的特性,作为种子层对目标金属薄膜的光学性能影响较小。TiO₂在可见光和近红外范围内属于透明材料,常被用作种子层。Ghosh 等^[44]利用 TiO₂作为种子层,制备了 8 nm 厚的超薄银膜,厚度为 30 nm 的 TiO₂种子层显著改

善了金属的表面形态,制备的超薄 Ag 膜表面连续光滑,粗糙度 RMS 仅为 2.2 nm,明显优于直接在石英基底上制备 8 nm 的 Ag 薄膜(见图 5),而无种子层的 Ag 薄膜表现出不连续的岛状表面形态,表面粗糙度较大(RMS>6.5 nm)。Formica 等^[45]使用 TiO₂介质种子层,实现了具有连续光滑表面的超薄 Ag 膜的制备,研制的厚度为 8 nm 的超薄银膜的表面粗糙度 RMS 为 1.3 nm,可见光波段平均透射率高达(87.7±0.03)%。除此之外,还有研究报道了将 ZnO^[46-48]、WO₃^[49-50]、MoO₃^[50-53]、ZnS^[50]、V₂O₅^[54]、CuO^[55]等介质材料作为种子层,这些介质材料同样

可有效地抑制金属的本征岛状生长,制备出连续光滑的高质量超薄金属膜。由于介质材料种类丰富,加工简单,对目标金属薄膜的光学性质影响较小。因此,介质种子层是目前制备超薄金属膜一种较为理想的方法。

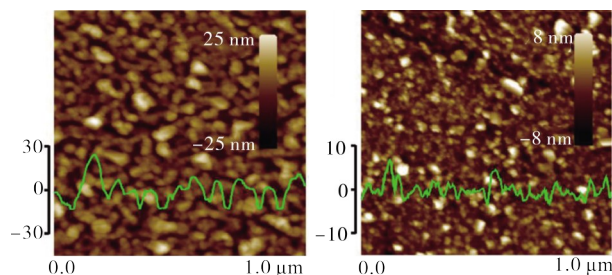


图5 8 nm Ag(左)和30 nm TiO₂/8 nm Ag(右)的原子力显微镜图^[44]

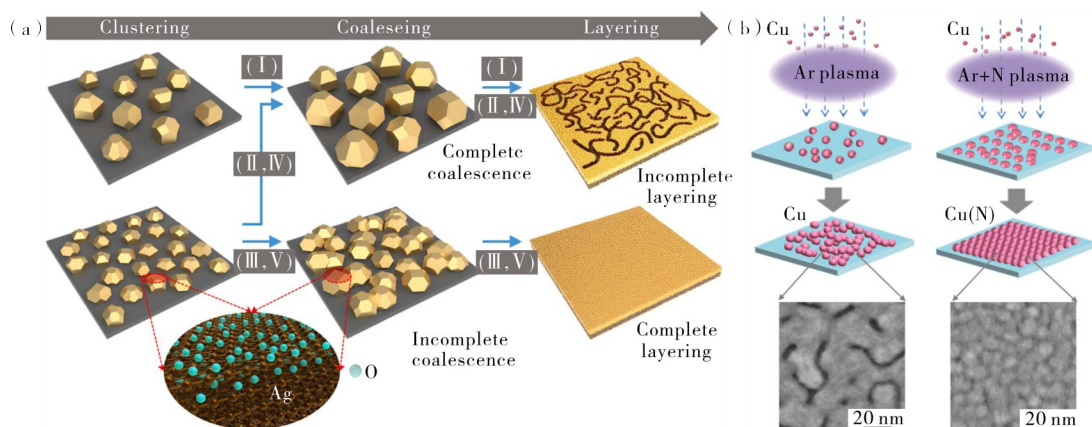
Figure 5 AFM images of 8 nm Ag film (left) and 30 nm TiO₂/8 nm Ag film (right)

2.3 掺杂共溅射

2.3.1 掺杂气体

掺杂气体制备法是在金属薄膜沉积过程中,通过掺杂气体改变润湿自由能,从而降低金属原子表面能,使金属原子优先聚结,有效制备超薄金属膜,

常用的掺杂气体包括 O₂^[56-60] 和 N₂^[61-62]。Zhao 等^[60]通过在沉积银薄膜的前期掺杂氧气,在基底表面形成 Ag(O) 的种子层,有效地改善了 Ag 原子沉积的浸润性,最终在 1.5 nm 厚 Ag(O) 晶种上生长出厚度仅为 3 nm 的 Ag 超薄膜,该 Ag 超薄膜展现出连续层状的几何结构,电阻率仅为 $9.8 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ 。该研究表明,掺杂的氧原子大多数以溶解原子的形式结合到 Ag 晶格表面,而非形成氧化物,以溶解的氧原子作为表面活性剂来控制 Ag 纳米粒子的聚结行为(见图 6(a)),可降低了 Ag 原子的表面自由能,使金属纳米粒子早期的完全聚结转变为不完全的聚结,为后续二维层状银生长提供种子层。然而,掺杂氧气沉积薄膜的方法对制备条件要求苛刻,需要对气体和环境进行精密控制,并且沉积过程中的任何中断都可能对金属的润湿性产生不利影响。为了避免氧掺杂的不良影响,Zhao^[62]等使用氮气掺杂制备 Cu 超薄膜,在 Cu 的初始生长阶段使用小剂量氮气,有效抑制了 Cu 原子的 Volmer-Weber 生长模式,限制金属原子的表面扩散,改善了 Cu 原子的聚结行为(见图 6(b))。



(a)—Ag(O)种子对 Ag 薄膜生长影响原理图;(b)—无掺杂(左)与掺杂 N₂(右)制备 Cu 超薄膜示意图。
(a)—schematic diagram of the effect of Ag(O) seeds on Ag growth; (b)—schematic diagram of Cu ultrathin films prepared without doping (left) and doped with N₂ (right).

图6 掺杂气体制备超薄金属膜方法^[60,62]

Figure 6 Preparation methods of ultrathin metal films with gases-doped technology

2.3.2 掺杂金属

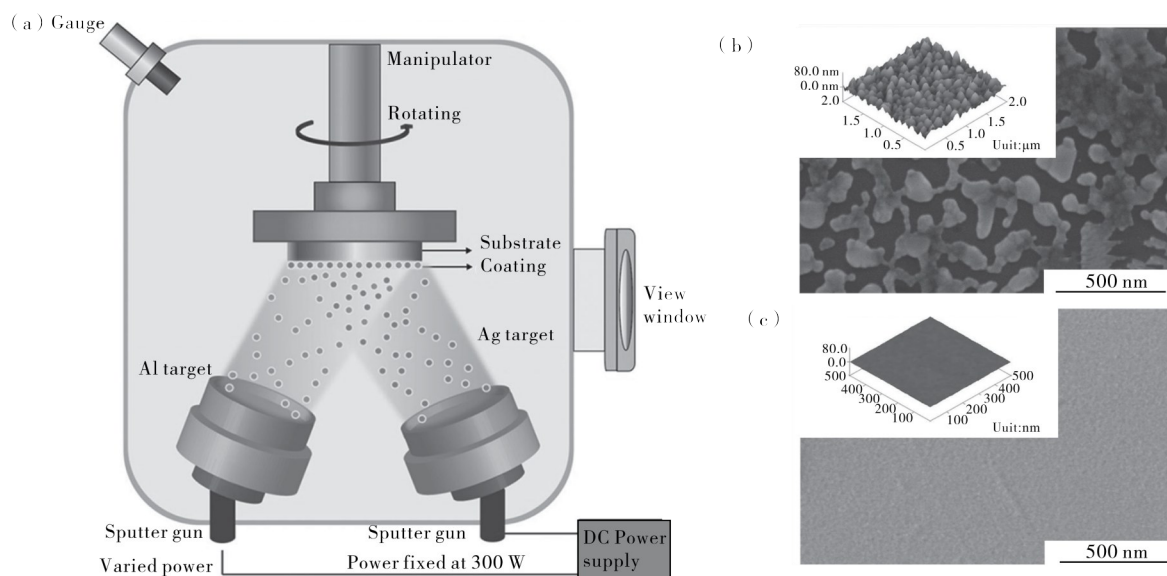
掺杂金属是将辅助金属材料以远低于目标金属速率的方式与目标金属共同溅射制备超薄金属膜的方法(见图 7(a)),通过掺杂少量金属可以降低目标金属的逾渗阈值,从而降低目标金属原子的扩散速率,增加目标金属膜的成核密度,显著改善金属薄膜的表面形貌。

由于掺杂金属的浓度较低,使用掺杂金属方法制备的超薄金属膜保持了纯金属薄膜良好的光电性能。美国密西根大学 Guo 教授团队^[63]通过掺杂少

量 Al 金属,制备了 7 nm 的厚的 Al-doped Ag 超薄膜(见图 7(b)–(c)),通过调节 Al 金属的掺杂浓度实现了对 Ag 薄膜表面形貌的控制,由于 Al 浓度保持在较低水平,掺杂 Al 的 Ag 超薄膜基本上保持了与纯 Ag 相同的色散特性。掺杂金属制备的超薄银膜具有更好的抗氧化性和稳定性。由于纯银金属性质不稳定且易氧化,纯银薄膜在制备 30 min 后表面即会形成氧化膜,而掺杂铜的超薄银薄膜可在常温环境下存放超过 6 个月^[64]。Guo 教授团队^[65]还研究了不同掺杂金属(Cu、Ti、Cr、Ni)对 Ag 超薄膜制备的

影响,发现掺杂 Cu 的 Ag 超薄膜具有更低的光学损耗及光学透过性更好,表明超薄银膜的光学性质可通过控制掺杂金属的浓度进行调控。该团队还发现,通过调节掺杂金属溅射速率的方式可控制掺杂

浓度,在不同的掺杂金属溅射速率下,超薄银膜的介电常数会发生变化。掺杂金属的制备方法效果稳定、工艺简单,且对薄膜光学性能可调,有利于超薄金属膜在光电器件中的广泛推广与应用。



(a)—掺杂金属共溅射制备银超薄膜方法示意图;(b)—直接沉积制备的 5 nm Ag 超薄膜表面扫描电镜图;(c)—掺杂 Al 制备的 7 nm Ag 超薄膜表面扫描电镜图。

(a)—schematic diagram of the preparation method of silver ultrathin films by metal co-sputtering;(b)—SEM images of 5 nm Ag ultrathin film directly deposited on substrate;(c)—SEM images of 7 nm Ag ultrathin film prepared by doping Al.

图 7 掺杂金属制备超薄金属膜方法^[63]

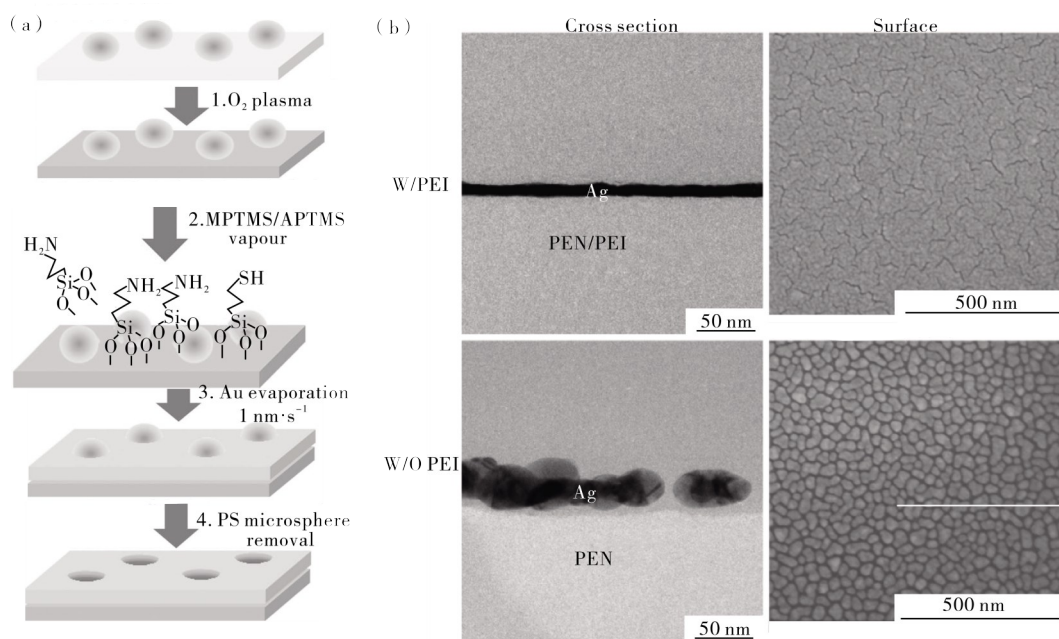
Figure 7 Preparation methods of ultrathin metal films with metal-doped technology

2.4 表面修饰法

表面修饰法是指使用具有官能团的聚合物作为粘附层的方法。该法可增强金属和基底之间的相互作用,通过在金属原子与改性材料之间形成的强化学键,为沉积金属提供密集分布的成核位点,从而降低逾渗阈值,制备出连续均匀的超薄金属膜。常用的表面修饰材料主要为含硫基官能团聚合物和含胺基官能团聚合物。

Stec 等^[66]采用含胺基的 APTMS 和含硫基的 MPTMS 对基底进行修饰(见图 8(a)),成功抑制了 Au 超薄膜的 Volmer-Weber 生长模式,制备的厚 8.4 nm Au 超薄膜表面光滑,RMS 仅为 0.4 nm。Bi 等^[67]使用 S-1805 光刻胶作为修饰材料在玻璃基底上制备了 4.4 nm 的 Au 超薄膜,由于 S-1805 中的含硫和含氮基团可增强与 Au 和 Ag 原子的化学键合,为后续的沉积金属原子提供致密的成核中心,减少金属原子的表面滑移,抑制超薄金属膜的 Volmer-Weber 生长模式,最后该团队利用 S-1805 光刻胶修饰的方法成功制备了基于超薄金膜的柔性透明电极^[68]。除了制备 Au 超薄膜外,已有研究报道了利

用 APTMS 在 PET 基底上实现了连续生长 9 nm 的超薄 Ag 膜^[69]。Kang 等^[70]研究使用含胺基的聚乙烯亚胺(PEI)作为表面修饰材料制备了连续光滑的厚 9 nm 超薄 Ag 膜,由于 Ag 原子与 PEI 的胺基电子形成了配位共价键,促使 Ag 原子被固定在基底上,在一定程度上抑制了 Ag 的表面聚集行为,从而改善了 Ag 超薄膜的连续性和平整度(见 8(b))。Qin 等^[71]研究了在基底上引入氨基酸制备高质量的超薄银电极的方法,通过 Ag 与胺基之间的强化学键合作用,最终制备了具有高度均匀性的厚 7 nm 超薄银膜,薄膜方块电阻仅为 $8.7 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 。利用聚合物进行表面修饰的方法,虽然不会对超薄金属膜带来不利的影响,但在制备前期需将聚合物转移至基底,该工艺步骤繁琐、制备耗时长。其次,聚合物存在与化学试剂相似相溶的特性,可能与湿法工艺中的化学试剂不兼容,若器件制备中涉及湿法工艺,则需在器件设计初期对聚合物的选取进行评估。另外,聚合物熔点较低、耐热性较差,用于制备超薄金属膜存在应力问题,导致基于超薄金属薄膜的器件无法适应高温工作环境,从而对超薄金属膜的应用场景有所限制。



(a)—APTMS和MPTMS修饰基底制备银超薄膜示意图^[66]; (b)—有PEI与无修饰制备的Ag超薄膜横截面与表面形貌表征图^[70]。

(a)—schematic diagram of the preparation of silver ultrathin films on substrates modified by APTMS and MPTMS; (b)—diagrams of cross-section and SEM of Ag ultrathin films prepared with PEI and without PEI modification.

图8 表面修饰制备超薄金属膜方法^[66,70]

Figure 8 Preparation methods of ultrathin metal films with surface modification technology

2.5 其他方法

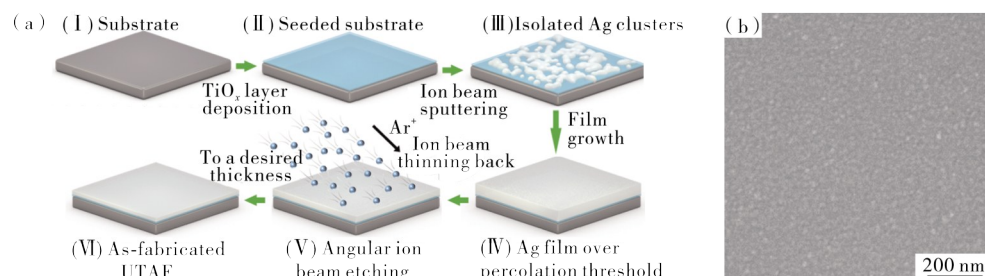
2.5.1 低温沉积

低温沉积法是指在沉积过程中,对基底进行冷却降温,有效降低金属原子在基底上的迁移速率,抑制金属原子在衬底表面的扩散,促进形成更多的成核位点,从而最终抑制金属的岛状生长模式,实现高质量超薄金属膜的制备^[72]。值得注意的是,沉积的温度越低,金属原子在基底上的迁移速率越低,金属的岛状生长的抑制效果越明显,制备的超薄金属膜的质量越高。Lemasters等^[73]对比了不同温度下溅射沉积5 nm厚度超薄金膜的情况,发现随着温度的降低,超薄金膜的形貌特征及光电特性得到改善,在-195 °C的低温下制备的超薄金膜可形成连续致密

的表面,方块电阻仅为 $15.76 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$,远优于在温度为23 °C下制备的金膜的方阻($70.37 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$),同时,研究团队指出该方法可制备最低厚度为2.95 nm的超薄金膜。由于低温沉积方法无需润湿层,可避免超薄金属膜的光、电、力学等性能因引入其他材料而受影响,但该方法需要额外的降温装置,设备成本昂贵,其大规模应用仍然面临挑战。

2.5.2 离子束抛光

基于物理减材的离子束抛光法可降低金属本征岛状生长带来的影响,是一种有效制备高质量超薄金属膜的方法。离子束抛光法(见图9(a)),首先利用原子层沉积在基底上沉积种子层来增强金属的润湿性,随后通过离子束溅射的方式沉积厚度超过逾渗阈值的金属薄膜,以确保金属薄膜能够形成平整



(a)—超薄金属膜离子束抛光制备法流程图; (b)—4.5 nm Ag超薄膜扫描电镜图。

(a)—flow chart of ion beam polishing method to prepare ultrathin metal films; (b)—SEM image of Ag ultrathin film prepared by ion beam polishing method.

图9 离子束抛光制备超薄金属方法^[74]

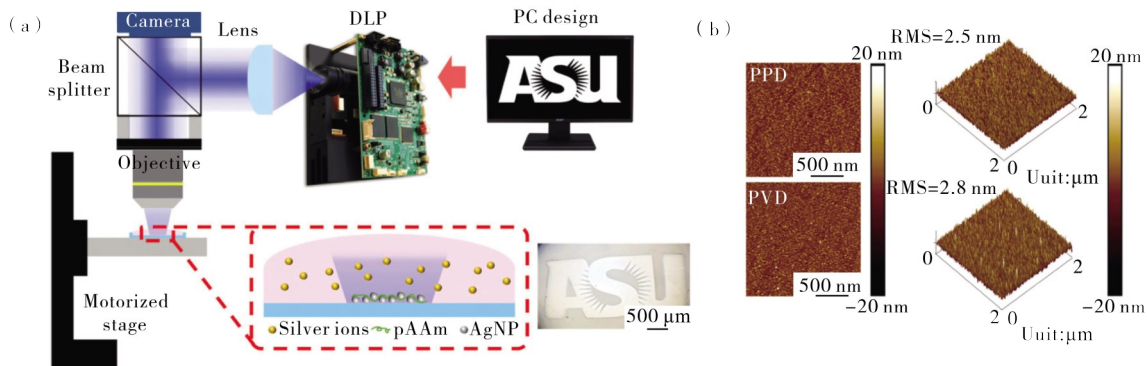
Figure 9 Preparation methods of ultrathin metal films with ion-beam polishing

且连续的表面,最后再使用离子束抛光将金属薄膜减薄至亚 10 nm 厚度。Ma 等^[74]通过离子束抛光法制备了厚度为 4.5 nm 的超薄银膜(见图 9(b)),该薄膜表面粗糙度 R_q 仅为 0.18 nm,具有较好的厚度一致性,并表现出优异的光学透过性,在可见光波段平均透过率高达 82%。

2.5.3 聚合物辅助光化学沉积法

聚合物辅助光化学沉积法(Polymer-assisted photochemical deposition, PPD),可以避免金属薄膜本征岛状生长模式的影响,制备出连续光滑的超薄金属膜。Choi 等^[75]以硝酸银、柠檬酸钠二水合物和聚(烯丙胺)(pAAm)混合液作为印刷前体,通过紫

外光源进行光化学诱导金属还原,在 pAAm 聚合物的连接作用下形成连续光滑的 Ag 超薄膜(见图 10(a))。通过 PPD 法制备的厚度为 4 nm 的超薄银膜,该薄膜相较于直接通过物理气相沉积制备的超薄银膜,具有更高的表面平整度和连续性(见图 10(b))。PPD 法由于混合了聚合物,所制备的超薄金属膜的光学色散特性与纯金属膜存在较大差异。另外,由于 PPD 制备法的工艺影响因素较多,如光源能量、基底反射率、印刷前体的混合比例、Ag 纳米粒子的大小等,因此制备高质量的超薄金属膜需要大量的实验分析与总结。



(a)—聚合物辅助光化学沉积法(PPD);(b)—PPD 与传统 PVD 制备的 4 nm Ag 超薄膜表面形貌图。

(a)—flow chart of polymer-assisted photochemical deposition (PPD);(b)—surface topography of 4 nm Ag ultrathin film prepared by PPD and conventional PVD.

图 10 聚合物辅助光化学沉积制备超薄金属方法^[75]

Figure 10 Preparation methods of ultrathin metal films with polymer-assisted photochemical deposition

综上所述,通过直接蒸发或溅射的方式,难以制备厚度低于 10 nm 的超薄金属膜,而借助种子层、掺杂物质、化学修饰、低温沉积、离子束抛光及光化学沉积等辅助的方式能有效降低金属的逾渗阈值,减少金属本征岛状生长模式的影响,实现高质量的亚 10 nm 超薄金属膜的沉积。超薄金属膜制备方法分类与总结列于表 1。由表 1 可知,各种制备方法均能实现亚 10 nm 超薄银膜的制备,并且膜表面连续,展

现出低方块电阻的电学特性。目前,采用引入种子层、表面修饰或低温沉积的方法能够制备超薄金属膜,超薄铜膜则可通过引入种子层和掺杂气体的方式实现制备。掺杂共溅射相较于其他方法,具有工艺步骤简单、效率高的优点,更适合制备大规模应用的超薄金属膜,但制备相同厚度的超薄银膜的方块电阻更大,从而使导电特性略逊一筹,这可能是限制其在电学领域中应用的最大阻碍因素。聚合物辅助

表 1 超薄金属膜制备方法分类与总结

Table 1 Classification and summary of preparation methods of ultrathin metal films

制备方法	目标金属	辅助材料	成膜方式	方块电阻 ^① /($\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$)	参考文献
引入种子层	金属种子层	Ag、Au、Cu	Au、Al、Cu、Ni、Ti、Ge、Ca	蒸发、溅射	2.81(9 nm Ag) [39]
	介质种子层	Ag、Au、Cu	TiO ₂ 、ZnO、WO ₃ 、MoO ₃ 、ZnS	蒸发、溅射	7.10(7 nm Ag) [45]
掺杂共溅射	掺杂气体	Ag、Cu	O ₂ 、N ₂	溅射	26.5(6 nm Ag) [56]
	掺杂金属	Ag	Al、Cu、Ti、Cr、Ni	溅射	20.0(7 nm Al-doped Ag) [64]
表面修饰	聚合物修饰	Ag、Au	APTMS、MPTMS、S-1805、PEI	蒸发、溅射	7.2(9 nm Ag) [69]
	低温沉积	Ag、Au	—	蒸发、溅射	<10.0(6 nm Ag) [72]
其他	离子束抛光	Ag	TiO _x	溅射	7.6(9 nm Ag) [74]
	聚合物辅助光化学沉积	Ag	pAAm	光化学	—

① 括号中的数据代表超薄金属膜的厚度。

光化学沉积法可以制备亚 10 nm 厚的超薄银膜,目前仅关注了该法所制备的薄膜光学特性,缺乏对不同金属及其他特性的研究。

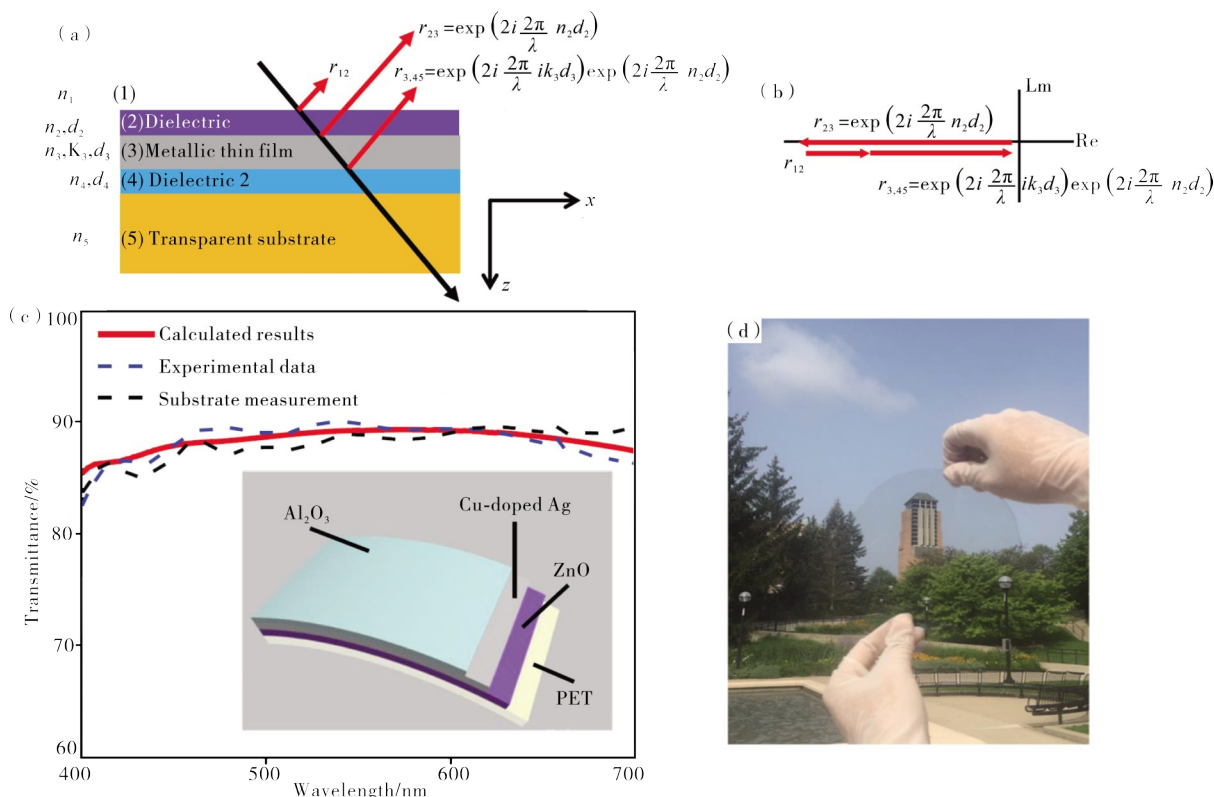
3 超薄金属膜器件设计与应用

3.1 超薄金属透明电极

透明电极在光电器件中发挥光子和电子传输的作用,是光电器件的重要组成部分。透明氧化物电极(如 ITO、FTO 等)存在制备工艺复杂、成本较高等问题。与之相比,金属薄膜材料(如 Ag、Au、Cu、Al 等)具有导电性高、透光率好及机械柔韧性好等优势,被用作透明电极广泛应用于柔性有机太阳能电池(OSC)和发光二极管(OLED)等领域。

通过减薄金属薄膜的厚度可提高光学透过率,但金属在可见光波段固有的高反射率限制了透过率提升极限。为进一步提高金属薄膜的光学透过率,利用亚 10 nm 超薄金属薄膜作为透明电极,在其两端引入透明介质层,形成非对称的介质-金属-介质(DMD)空腔结构(见图 11(a)和(b)),通过透明介质层进行相位调控,使各层薄膜之间的反射矢量形成封闭回路,产生干涉相消,从而减少结构的整体反射率,提高透明电极的透光性^[76]。在 DMD 透明电极

设计中,下层介质应当选择折射率较高材料,且材料折射率越高,结构整体高透过率越易实现。其中, r_{12} 为空气与上层介质的反射系数、 r_{23} 为上层介质与金属界面反射系数、 r_{345} 为金属与下层介质总体反射系数。为了形成干涉空腔,有效压制膜系上表面与空气界面的反射,各界面的反射矢量需形成封闭回路。根据矢量三角形定则, r_{345} 的长度(绝对值)应不小于另两边长之差,即 r_{345} 的值应足够大以满足干涉条件,并随下层介质材料折射率的增加而增大,下层介质材料的折射率越高则越易形成干涉空腔。下层介质材料的折射率越高,透明电极越有望同时实现高透光率和高导电性。在透明电极的设计中,若用增加金属薄膜厚度来提升电极导电性,必然会引起金属与下层介质界面总反射系数 r_{345} 的下降,这与形成干涉空腔的条件相悖,而使用高折射率介质材料可有效降低因金属厚度增加引起的反射系数变化,更利于结构形成干涉空腔,实现增透。此外,当下层介质折射率大于透明基底的折射率时,下层介质与透明基底界面的反射相位角始终为 0,能一定程度上简化膜系的设计。Ji 等^[77]使用 ZnO($n \approx 2.0$)作为高折射率材料,Cu-doped Ag 作为超薄金属层,Al₂O₃ 作为上层介质材料,进行了 DMD 透明电极的设计,



(a)—超薄金属膜DMD增透结构示意图;(b)—反射矢量图;(c)—DMD透明电极透射率光谱图;(d)—透明电极样品图。
(a)—schematic diagram of DMD anti-reflection structure based on ultrathin metal films; (b)—diagram of reflection vector;
(c)—transmission spectrum of DMD transparent electrode; (d)—picture of transparent electrode.

图 11 超薄金属透明电极^[77]

Figure 11 Transparent electrode based on ultrathin metal films

所设计透明电极的结构为 56 nm Al_2O_3 /6.5 nm Cu-doped Ag/24 nm ZnO/PET, 该器件展现出宽波高透射率特性, 在 400—700 nm 波段的平均透射率高达 88.4%, 甚至超越了纯 PET 基底透射率(见图 11(c)和(d))。Zhao 等^[40]基于 5.6 nm 厚的超薄银膜设计了结构为 ZnO/Ag/ZnO 的透明电极, 通过对空腔结构的光学优化, 使电极获得了相较于 ITO 更高的可见光透过率, 有效提高了活性层的吸光度, 使有机太阳能电池的外部量子效率得到显著提升。Lee 等^[78]使用超薄银膜设计的透明电极作为 OLED 的阳极, 利用高折射率介质 WO_3 形成 glass/Ag/ WO_3 的微腔结构, 消除了相关的波导模式, 在 $12.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 基于 6 nm 超薄银膜透明电极的 OLED 器件的亮度值相比于基于 ITO 电极的器件提高了约 44.8%。Bi 等^[79]将基于 SU-8 基板改性的 Au 超薄透明电极应用至 OLED 中, 制备的 7 nm 厚的超薄金属透明电极导电性能优异, 方块电阻仅为 $23.75 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$, 并且通过对光场进行优化, 有效地抑制了器件的微腔效应, 成功将 OLED 的电流效率由 $34.5 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 提升到 $40.6 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, 与 ITO 电极相比电流效率提升了 17%。

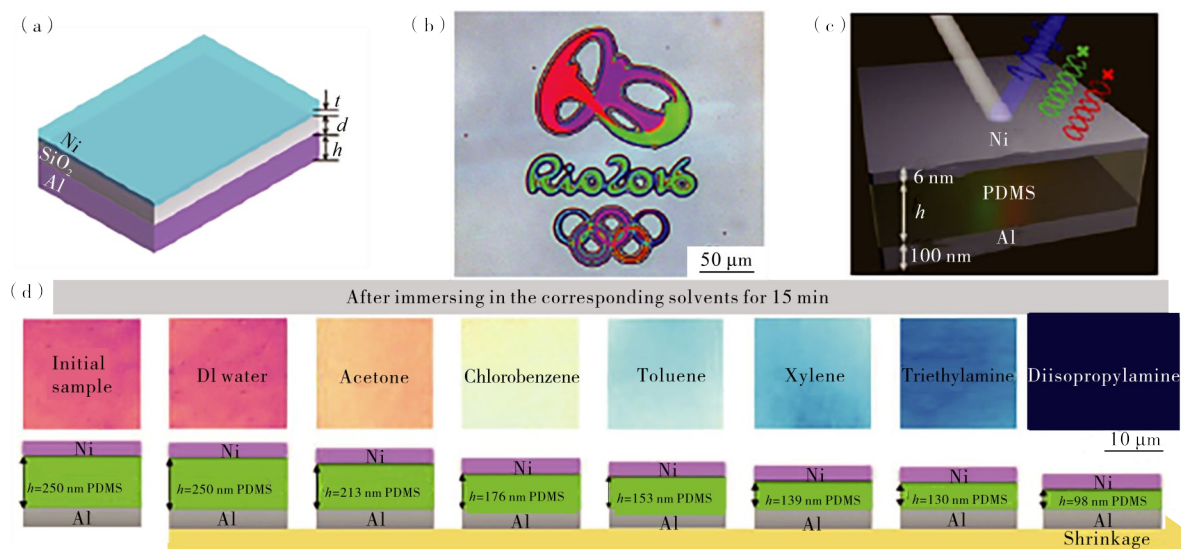
超薄金属透明电极除了具有透光率等优势外, 还具有更好的机械柔性。传统 ITO 电极由于材料较脆, 在一定弯折幅度下电阻会骤增, 而超薄金属电极可实现大幅度弯曲, 且在 1 000 次弯折后电阻率无明显变化, 展现出作为柔性有机太阳能电池电极的可能性^[61]。此外, 诸多研究^[79-82]也表明超薄金属透明电极可代替 ITO 透明电极, 应用于柔性 OLED 器

件中, 起到提升器件的可靠性及稳定性的作用。

3.2 多层膜结构色滤光片

结构色滤光片具有光谱选择性, 可在可见光波段对光实现反射或透射, 从而呈现特定的颜色, 在彩色印刷^[83-84]、彩色光伏^[85-86]、新型显示^[87-88]领域有着重要应用。典型的金属薄膜-透明介质-金属基底(MDM)组成的多层膜结构, 能将入射光耦合至结构中, 在特定波长下激励起 Fabry-Perot(F-P)共振, 实现对光谱的选择性透反射。为了保证入射光耦合至 MDM 结构中, 该结构的上层金属薄膜的厚度应低于趋光深度, 因此超薄金属膜可作为 MDM 结构色中的上层金属层。

超薄金属多层膜结构色滤光片结构简单, 可通过光谱调控实现不同的色彩效果, 被广泛应用于彩色印刷领域。Choi 等^[75]使用亚 10 nm 超薄 Ag 膜、 SiO_2 和 Ag 基底组成 F-P 空腔结构, 通过改变超薄 Ag 膜与 SiO_2 透明介质层的厚度进行调控相位, 设计出具有不同反射共振峰的结构色滤光片。在该结构中, 上层 Ag 超薄金属膜的厚度能够直接影响入射光的反射和相位积累, 因而改变上层 Ag 超薄膜的厚度可实现对 F-P 空腔干涉效应的有效调控。基于此方法, 研究者们建立了超薄银膜的结构调色盘数据库, 并实现了任意图形化的彩色印刷。Yang 等^[89]利用超薄金属 Ni、 SiO_2 透明介质层和 Al 金属设计了非对称的 MDM 结构色滤光片(见图 12(a)), 为了使入射光不透过基底, Al 金属厚度设置为 100 nm, 同时为了压缩反射峰以提高色彩饱和度, 上层超薄镍



(a) 一非对称 F-P 腔结构示意图; (b) 一里约热内卢奥运会图案的结构色印刷图; (c) 一MDM 结构色检测器示意图; (d) 一样品在不同溶液中浸泡 15 min 后的光学显微图。

(a)—schematic diagram of asymmetric F-P cavity; (b)—structural color printing of the Rio2016 Olympic Games logo; (c)—schematic diagram of color detector based on MDM structure; (d)—optical microscopy images of samples after being immersed in solvents for 15 min.

图 12 超薄金属膜在结构色滤光片中的应用^[89,91]

Figure 12 Applications of ultrathin metal films in structural color filters

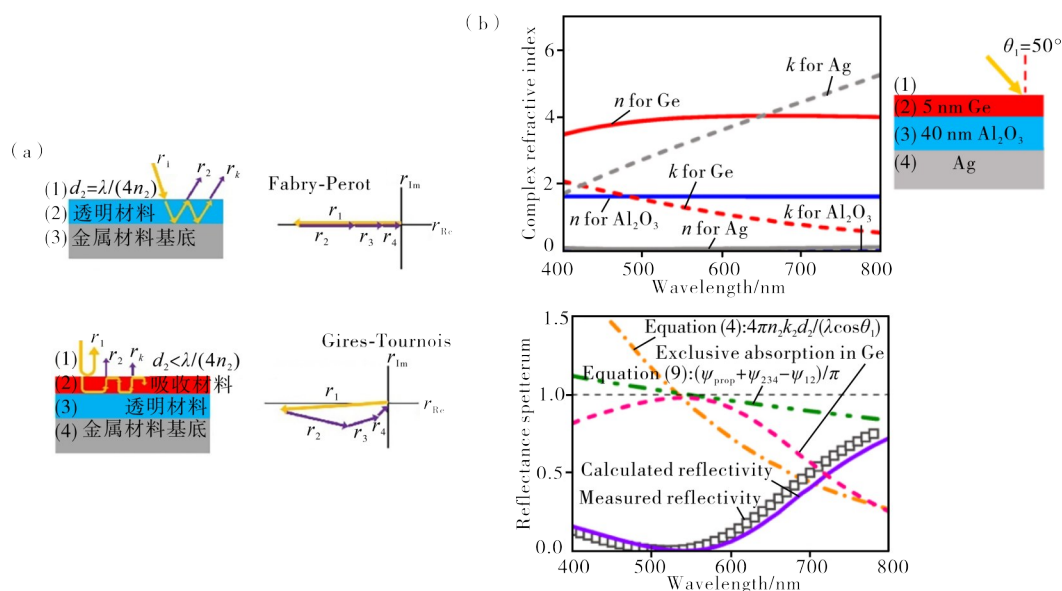
膜厚度被设为6 nm,通过调节中间介质层SiO₂的厚度进行相位调控,获得了不同反射光谱的结构,并利用该结构色实现了里约热内卢奥运会标志的彩色印刷(见图12(b))。为了更精确地控制透明介质层的厚度,实现更宽色域的结构色,使用无机抗蚀剂HSQ(Hydrogen silsequioxane)作为中间透明介质,借助灰度光刻技术精准控制HSQ的厚度,实现了像素化的全彩印刷^[90]。当多层膜中的材料厚度因环境改变而产生变化时,结构的颜色也会发生相应的变化,结构色滤光片可作为检测感应器。Daqiqeh Rezaei等^[91]设计并制备了结构为Ni/PDMS/Al的MDM多层膜结构色检测感应器(见图12(c)),其中上层金属材料为6 nm厚的超薄多孔镍、下层反射金属材料为厚100 nm的铝薄膜,由于中间透明介质层PDMS材料在溶剂中会产生收缩,当该器件浸入溶剂时PDMS厚度的改变会使F-P腔共振峰偏移而产生颜色的变化。基于PDMS在不同溶剂中具有不同的收缩速率,可利用该结构色滤光片具有的与时间相关的颜色变化特性进行溶剂类型比色传感检测(见图12(d))。

3.3 超薄金属太阳能吸收器

太阳能吸收器作为一种能量收集装置,其吸收效率直接决定了能源器件的性能。超薄金属膜在亚波长厚度下(<10 nm)所激发的全新光学共振机理-非平凡衍射共振(Non-trivial interference)^[92],可实现对光的完美吸收。因此,超薄金属膜可被用于设计高效吸收器。

3.3.1 高效吸收器设计

太阳能量具有半球分布与无偏振的特性,为了高效吸收太阳能,太阳能吸收器应具备广角度、偏振不敏感的高效吸收特性。由超薄吸收层/透明介质/金属基底组成的Gires-tournois(G-T)光学共振腔结构(见图13(a)),能够支持一种Brewster共振模式,使入射光能量高效流入至空腔中,产生非平凡衍射共振效应,增强对光能量的吸收。Brewster共振模式在TM和TE偏振下的色散关系曲线位于光线左侧,且都近乎为一条水平直线,即不同偏振下宽角度范围内的入射光均能直接高效耦合至空腔内,使结构的吸收特性对角度和偏振不敏感^[92-93]。究其原因,由于G-T光学空腔结构中吸收材料的折射率与消光系数在同一量级(反射矢量计算在复平面),因此空气与吸收材料界面的反射相位不局限于 π ,可以大于 π ,因而吸收材料的厚度可以远小于1/4波长(在可见光波段内材料的厚度往往小于10 nm),使超薄材料层中角度变化引起的传输相位差可以忽略不计^[94]。G-T共振腔吸收器的设计主要遵循两个准则:一是,使结构形成完美吸收共振腔,整体反射相位差满足为 π ;二是,使电磁波能量尽可能的被上层材料所吸收,即上述1.2章节中式(4)的值满足为1。根据准则,材料选定后可直接定量设计出超薄吸收层与透明介质层的厚度。值得注意的是,吸收材料的厚度可小于1/4波长,达到亚10 nm尺度的必要条件是其消光系数大于0.64^[95]。Ti^[96-97]、Cr^[98]、Pt^[16]、Ge^[99-101]等难熔金属或准金属材料在可见光区域具有有限大小的光学特性(Finite optical



(a)—F-P共振腔与G-T共振腔结构及反射矢量示意图;(b)—MDM吸收器及其反射率光谱图。

(a)—schematic and reflection vector diagram of F-P resonant cavity and G-T resonant cavity; (b)—MDM absorber and its reflectance spectrum.

图13 超薄金属薄膜太阳能吸收器^[102]

Figure 13 Solar absorber based on ultrathin metal films

conductivity), 即光学常数 n 、 k 大小在同一量级, 且 $k > 0.64$, 属于吸收材料, 可用于设计 G-T 共振腔结构的吸收器。Liu 等^[102]根据上述准则设计了基于超薄锗薄膜的 G-T 共振腔吸收器, 依据 Ge 材料的光学特性(在 540 nm 波长处的折射率为 3.96, 消光系数为 1.36), 在满足 G-T 光学共振的条件下 Ge 薄膜的厚度被设定为 5 nm, 最终设计的结构为 5 nm Ge/40 nm Al_2O_3 /Ag 基底的吸收器在共振波长 540 nm 处具有完美吸收特性, 其吸收率高达 98% (见图 13(b))。Wen 等^[103]将超薄 Pt 膜应用至 G-T 光学共振腔中, 设计并制备了结构为 4 nm Pt/100 nm Si_3N_4 /100 nm Au 的吸收器, 该器件在共振波长 870 nm 处实现了对能量的高效吸收, 由于无法制备出连续光滑的 4 nm Pt 超薄金属膜, 器件测量光谱结果与理论设计偏差较大。

3.3.2 宽波吸收器及光热电器应用

单一的金属材料无法直接产生光伏效应, 因此基于超薄金属膜的 G-T 空腔吸收器常被用作光热器件。为了能将太阳辐射能高效转化为热能, 光热器件的吸收器需具备宽波高效吸收的特性。Liu 等^[104]利用超薄金属膜在极薄尺度下等效介质理论成立的原理, 将上层超薄吸收材料分别用两种不同的超薄金属层代替, 巧妙地增加了一个波长的调控维度, 实现了宽波吸收的有效调控, 最终结构为 5 nm Ge/10 nm Ti/50 nm SiO_2 /Ag, 该吸收器在 400—950 nm 可见光波段的吸收率均高于 0.8, 展现出宽波段完美吸收特性。Liu 等^[105]利用高损耗金属的异常色散特性(在可见光和近红外光谱区可以视为零带隙半导体), 发展了超薄金属膜宽波段吸收器的设计理论, 并提出了直接、量的设计方法, 根据宽波设计准则, 设计并制备出结构为 4.2 nm Cr/94.2 nm MgF_2 /Au 的吸收器, 吸收器在 400—1 000 nm 宽波段范围内的吸收率均高于 0.85, 进一步提升了超薄金属膜吸收器的宽波吸收性能。基于超薄金属膜的吸收器具有较高的柔性和稳定性, 在穿戴式热电设备中有着重要应用。Jung 等^[106]使用 7.3 nm 厚的超薄钛膜与 96.5 nm 厚的氟化镁膜交替堆叠的方式设计了宽波段吸收器, 该吸收器被制备于聚酰亚胺薄膜基底上以形成柔性高效温差器件, 利用吸收器与聚酰亚胺薄膜之间巨大的吸辐比差异, 该器件可在 AM 1.5 G 辐照下产生 20.9 °C 的温差, 显著提升了穿戴式发电设备的发电效率。超薄金属膜吸收器性能优异, 结构简单, 不涉及成本高昂的光刻工艺, 适合大规模制备, 应用于穿戴式能源设备, 可进一步拓展太阳能的收集面积, 推动清洁能源的发展。

3.4 Low-E 涂层

低辐射 (Low-E) 涂层指具备高透光性和红外低辐射性的涂层, 通常应用于建筑窗户, 在保证窗户可见光透射率的情况下, 足够低的红外辐射率可防止室内热量辐射出窗外, 有助于提高窗户的隔热能力, 在寒冷的冬天起到保暖的作用。银金属在可见光具有低损耗的特点, 同时又具有良好的红外屏蔽能力, 是 Low-E 涂层的理想材料^[55]。目前, 广泛使用的 Low-E 涂层体系主要是基于超薄银膜的多层膜系结构^[107]。胡戈陶等^[108]研究了基于亚 10 nm 超薄银膜的 Low-E 涂层, 采用掺杂材料 TaAlN 作为介质层, 设计结构为 TaAlN (32 nm)/Ag (10 nm)/TaAlN (32 nm) 的 Low-E 涂层, 在 550 nm 中心波长处的透过率高达 0.851, 远红外辐射率仅为 0.102, 并且表现出优异的机械性能和化学稳定性。Ferrara 等^[109]设计了结构为 SiO_2 (26 nm)/AlN (26 nm)/Ag (10 nm)/AlN (86 nm)/Ag (9 nm)/AlN (35 nm) 的超薄金属膜多层膜系 Low-E 涂层, 该涂层在可见光波段具有高效的透射率为 0.82、红外发射率仅为 0.08。Zhang 等^[65]使用掺杂 Cu 的超薄 Ag 膜作为金属材料, 在柔性 PET 基底上制备了结构为 ZnO (75 nm)/Ag (8 nm)/ZnO (30 nm)/Ag (8 nm)/ZnO (75 nm) 的 Low-E 涂层, 得益于 Ag 薄膜在红外波段的高反射率, 涂层具有较低的红外发射率, 且通过对三层 ZnO 介质厚度的有效优化, 结构在可见光波段内的多处产生光学共振, 使该器件展现出宽波高透射特性 (400—700 nm 平均透射率为 0.852), 外观呈透明浅灰色。

3.5 等离子激元器件

等离子激元是一种耦合激发激元, 在光与物质相互作用下, 由金属中自由电子集体振荡形成, 能够将光限制在亚波长体积内, 引起剧烈地场增效应, 这种场增效应与金属的性质息息相关^[110]。当金属的特征尺寸小于 10 nm 时, 其具有更低的损耗和更高的模式密度, 能呈现新的量子光学效应、特殊的介电特性^[111-119]。这些全新的特性使超薄金属膜中的等离子激元成为了操纵光信号的绝佳工具, 在光电领域拓展了许多新的应用。

3.5.1 透明投影膜

透明投影膜是一种将入射光通过散射的方式显示的透明器件, 需要同时兼具高品质因数 Q 和高辐射效率 η 以实现高透明度和高亮度, 常用的结构是金属纳米粒子-透明介质-金属薄膜的表面等离子激元体系 (MIM-SPP), 通过激发金属纳米粒子的局域

等离子共振,以获得高效辐射效率^[120-124]。然而,高效辐射效率需要的高辐射衰减率会降低总品质因数,两者间存在着物理上矛盾,难以进行有效的调控。低损耗特性的超薄金属膜能同时调控器件的品质因数和辐射效率,是高性能透明投影膜的理想材料。

当MIM-SPP体系中金属薄膜的厚度下降至亚10 nm时,结构对光的吸收减少,整体光学透过率提升,同时由金属纳米粒子与金属薄膜激励的MIM-SPP模式会转变为MIMI-SPP模式,能为器件提供2个辐射通道(纳米粒子的LSPR和超薄金属膜的SPP),增加模式的重叠度,起到增强辐射效率的作用。Yang^[125]等提出纳米银环-二氧化钛透明层-银超薄金属膜-二氧化钛结构的耦合体系,该体系结构为纳米银环/5 nm TiO₂/3.4 nm Ag/20 nm TiO₂,由于使用了3.4 nm的超薄银膜,该器件获得了相较于使用常规厚度(30 nm)金属薄膜体系更高的辐射效率,同时部分谐振模式也以更低的损耗挤入了超薄金属膜,获得了更高的品质因数。基于超薄金属膜的金属纳米天线耦合体系能同时满足透明投影显示膜的高亮度、高透明度的性能需求,可在汽车、医学、商业展示等领域得到广泛应用。

3.5.2 等离子激元波导

等离子激元波导是承载信息载体的传输器,无衍射极限限制,可将器件尺寸压缩至纳米级,极大的提升光电器件的集成度。表面等离子在金属与介质的交界面以表面波的形式进行传播,由于金属的损耗,表面等离子波传递的能量呈指数衰减。当金属损耗较大时,表面等离子波传播的距离较短^[126-128]。相反,当金属材料损耗较低时,表面等离子波可在金属与介质交界面形成长程表面等离子激元^[129]。降低金属薄膜的厚度被认为是减少金属损耗的有效途径,亚10 nm超薄金属膜的低损耗特性对等离子波导器件性能的提升有着重要作用^[130]。Zhang等^[64]基于超薄金属膜低损耗的特性,设计并制备了基于10 nm厚超薄银膜的LR-SPPs波导,其结构如图14所示。该器件具有0.5 dB·cm⁻¹的极低损耗,传播距离

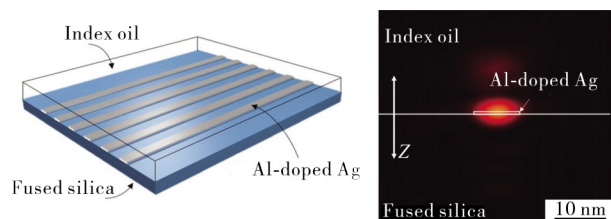


图14 10 nm Al-doped Ag超薄膜LR-SPPs波导示意图及实验测量模态曲线^[64]

Figure 14 Schematic diagram of the 10 nm Al-doped Ag LR-SPPs waveguide and its experimentally measured modal profile

(高达3 cm)较类似结构的波导器件整整提高了一个数量级。Nikolajsen等^[131]研究了由10 nm厚的超薄金膜与苯并环丁烯(BCB)组成的等离子激元波导的性能,发现金属的厚度越小波导器件的传输损耗也会越低,设计的等离子波导传播损耗约为1 dB·cm⁻¹,模场直径约为10.5 μm,性能媲美标准的单模光纤。

4 结语

随着纳米技术的迅猛发展,对超薄金属薄膜极端尺度下的新奇物理效应的研究日益成熟,超薄金属薄膜在众多领域展现出非同一般的优势和应用前景。然而,目前对于超薄金属膜的制备与器件应用等方面仍存在一定的困难和局限性。

(1)制备高纯度、高品质超薄金属膜的难题仍未解决,且制备误差对器件性能存在影响。这是由于目前制备超薄金属膜的改进手段或多或少引入了新材料和新变量,相关研究又缺乏对这类影响因素的定量分析和优化,导致制备误差无法得到有效的控制,超薄金属膜的纯度和质量难以保证,进而使器件实际制备与理论设计存在性能偏差,限制超薄金属膜器件的实际应用。随着纳米加工与表征测试手段的不断进步,期望未来逐渐发展出原位制备与表征技术,辅助深入理解超薄膜成形过程,通过开展工艺优化、加工误差控制等相关研究,制定超薄金属薄膜质量精准控制的通用准则,将超薄金属薄膜推向实际应用。

(2)超薄金属膜的性质与器件设计兼容性较差,器件前期开发时间成本高。由于超薄金属膜制备的影响因素较多,不同研究的重点和目标的超薄金属膜的膜系也不尽相同,导致不同方法制备的超薄金属膜的性质存在差别,不同超薄金属膜结构器件的设计与研发难以相互借鉴参考,导致器件研发周期长,限制了超薄金属膜器件的快速发展。因此,需建立不同金属材料的超薄膜的参数模型数据库,从器件性能需求端出发,结合计算模拟开展标准化器件设计,缩短研发周期,快速推动与拓展超薄金属膜器件的应用。

(3)超薄金属膜在极端尺度下的光学特性、力学延展性及产生的新机理、新效应尚未完全明晰。由于能源、显示等领域光电器件对透明导电的需求尤为迫切,目前的研究主要关注Ag、Au、Cu等低损耗超薄金属膜的光电性质,而其他性质、机理及金属种类的相关研究较少。因此,为了探索超薄金属膜更多应用的可能,应更多的关注超薄金属膜材料本身,揭示各类超薄金属膜的物理特性和新机理,深入挖掘其应用潜力。如开展超薄金属膜在极端尺度下的尺寸效应、力学延展性研究,探索其在智能穿戴式器

件,如电子皮肤、力变传感器、光遗传电极等应用的可能;结合先进微纳加工技术,将超薄金属由一维材料拓展二维甚至是三维材料,并通过与不同材料的组合,开发全新的极端尺度微纳结构器件,如超薄金属纳米天线、超薄金属超构材料、跨尺度金属纳米沟槽等,探索更多新奇的物理效应与应用。

参考文献:

- [1] MORALES-MASIS M, DE WOLF S, WOODS-ROBINSON R, et al. Transparent electrodes for efficient optoelectronics [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2017, 3(5): 1600529.
- [2] GINLEY D S, HOSONO H, PAINE D C. Handbook of transparent conductors [M]. New York: Springer, 2010.
- [3] CAIRNS D R, WITTE R P, SPARACIN D K, et al. Strain-dependent electrical resistance of tin-doped indium oxide on polymer substrates [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(11): 1425-1427.
- [4] DANG M T, LEFEBVRE J, WUEST J D. Recycling indium tin oxide (ITO) electrodes used in thin-film devices with adjacent hole-transport layers of metal oxides [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(12): 3373-3381.
- [5] GUO W, XU Z, ZHANG F, et al. Recent development of transparent conducting oxide-free flexible thin-film solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(48): 8855-8884.
- [6] LIM J W, MIMURA K, ISSHIKI M. Thickness dependence of resistivity for Cu films deposited by ion beam deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2003, 217(1-4): 95-99.
- [7] CAMACHO J M, OLIVA A I. Surface and grain boundary contributions in the electrical resistivity of metallic nanofilms [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4): 1881-1885.
- [8] SUN T, YAO B, WARREN A P, et al. Surface and grain-boundary scattering in nanometric Cu films [J]. *Physical Review B*, 2010, 81(15): 155454.
- [9] ZHANG W, BRONGERSMA S H, RICHARD O, et al. Influence of the electron mean free path on the resistivity of thin metal films [J]. *Microelectronic Engineering*, 2004, 76(1-4): 146-152.
- [10] NASURU M A, SEIJAS-DA SILVA A, SERRANO CLAUMARCHIRANT J F, et al. Ultrathin transparent nickel electrodes for thermoelectric applications [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, 11(5): 2300705.
- [11] LIU H D, ZHAO Y P, RAMANATH G, et al. Thickness dependent electrical resistivity of ultrathin (<40 nm) Cu films [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 384(1): 151-156.
- [12] MCPEAK K M, JAYANTI S V, KRESS S J P, et al. Plasmonic films can easily be better: rules and recipes [J]. *ACS Photonics*, 2015, 2(3): 326-333.
- [13] YAKUBOVSKY D I, ARSENIN A V, STEBUNOV Y V, et al. Optical constants and structural properties of thin gold films [J]. *Optics Express*, 2017, 25(21): 25574-25587.
- [14] CIESIELSKI A, SKOWRONSKI L, TRZCINSKI M, et al. Controlling the optical parameters of self-assembled silver films with wetting layers and annealing [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 421: 349-356.
- [15] WU Y, ZHANG C, ESTAKHRI N M, et al. Intrinsic optical properties and enhanced plasmonic response of epitaxial silver [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(35): 6106-6110.
- [16] WERNER W S M, GLANTSCHNIG K, AMBROSCH-DRAXL C. Optical constants and inelastic electron-scattering data for 17 elemental metals [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2009, 38(4): 1013-1092.
- [17] 卢进军, 李向阳, 孙雪平. 膜层厚度对金属薄膜光学常数的影响[J]. *光学技术*, 2012, 38(5): 602-606.
- [18] HÖVEL M, GOMPF B, DRESSEL M. Dielectric properties of ultrathin metal films around the percolation threshold [J]. *Physical Review B*, 2010, 81(3): 35402.
- [19] AKOLZINA D, KRAVETS V G, BERDYUGIN A I, et al. Optical constants and optical anisotropy of ultrathin gold films [J]. *Advanced Photonics Research*, 2023, 5(1): 2300238.
- [20] DALACU D, MARTINU L. Optical properties of discontinuous gold films; Finite-size effects [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2001, 18(1): 85-92.
- [21] CAMPIONE S, BRENER I, MARQUIER F. Theory of epsilon-near-zero modes in ultrathin films [J]. *Physical Review B*, 2015, 91(12): 121408.
- [22] LU L, SUI M L, LU K. Superplastic extensibility of nanocrystalline copper at room temperature [J]. *Science*, 2000, 287(25): 1463-1466.
- [23] HAQUE M A, SAIF M T A. Mechanical behavior of 30—50 nm thick aluminum films under uniaxial tension [J]. *Scripta Materialia*, 2002, 47(12): 863-867.
- [24] SCHIØTZ J, DI TOLLA F D, JACOBSEN K. Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes [J]. *Nature*, 1998, 391(6667): 561-563.
- [25] SHIMADA T, OUCHI K, CHIHARA Y, et al. Breakdown of continuum fracture mechanics at the nanoscale [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 8596.
- [26] RAO S I, HAZZLEDINE P M. Atomistic simulations of dislocation-interface interactions in the Cu-Ni multilayer system [J]. *Philosophical Magazine A*,

- 2000, 80(9): 2011-2040.
- [27] NIU R M, LIU G, WANG C, et al. Thickness dependent critical strain in submicron Cu films adherent to polymer substrate [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(16): 161907.
- [28] LU N, SUO Z, VLASSAK J J. The effect of film thickness on the failure strain of polymer-supported metal films [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(5): 1679-1687.
- [29] HU K, XU L J, CAO Y Q, et al. Modulating individual thickness for optimized combination of strength and ductility in Cu/Ru multilayer films [J]. *Materials Letters*, 2013, 107: 303-306.
- [30] BAUER E. Phänomenologische theorie der kristallabscheidung an oberflächen.II [J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1958, 110 (1-6): 395-431.
- [31] KIM G, KIM D, CHOI Y, et al. New approaches to produce large-area single crystal thin films [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(4): 2203373.
- [32] CAMPBELL C T. Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: Structural, electronic and chemisorptive properties [J]. *Surface Science Reports*, 1997, 27(1-3): 1-111.
- [33] SANGIORGI R, MUOLO M L, CHATAIN D, et al. Wettability and work of adhesion of nonreactive liquid metals on silica [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1988, 71(9): 742-748.
- [34] SCHUBERT S, MEISS J, MÜLLER-MESKAMP L, et al. Improvement of transparent metal top electrodes for organic solar cells by introducing a high surface energy seed layer [J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(4): 438-443.
- [35] IM J H, KANG K T, LEE S H, et al. Bulk-like Al/Ag bilayer film due to suppression of surface plasmon resonance for high transparent organic light emitting diodes [J]. *Organic Electronics*, 2016, 33: 116-120.
- [36] HUTTER O S, STEC H M, HATTON R A. An indium-free low work function window electrode for organic photovoltaics which improves with in-situ oxidation [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25 (2): 284-288.
- [37] CHEN B, BAI Y, YU Z, et al. Efficient semitransparent perovskite solar cells for 23.0%-efficiency perovskite/silicon four-terminal tandem cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6 (19): 1601128.
- [38] FORMICA N, GHOSH D S, CARRILERO A, et al. Ultrastable and atomically smooth ultrathin silver films grown on a copper seed layer [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(8): 3048-3053.
- [39] AKIN SONMEZ N, DONMEZ M, COMERT B, et al. Ag/M-seed/AZO/glass structures for low-E glass: Effects of metal seeds [J]. *International Journal of Applied Glass Science*, 2018, 9(3): 383-391.
- [40] ZHAO G, SHEN W, JEONG E, et al. Ultrathin silver film electrodes with ultralow optical and electrical losses for flexible organic photovoltaics [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(32): 27510-27520.
- [41] FORMICA N, SUNDAR GHOSH D, CHEN T L, et al. Highly stable Ag-Ni based transparent electrodes on PET substrates for flexible organic solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 107 (1): 63-68.
- [42] STEFANIUK T, WROBEL P, TRAUTMAN P, et al. Ultrasooth metal nanolayers for plasmonic applications: surface roughness and specific resistivity [J]. *Applied Optics*, 2014, 53(10): B237-241.
- [43] LOGEESWARAN V J, NOBUHIKO KOBAYASHI P, SAIF ISLAM M, et al. Ultrasooth silver thin films deposited with a germanium nucleation layer [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(1): 178-182.
- [44] GHOSH D S, LIU Q, MANTILLA-PEREZ P, et al. Highly flexible transparent electrodes containing ultrathin silver for efficient polymer solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(47): 7309-7316.
- [45] FORMICA N, MANTILLA-PEREZ P, GHOSH D S, et al. An indium tin oxide-free polymer solar cell on flexible glass [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(8): 4541-4548.
- [46] LEE H J, KANG J W, HONG S H, et al. $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{Ag}/\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ multilayers as high-performance transparent conductive electrodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8 (3): 1565-1570.
- [47] SAHU D R, HUANG J L. The properties of ZnO/Cu/ZnO multilayer films before and after annealing in the different atmosphere [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 516(2-4): 208-211.
- [48] SIVARAMAKRISHNAN K, ALFORD T L. Metallic conductivity and the role of copper in ZnO/Cu/ZnO thin films for flexible electronics [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(5): 052104.
- [49] LI H, LV Y, ZHANG X, et al. High-performance ITO-free electrochromic films based on bi-functional stacked $\text{WO}_3/\text{Ag}/\text{WO}_3$ structures [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 136: 86-91.
- [50] KIM D Y, HAN Y C, KIM H C, et al. Highly transparent and flexible organic light-emitting diodes with structure optimized for anode/cathode multilayer electrodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(46): 7145-7153.

- [51] CHOI H W, THEODORE N D, ALFORD T L. ZnO-Ag-MoO₃ transparent composite electrode for ITO-free, PEDOT: PSS-free bulk-heterojunction organic solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, 117: 446-450.
- [52] DELLA GASPERA E, PENG Y, HOU Q, et al. Ultra-thin high efficiency semitransparent perovskite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 249-257.
- [53] NGUYEN D T, VEDRAINE S, CATTIN L, et al. Effect of the thickness of the MoO₃ layers on optical properties of MoO₃/Ag/MoO₃ multilayer structures [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(6): 63505.
- [54] SCHUBERT S, HERMENA U M, MEISS J, et al. Oxide sandwiched metal thin-film electrodes for long-term stable organic solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(23): 4993-4999.
- [55] MARTÍNEZ-CERCÓS D, PAULILLO B, MANIYARA R A, et al. Ultrathin metals on a transparent seed and application to infrared reflectors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(39): 46990-46997.
- [56] WANG W, SONG M, BAE T S, et al. Transparent ultrathin oxygen-doped silver electrodes for flexible organic solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(11): 1551-1561.
- [57] ZHAO G, WANG W, BAE T S, et al. Stable ultrathin partially oxidized copper film electrode for highly efficient flexible solar cells [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8830.
- [58] YUN J, WANG W, BAE T S, et al. Preparation of flexible organic solar cells with highly conductive and transparent metal-oxide multilayer electrodes based on silver oxide [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(20): 9933-9941.
- [59] RIVEIRO J M, NORMILE P S, ANDRÉS J P, et al. Oxygen-assisted control of surface morphology in nonepitaxial sputter growth of Ag [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(20): 201902.
- [60] ZHAO G, JEONG E, LEE S G, et al. Insights into effects of O-incorporated Ag nanoparticles as wetting seeds toward improving Ag wetting on oxides [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 562: 150135.
- [61] ZHAO G, SHEN W, JEONG E, et al. Nitrogen-mediated growth of silver nanocrystals to form ultrathin, high-purity silver-film electrodes with broad band transparency for solar cells [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2018, 10(47): 40901-40910.
- [62] ZHAO G, KIM S M, LEE S G, et al. Bendable solar cells from stable, flexible, and transparent conducting electrodes fabricated using a nitrogen-doped ultrathin copper film [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(23): 4180-4191.
- [63] ZHANG C, ZHAO D, GU D, et al. An ultrathin, smooth, and low-loss Al-doped Ag film and its application as a transparent electrode in organic photovoltaics [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(32): 5696-5701.
- [64] ZHANG C, KINSEY N, CHEN L, et al. High-performance doped silver films: Overcoming fundamental material limits for nanophotonic applications [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(19): 1605177.
- [65] ZHANG C, HUANG Q, CUI Q, et al. High-performance large-scale flexible optoelectronics using ultrathin silver films with tunable properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(30): 27216-27225.
- [66] STEC H M, WILLIAMS R J, JONES T S, et al. Ultrathin transparent Au electrodes for organic photovoltaics fabricated using a mixed mono-molecular nucleation layer [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(9): 1709-1716.
- [67] BI Y, YI F, JI J, et al. Ultrathin Au electrodes based on a hybrid nucleation layer for flexible organic light-emitting devices [J]. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2018, 17(5): 1077-1081.
- [68] WEN X, YI F, JI J, et al. S-1805/Ag/Au hybrid transparent electrodes for ITO-free flexible organic photovoltaics [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2019, 35(3): 509-513.
- [69] HUANG J, LU Y, WU W, et al. Amino-functionalized sub-40 nm ultrathin Ag/ZnO transparent electrodes for flexible polymer dispersed liquid crystal devices [J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 122(19): 195302.
- [70] KANG H, JUNG S, JEONG S, et al. Polymer-metal hybrid transparent electrodes for flexible electronics [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 6503-6510.
- [71] QIN Y, WANG Y, WANG X, et al. High-performance ultrathin Ag electrodes by chemical bond anchoring Ag atoms for stretchable organic light-emitting devices [J]. *Nano Research*, 2024, 17: 7614-7620.
- [72] SERGEANT N P, HADIPOUR A, NIESEN B, et al. Design of transparent anodes for resonant cavity enhanced light harvesting in organic solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(6): 728-732.
- [73] LEMASTERS R, ZHANG C, MANJARE M, et al. Ultrathin wetting layer-free plasmonic gold films [J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(11): 2600-2606.
- [74] MA D, JI M, YI H, et al. Pushing the thinness limit of silver films for flexible optoelectronic devices via ion-beam thinning-back process [J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 2248.

- [75] CHOI S, ZHAO Z, ZUO J, et al. Structural color printing via polymer-assisted photochemical deposition [J]. *Light: Science & Applications*, 2022, 11(1): 84-96.
- [76] NUR-E-ALAM M, VASILIEV M, ALAMEH K. Dielectric/metal/dielectric (DMD) multilayers: Growth and stability of ultra-thin metal layers for transparent heat regulation (THR) [M]. Amsterdam: Elsevier, 2020.
- [77] JI C, LIU D, ZHANG C, et al. Ultrathin-metal-film-based transparent electrodes with relative transmittance surpassing 100% [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 3367.
- [78] LEE I, KIM S, PARK J Y, et al. Symmetrical emission transparent organic light-emitting diodes with ultrathin Ag electrodes [J]. *IEEE Photonics Journal*, 2018, 10(3): 7000210.
- [79] BI Y G, FENG J, JI J H, et al. Ultrathin and ultrasmooth Au films as transparent electrodes in ITO-free organic light-emitting devices [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(19): 10010-10015.
- [80] YIN D, CHEN Z Y, JIANG N R, et al. Highly transparent and flexible fabric-based organic light emitting devices for unnoticeable wearable displays [J]. *Organic Electronics*, 2020, 76: 105494.
- [81] LI Y F, LIU X, FENG J, et al. Highly transparent and conductive metal oxide/metal/polymer composite electrodes for high-efficiency flexible organic light-emitting devices [J]. *Nanophotonics*, 2020, 9(11): 3567-3573.
- [82] LENK S, SCHWAB T, SCHUBERT S, et al. White organic light-emitting diodes with 4 nm metal electrode [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(16): 163302.
- [83] ZHENG M, YANG Y, ZHU D, et al. Enhancing plasmonic spectral tunability with anomalous material dispersion [J]. *Nano Letters*, 2021, 21(1): 91-98.
- [84] SEO M, LEE H, KIM H, et al. Structural color printing with a dielectric layer coated on a nanotextured metal substrate: Simulation and experiment [J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(10): 4090-4098.
- [85] LEE K T, LEE J Y, SEO S, et al. Microcavity-integrated colored semitransparent hybrid photovoltaics with improved efficiency and color purity [J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2015, 5(6): 1654-1658.
- [86] LI X, XIA R, YAN K, et al. Semitransparent organic solar cells with vivid colors [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(10): 3115-3123.
- [87] HU Y, LUO X, CHEN Y, et al. 3D-Integrated metasurfaces for full-colour holography [J]. *Light: Science & Applications*, 2019, 8(1): 86.
- [88] GUO J, HUARD C M, YANG Y, et al. ITO-Free, compact, color liquid crystal devices using integrated structural color filters and graphene electrodes [J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(5): 435-441.
- [89] YANG Z, ZHOU Y, CHEN Y, et al. Reflective color filters and monolithic color printing based on asymmetric fabry-perot cavities using nickel as a broadband absorber [J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(8): 1196-1202.
- [90] YANG Z, CHEN Y, ZHOU Y, et al. Microscopic interference full-color printing using grayscale-patterned fabry-perot resonance cavities [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(10).
- [91] DAQIQEH REZAEI S, HO J, NADERI A, et al. Tunable, cost-effective, and scalable structural colors for sensing and consumer products [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(20): 1900735.
- [92] KATS M A, BLANCHARD R, GENEVE P, et al. Nanometre optical coatings based on strong interference effects in highly absorbing media [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(1): 20-24.
- [93] 陈皓, 刘东. 超构平面的色散关系研究 [J]. *工程热物理学报*, 2021, 42(3): 694-699.
- [94] PARK J, KANG J H, VASUDEV A P, et al. Omnidirectional near-unity absorption in an ultrathin planar semiconductor layer on a metal substrate [J]. *ACS Photonics*, 2014, 1(9): 812-821.
- [95] LIU D, WANG L, CUI Q, et al. Planar metasurfaces enable high-efficiency colored perovskite solar cells [J]. *Advanced Science*, 2018, 5(10): 1800836.
- [96] PALM K J, MURRAY J B, NARAYAN T C, et al. Dynamic optical properties of metal hydrides [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(11): 4677-4686.
- [97] RAKIC A D, DJURISIC A B, ELAZAR J M, et al. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices [J]. *Applied Optics*, 1998, 37(22): 5271-5283.
- [98] SYTCHKOVA A, BELOSLUDTSEV A, VOLOSEVIČIENĖ L, et al. Optical, structural and electrical properties of sputtered ultrathin chromium films [J]. *Optical Materials*, 2021, 121: 111530.
- [99] ASPNES D E, STUDNA A A. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV [J]. *Physical Review B*, 1983, 27(2): 985-1009.
- [100] JELLISON G E. Optical functions of GaAs, GaP, and Ge determined by two-channel polarization modulation ellipsometry [J]. *Optical Materials*, 1992, 1(3): 151-160.
- [101] CIESIELSKI A, SKOWRONSKI L, PACUSKI W, et al. Permittivity of Ge, Te and Se thin films in the 200–1500 nm spectral range. Predicting the segregation effects in silver [J]. *Materials Science in*

- Semiconductor Processing, 2018, 81: 64-67
- [102] LIU D, CHEN H. Atomically thin planar metasurfaces [J]. *Journal of Photonics for Energy*, 2019, 9(3): 032716.
- [103] WEN L, CHEN Q. Ultrathin continuous lossy metal film for broadband light absorption and hot electron collection [J]. *Journal of Photonics for Energy*, 2016, 6(4): 42503.
- [104] LIU D, YU H, YANG Z, et al. Ultrathin planar broadband absorber through effective medium design [J]. *Nano Research*, 2016, 9(8): 2354-2363.
- [105] LIU D, WANG L. Designing planar, ultra-thin, broad-band and material-versatile solar absorbers via bound-electron and exciton absorption [J]. *Arxiv E-prints*, 2017, Arxiv:1710.06550.
- [106] JUNG Y S, JEONG D H, KANG S B, et al. Wearable solar thermoelectric generator driven by unprecedentedly high temperature difference [J]. *Nano Energy*, 2017, 40: 663-672.
- [107] RUÍZ-ROBLES M A, ABUNDIZ-CISNEROS N, BENDER-PÉREZ C E, et al. New ultrathin film heterostructure for low-E application by sputtering technique: A theoretical and experimental study [J]. *Materials Research Express*, 2018, 5(3): 36420.
- [108] 胡戈陶. TaAlN/Ag/TaAlN 低辐射薄膜的制备及性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [109] FERRARA M, CASTALDO A, ESPOSITO S, et al. AlN-Ag based low-emission sputtered coatings for high visible transmittance window [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 295: 2-7.
- [110] FRANK-KAMENETSKII D A. Polarization of a plasma [M]. London: Macmillan Education, 1972.
- [111] QIAN H, XIAO Y, LIU Z. Giant kerr response of ultrathin gold films from quantum size effect [J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 13153.
- [112] MANIYARA R A, RODRIGO D, YU R, et al. Tunable plasmons in ultrathin metal films [J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(5): 328-333.
- [113] MANJAVACAS A, GARCIA DE ABAJO F J. Tunable plasmons in atomically thin gold nanodisks [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 3548.
- [114] ABD EL-FATTAH Z M, MKHITARYAN V, BREDE J, et al. Plasmonics in atomically thin crystalline silver films [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(7): 7771-7779.
- [115] ZENG P, LIU Q, ZHENG M, et al. Ion-beam-etching based lift-off for reliable patterning of dense and inverse metallic nanostructures towards 10-nm scale [J]. *Microelectronic Engineering*, 2020, 232: 111406.
- [116] SHI H, ZHU X, ZHANG S, et al. Plasmonic metal nanostructures with extremely small features: New effects, fabrication and applications [J]. *Nanoscale Advances*, 2021, 3(15): 4349-4369.
- [117] CHEN Y, SHU Z, ZHANG S, et al. Sub-10 nm fabrication: Methods and applications [J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2021, 3(3): 32002.
- [118] 曾沛, 舒志文, 陈艺勤, 等. 宽束离子束刻蚀快速加工金属纳米间隙结构 [J]. *光学精密工程*, 2023, 31(1): 109-118.
- [119] ZENG P, ZHOU Y, SHU Z, et al. Suspended 3D metallic dimers with sub-10 nm gap for high-sensitive SERS detection [J]. *Nanotechnology*, 2022, 34(9): 1-8.
- [120] ROSE A, HOANG T B, MCGUIRE F, et al. Control of radiative processes using tunable plasmonic nanopatch antennas [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4797-4802.
- [121] SAITO K, TATSUMA T. A transparent projection screen based on plasmonic Ag nanocubes [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(48): 20365-20368.
- [122] BAUMBERG J J, AIZPURUA J, MIKKELSEN M H, et al. Extreme nanophotonics from ultrathin metallic gaps [J]. *Nature Materials*, 2019, 18(7): 668-678.
- [123] WU Z, ZHENG Y. Radiative enhancement of plasmonic nanopatch antennas [J]. *Plasmonics*, 2015, 11(1): 213-222.
- [124] GIANNINI V, FERNÁNDEZ-DOMÍNGUEZ A I, HECK S C, et al. Plasmonic nanoantennas: fundamentals and their use in controlling the radiative properties of nanoemitters [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(6): 3888-3912.
- [125] YANG Y, ZHEN B, HSU C W, et al. Optically thin metallic films for high-radiative-efficiency plasmonics [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(7): 4110-4117.
- [126] BALTAR H T M, DROZDOWICZ-TOMSIA K, GOLDYS E M. Propagating surface plasmons and dispersion relations for nanoscale multilayer metallic-dielectric films [M]. Rijeka: Intech Open, 2012.
- [127] DIONNE J A, SWEATLOCK L A, ATWATER H A, et al. Planar metal plasmon waveguides: Frequency-dependent dispersion, propagation, localization, and loss beyond the free electron model [J]. *Physical Review B*, 2005, 72(7): 75405.
- [128] ZHANG J, ZHANG L, XU W. Surface plasmon polaritons: Physics and applications [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, 45(11): 113001.
- [129] BERINI P. Long-range surface plasmon polaritons [J]. *Advances in Optics and Photonics*, 2009, 1(3): 484-588.
- [130] JIANG J, CALLENDER C L, JACOB S, et al. Long-range surface plasmon polariton waveguides

- embedded in fluorinated polymer [J]. Applied Optics, 2008, 47(21): 3892-3900.
- [131] NIKOLAISEN T, LEOSSEN K, SALAKHUTDINOV I, et al. Polymer-based surface-plasmon-polariton stripe waveguides at telecommunication wavelengths [J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(5): 668-670.

A Review on Sub-10 nm Ultrathin Metal Films

CHEN Hao¹, ZHENG Mengjie^{1*}, ZHU Xupeng², ZHANG Shi³, MA Dongxu⁴,
PAN Meiyang¹, FU Yifei¹, CHEN Yiqin⁵, DUAN Huigao^{5,6}

(1. Jihua Laboratory, Foshan 528000, China; 2. Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048, China; 3. Tan Kah Kee Innovation Laboratory, Xiamen 361104, China; 4. School of Integrated Circuits, Peking University, Beijing 100091, China; 5. National Engineering Research Centre for High Efficiency Grinding, College of Mechanical and Vehicle Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 6. Greater Bay Area Institute for Innovation, Hunan University, Guangzhou 511340, China)

Abstract: Due to their advantages of high light transmittance, low resistance, high mechanical flexibility and low cost, ultrathin metal films with a thickness of sub-10 nm has been seen as ideal optoelectronic materials. Compared with metal films of conventional thickness, sub-10 nm ultrathin metal films have better optoelectronic properties and wider application possibilities, and are widely used in solar cells, flat panel displays, color decoration, wearable electronic devices, smart windows, and other fields. The preparation quality of sub-10 nm ultrathin metal films directly determines their optoelectronic features. Due to the poor wettability, it is difficult for metal to form a continuous, long range and uniform film by direct deposition at an extreme thickness of sub-10 nm. The resultant defects will inevitably lead to problems such as increased resistance and unstable optical properties, affecting the performance of optoelectronic devices. Therefore, fabricating high-purity, high-quality sub-10 nm thick ultrathin metal films and carrying out their application has become the research hotspot. Based on recent publications, this review systematically summarizes the recent progress in sub-10 nm thick ultrathin metal films. This review first describes the optoelectronic and mechanical properties of sub-10 nm metal films. Then the growth mechanism and high-quality material preparation methods of ultrathin metal films including introducing a seed layer, doping co-sputtering, surface modification, cryogenic deposition, ion-beam polishing and the polymer-assisted photochemical deposition are reviewed. Furthermore, from the perspective of applications, this review summarizes the design approaches and applications forms of sub-10 nm thick metal films in applications of transparent conductors, structural color filters, solar absorber, Low-E coatings and plasmas devices. Finally, the development trend and applications of sub-10 nm thick ultrathin metal films are prospected.

Keywords: sub-10 nm; ultrathin metal films; thin film growth; optoelectronic devices; flexible transparent electrodes; structural colors; surface plasmons; solar energy absorption

(学术编辑:常成)