

은 나노선 펨토초 레이저 조사에 의해 유도되는 전자기장 및 온도장 수치 해석

하정홍, 김동식[✉]

포항공과대학교 기계공학과

Numerical Analysis of Electromagnetic and Temperature Fields Induced by Femtosecond Laser Irradiation of Silver Nanowires

Jeonghong Ha, Dongsik Kim[✉]

Department of Mechanical Engineering, Pohang University of Science and Technology (POSTECH)

Abstract

This work performed numerical analysis of electromagnetic field and thermal phenomena occurring in femtosecond laser irradiation of silver nanowires. The local electric field enhancement was computed to calculate the optical energy dissipation as a Joule heating source and the thermal transport was analysed based on the two-temperature model (TTM). Electron temperature increased up to 1000K after 50fs and its spatial distribution became homogeneous after 80fs at the fluence of 100mJ/cm². The result of this work is expected to contribute to revealing the photothermal effects on silver nanowires induced by femtosecond laser irradiation. Although the highest increase of lattice temperature was substantially below the melting point of silver, the experimental results showed resolidification and fragmentation of the silver nanowire into nanoparticles, which cannot be explained by the photothermal mechanism. Further studies are thus needed to clarify the physical mechanisms.

Keywords: silver nanowire(은 나노선), femtosecond laser(펨토초 레이저), surface plasmon polariton(표면 플라즈몬 폴라리톤), near-field enhancement(근접장 강화), two-temperature model(2온도 모델)

1. 서론

은 나노선(silver nanowire)은 높은 전도성, 투명도, 유연성으로 인해 유기태양전지, 투명유연디스플레이, 터치패널에 사용되는 투명전도성 필름의 재료로서 현재 널리 사용되는 indium tin oxide(ITO)의 대체재로 각광받고 있다.¹ ITO는 높은 가격과 인듐의 고갈, 잘 부러지는 특성으로 인한 유연전극에 적용하기 힘들다는 단점이 있다. 또한 통상적인 ITO 증착 공정은 높은 온도를 요구하기 때문에 열에 약한 유연기판의 응용에 힘들다.^{2,4}

수많은 은 나노선의 네트워크로 이루어진 은 나노선 필름의 전도도는 은 나노선 사이의 접촉 저항이 지배적인 영향을 미친다. 따라서 은 나노선 간의 접촉 저항을 줄이기 위해 고온 처리(thermal

annealing)⁵, 기계적 가압(mechanical pressing)⁶, 줄 가열(Joule heating)⁷, 전기방사(electrospinning)⁸, plasmonic optical welding⁹ 등의 연구들이 진행되었다. 특히 plasmonic optical welding의 경우에는 나노선과 나노선 사이의 나노미터 간격 안에 전기장이 집중됨에 따라 나노선 간의 접점에 국부적인 가열이 가능하다는 장점이 있다.

펨토초 레이저를 이용하면 짧은 열침투 깊이로 인해 열적 영향을 최소화할 수 있을 뿐만 아니라, 열적 영향을 기반으로 하는 통상적인 방법들과는 달리 비열적으로 구조를 변형시킬 수 있다.¹⁰ 선행 연구에서 펨토초 레이저의 비열적 효과를 통해 나노입자 형태의 변화 없이 입자 간의 접합을 생성할 수 있음이 밝혀진 바 있다.¹¹ 펨토초 레이저에 의한 나노선 간의 접합에 대한 연구는 아직 보고된 바가 없을 뿐더러, 이를 발전시키기 위해서는 펨토초 레이저에 의한 전자기장 및 온도장 분포에 대한 이론적인 해석이 필수적이다.

투고일 : 2015년 3월 6일 심사완료일 : 2015년 3월 21일

계재승인일 : 2015년 3월 25일

교신저자 : 김동식 ✉ dskim87@postech.ac.kr

본 연구에서는 수치해석을 통해 펄스 레이저 펄스가 은 나노선에 조사될 때 발생하는 전자기적·열적 특성을 해석하고자 한다. 나노선과 나노선 사이에서 강화된 전자기장은 2차원 맥스웰 방정식 수치해석을 통해 계산하였고, 전기장 에너지를 2온도모델(two-temperature model)의 줄(Joule) 열원으로 적용시켜 온도장을 해석하였다.

2. 수치적 모델

본 연구에서는 Fig. 1과 같이 2차원 유한요소법(FEM)을 이용하여 전기장 분포 및 열 전달 해석을 진행하였다. 금속 나노구조에 레이저가 입사하면, 자유전자와 광자가 결합된 집단진동(collective wave)이 생성되게 되는데 이를 표면 플라즈몬 폴라리톤(surface plasmon polariton; SPP)이라 한다. 첫 번째로, 집속된 레이저에 의해 생성된 전자기장을 hot electron을 생성시키는 줄 열원으로 고려하였다.¹² 두 번째로, 생성된 hot electron이 확산되고 전자-포논 열교환(electron-phonon coupling)을 하면서 전자의 에너지가 격자의 에너지로 완화되게 된다. 이를 2온도 모델을 이용하여 구현하였다.

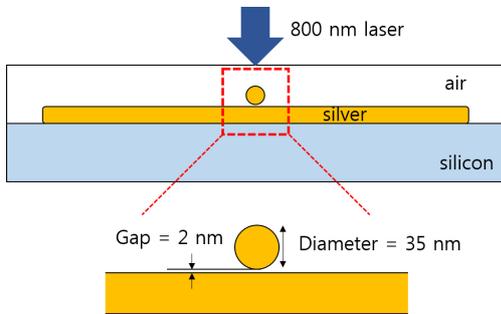


Fig. 1 Schematic geometry of FEM simulation on optothermal response of silver nanowires.

수치해석에서 사용된 레이저 조건은 Table 1과 같다.

Table 1 Laser parameters used for the simulation

Wavelength	800nm
Full width half maximum	50fs
Fluence (F)	100mJ/cm2
Polarization	\vec{E} parallel to the bottom wire

2.1 전기장 분포 계산

본 연구에서 전기장 분포를 모델링하기 위해 사용된 time-harmonic Maxwell equation은 다음과 같다.

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) - n_c^2 k_0^2 \vec{E} = 0 \quad (1)$$

위의 방정식에 사용된 복소 굴절률(n_c)은 다음과 같다.

$$n_c^2 = \mu_r \left(\epsilon_r - \frac{i\sigma}{\omega \epsilon_0} \right), \text{ and } n_c = n - ik_i \quad (2)$$

\vec{E} 는 전기장, k_0 는 vacuum wave vector magnitude, μ_r 는 비투자율(relative permeability), ϵ_r 는 비유전율(relative permittivity), ϵ_0 는 진공 유전율, σ 는 전기 전도도, ω 는 각주파수를 나타낸다. 본 연구에서는 복소 굴절률 $n_c = n - ik_i = 0.144 - 5.29i$ 를 이용하였다.¹³ 위에서 구한 \vec{E} 가 소실됨에 따라 발생하는 줄 열원 항을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$S = \langle \vec{J} \cdot \vec{E} \rangle$$

$\vec{J} = \sigma \vec{E}$ 이므로 $S = \sigma |\vec{E}|^2$ 으로 나타낼 수 있다.

2.2 온도 분포 계산

전자 온도와 격자 온도를 2온도 모델 이용해 시간에 따른 온도 분포를 계산하였다. 사용된 2온도 모델은 다음과 같다.

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla \cdot (k_e \nabla T_e) - G(T_e - T_l) + S \quad (3)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \nabla \cdot (k_l \nabla T_l) - G(T_e - T_l) \quad (4)$$

T_e 와 T_l 은 각각 전자 온도와 격자 온도를, C_e 와 C_l 는 각각 전자와 격자의 용적 열용량(volumetric heat capacity)를, k_e 와 k_l 은 각각 전자와 격자의 열전도도를, G 는 전자-포논 결합 상수(electron-phonon coupling factor)를 나타낸다.

$C_e = A_e T_e$, $k_e = k_0 T_e / T_l$ 의 관계식을 이용하였으며, A_e 는 전자의 용적 비열(volumetric specific heat),

k_0 는 전자-포논 평형 상태에서의 열전도도를 나타낸다. 사용된 물성치는 Table 2와 같다.

Table 2 Physical properties of electron and lattice of silver

A_e (J/m^3K^2) 14	63.3
G (W/m^3K) 14	0.2×10^{17}
C_l (J/m^3K) 15	2.44×10^6
k_0 (W/mK) 15	429

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 계산된 전기장 분포를 2차원 평면에 나타낸 것이다. 나노선 간극에서 전기장이 크게 강화되는 것을 확인할 수 있다. 강화된 전기장의 최대 크기는 입사된 레이저에 의한 전기장의 1.24 배로 나타났다.

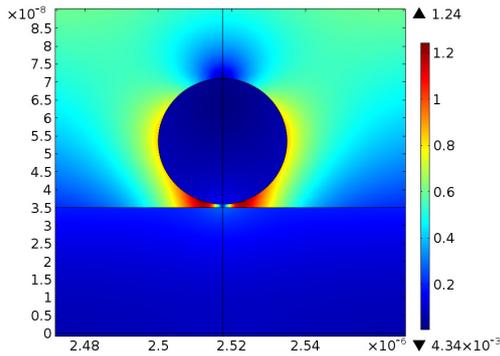


Fig. 2 Distribution of electric field norm near junction of silver nanowires.

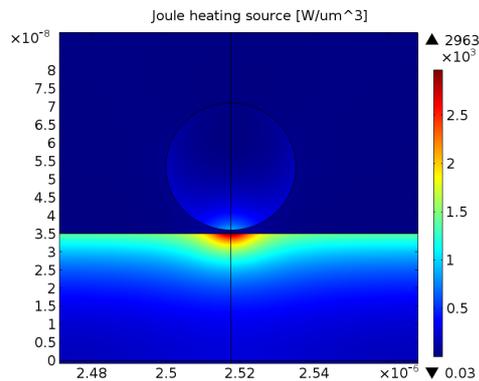


Fig. 3 Distribution of Joule heating source (S) near junction of silver nanowires.

Fig. 3은 줄 열원 항 S 를 나타낸 그림이다. 열 발생은 아래쪽 나노선에서 보다 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었고 최대값은 $2963W/\mu m^3$ 으로

나타났다.

Fig. 4는 열 발생이 가장 큰 지점 ($y = 35nm$)에서의 전자 온도와 격자온도를 시간에 따라 나타낸 그래프이다. 100fs 이하의 짧은 시간 동안 전자 온도 (파란색)는 상온(300K)에서 1000K 까지 급속도로 증가하게 되고, 전자-격자 결합이 일어나면서 전자 온도는 서서히 감소하고 격자 온도(녹색)는 서서히 증가하게 된다. 10ps 가량에서 전자 온도와 격자 온도는 평형을 이루게 된다. 입사된 레이저의 fluence(F)가 $100mJ/cm^2$ 일 때, 평형 온도는 약 310K가 됨을 알 수 있었다.

수치해석의 타당성을 검증하기 위해 아래 나노구조 에너지 평형식을 이용하여 온도를 예측했다.¹¹

$$E = 0.25\pi F Q_{abs} X^2 = 0.17\pi \rho C \Delta T X^3 \quad (5)$$

위에서 Q_{abs} 는 Rayleigh approximation을 이용해 얻어진 다음과 같은 식을 이용하여 구할 수 있다.¹⁶

$$Q_{abs} = -\left(\frac{4\pi X}{\lambda}\right) I_m \left[\frac{(n_c^2 - 1)}{(n_c^2 + 2)} \right] \quad (6)$$

Q_{abs} 는 particle absorption efficiency, X 는 나노입자의 등가 직경, ρ 는 밀도, C 는 열용량을 나타낸다. 계산을 위해 복소 굴절률 $n_c = n - ik_i = 0.144 - 5.29i$, $X = 35nm$ 가 사용되었다. 입사되는 레이저 fluence가 $100mJ/cm^2$ 일 때, $\Delta T = 40K$ 을 얻었다. 위의 식에서 등가 직경을 나노선의 직경으로 계산하였으나 실제로는 나노선의 길이까지 고려하여야 하므로 ΔT 값이 더 낮을 것으로 예상할 수 있다. 이는 수치해석 결과가 타당함을 보여준다.

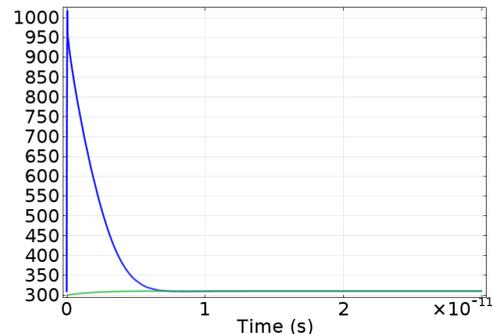


Fig. 4 Electron temperature (blue) and lattice temperature (green) depending on time.

Fig. 5는 아래쪽 나노선을 가로지르는 방향으로의 전자 온도의 분포를 나타낸다. Fig. 5에서 확인한 것처럼 전자의 온도는 50fs에서 1000K 이상의 높은 온도를 가지며, 열 발생 세기가 가장 강한 지점과 50fs후의 전자 온도가 가장 높은 지점이 일치함을 알 수 있다. 60fs이하에서는 위치에 따라 전자온도의 구배가 존재하였지만, 80fs이후에는 확산에 의해 전자의 온도가 모든 지점에서 일정한 분포를 가지는 것을 확인할 수 있다. 80fs는 격자 온도가 상승하기에 매우 불충분한 시간이므로, 일정한 분포를 이루는 전자온도에 의해 격자 온도 또한 일정한 분포를 가지게 됨을 예상할 수 있다.

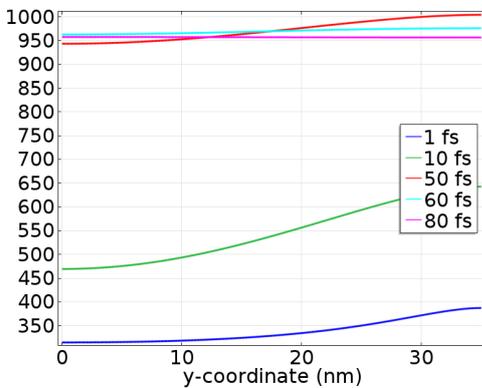


Fig. 5 Distribution of electron temperature across the bottom silver nanowire.

Fig. 6은 시간에 따른 격자 온도의 분포를 나타내며, 나노선의 횡단면에 따라 격자 온도의 분포는 일정함을 확인할 수 있었다. 본 연구진은 나노초 레이저 혹은 연속파 레이저와는 달리 펄초 레이저 조사가 은 나노선의 횡단면에 따라 다른 온도 구배를 가지게 할 수 있을 것으로 예상하였으나, 은의 열 확산도가 높고, 나노선의 직경이 35nm에 불과하기 때문에 격자 온도의 구배가 거의 존재하지 않았다. 선행연구에서, 금속의 경우 전자의 확산 길이가 100nm 이상을 가진다는 것이 알려져 있다.^{17,18}

수치 해석 결과와의 비교를 위하여 Fig. 2와 같이 펄초 레이저를 실리콘 기판위에 임의로 배열된 은 나노선에 집속시켰다. 1wt% 나노선 분산액을 실리콘 웨이퍼에 도포하고 스피ن 코팅을 이용하여 은 나노선 층을 생성하였다. 만들어진 나노선 시편을 전동 스테이지에 놓고 반파장판과 편광판을 이용하여 레이저 에너지를 조절하고, 초점길이 15cm의 볼록 렌즈를 이용하여 펄초 레이저를

집속시켰다. 실험적으로 나노선의 온도 분포를 구하는 것은 어려우므로 주사전자현미경을 통해 형상 변화를 관찰하였다.

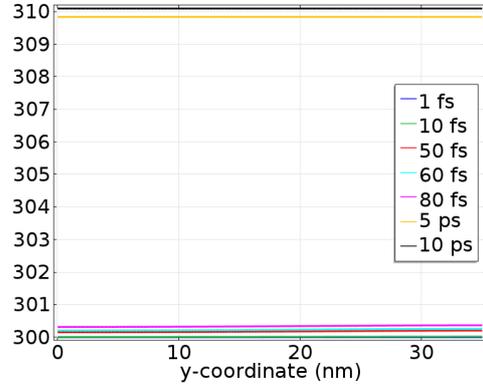


Fig. 6 Distribution of lattice temperature across the bottom silver nanowire.

Fig. 7은 $F=100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 펄초 레이저를 5초간 조사한 은 나노선의 주사전자현미경 사진이다. 나노선이 서로 교차하는 지점에서 나노선들이 녹아 재응고(resolidification)가 일어난 것을 확인할 수 있었다. 또한 재응고가 일어난 주위에 아주 작은 (< 10 nm)의 나노입자가 형성되어 있음을 볼 수 있다. 이는 레이저 조사에 의해 은 나노선이 잘게 부서진 것으로 예상된다. 수치해석을 통해서 격자온도의 상승이 약 10K에 불과하였기 때문에 이러한 재응고와 나노입자의 형성을 설명할 수 없다. 선행연구에서 펄초 레이저를 이용한 은나노입자의 재응고 현상과 나노입자의 형성이 광열적 효과가 아닌 쿨롱 폭발에 의한 전자의 방출에 의한 결과로 주장하고 있다.¹¹ 따라서, 본 연구에서 다른 광열적 효과가 아닌 비열적 효과가 큰 작용을 하였을 것으로 예상되며 이에 대한 추가 분석 및 실험을 진행할 계획이다.

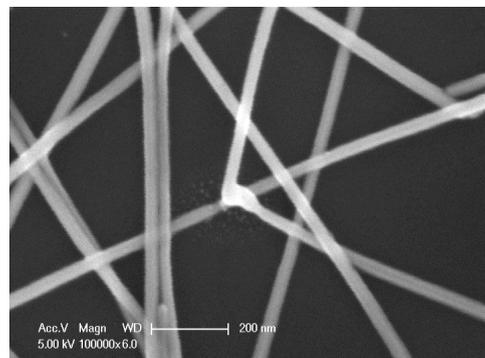


Fig. 7 SEM image of silver nanowire after laser irradiation at a $F=100\text{mJ}/\text{cm}^2$ and pulse number of 5000.

4. 결론

수치해석을 통해 은 나노선 사이에서 발생하는 표면 플라즈몬 폴라리톤에 의해 강화된 전기장을 구하고, 이에 의한 에너지 손실을 줄 열원으로 하는 2온도 모델에 적용하여, 나노선 내부의 전자온도와 격자온도의 분포를 분석하였다.

- 1) 입사되는 레이저의 전기장 크기에 비해 1.2 배 이상 큰 전기장이 나노선 사이의 틈에 형성되었다. 이에 의한 열발생은 아래쪽 나노선의 접점부에서 최대값을 가졌다.
- 2) 입사되는 레이저의 fluence가 100mJ/cm² 일 때, 나노선의 횡단면을 따라 격자 온도의 분포는 일정하였고, 격자 온도는 10K가량 상승하였다.
- 3) 동일 조건에서 실험을 진행하였을 때, 나노선 사이에서 재응고가 일어났으며, 점점 부근에 10nm이하의 작은 나노입자들이 생성되었다. 격자 온도의 상승이 10K에 불과하므로 위 현상들은 광열효과에 의한 메커니즘으로는 설명되기 어려우며, 보다 엄밀한 분석이 요구된다.

본 연구에서 은 나노선의 펨토초 레이저 조사에 의한 전기장 강화와 이에 의한 열전달현상에 대한 다중물리현상을 수치해석프로그램을 이용하여 구현하였다. 본 연구는 펨토초 레이저를 이용한 나노선 접합공정을 개발하는 데 기여할 것으로 예상된다.

Acknowledgements

This work was supported by the NRF Basic Research Programs (2010-0017848, 2014R1A2A1A11049453) and the Korean Ministry of Trade, Industry and Energy within the project (10048726).

References

- 1) S. De, T.M. Higgins, P.E. Lyons, E.M. Doherty, P.N. Nirmalraj, W.J. Blau, J.J. Boland, and J.N. Coleman, "Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: extremely high DC to optical conductivity ratios," *ACS Nano*, 3(7), 1767-1774. (2009)
- 2) D.S. Hecht, L. Hu, and G. Irvin, "Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures," *Adv. Mater.* 23 (2011)
- 3) D.S. Hecht, and R.B. Kaner, "Solution-processed transparent electrodes," *MRS Bull.* 36 (2011)
- 4) K. Ellmer, "Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes," *Nat. Photon.* 6 (2012)
- 5) J.Y. Lee, S.T. Connor and Y. Cui, "Solution-processed metal nanowire mesh transparent electrodes," *Nano Lett.* 8 (2008)
- 6) T. Tokuno, M. Nogi, M. Karakawa, J. Jiu, T. T. Nge, Y. Aso, and K. Sugauma, "Fabrication of silver nanowire transparent electrodes at room temperature," *Nano Res.* 4 (2011)
- 7) T.B. Song, Y. Chen, C.H. Chung, Y. Yang, B. Bob, H.S. Duan, G. Li, K. Tu, Y. Huang, and Y. Yang, "Nanoscale Joule heating and electromigration enhanced ripening of silver nanowire contacts," *ACS Nano* 8 (2014)
- 8) H. Wu, L. Hu, M.W. Rowell, D. Kong, J. J. Cha, J.R. McDonough, J. Zhu, Y. Yang, M.D. McGehee, and Y. Cui, "Electrospun metal nanofiber webs as high-performance transparent electrode," *Nano Lett.* 10 (2010)
- 9) E.C. Garnett, W. Cai, J.J. Cha, F. Mahmood, S.T. Connor, M.G. Christoforo, Y. Cui, M.D. McGehee, and M.L. Brongersma, "Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions," *Nat. Mater.* 11 (2012)
- 10) L.O. Herrmann, V.K. Valev, C. Tserkezis, J.S. Barnard, S. Kasera, O.A. Scherman, J. Aizpurua, and J.J. Baumberg, "Threading plasmonic nanoparticle strings with light," *Nat. Comm.* 5 (2014)
- 11) H. Huang, L. Liu, P. Peng, A. Hu, W.W. Duley, Y. Zhou, "Controlled joining of Ag nanoparticles with femtosecond laser irradiation," *J. Appl. Phys.* 112 (2012)
- 12) Z. Du, C. Chen, L. Traverso, X. Xu, and L. Pan, "Optothermal response of plasmonic nanofocusing lens under picosecond laser irradiation," *Proc. of SPIE* 8967 (2014)

- 13) E.D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids (Academic, 1985), Vol. 1, p. 50.
- 14) Z. Lin, L.V. Zhigilei, and V. Celli, "Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium," Phys. Rev. B 77 (2008)
- 15) David R. Lide (ed), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition. (CRC Press. Boca Raton, Florida, 2003)
- 16) W.W. Duley, UV Lasers: Effects and Applications in Materials Science (Cambridge University Press, New York, 1996), p. 67.
- 17) S.D. Brorson, J.G. Fujimoto, and E.P. Ippen, "Femtosecond electronic heat-transport dynamics in thin gold films," Phys. Rev. Lett. 59 (1987)
- 18) T. Juhasz, H. E. Elsayed-Ali, G.O. Smith, C. Suárez, and W. E. Bron, "Direct measurements of the transport of nonequilibrium electrons in gold films with different crystal structures," Phys. Rev. B 48 (1993)