

脉冲激光沉积高性能薄膜制备及其应用研究进展

邓钟炆, 贾强, 冯斌, 刘磊*

清华大学机械工程系, 摩擦学国家重点实验室, 北京 100084

摘要 随着脉冲激光器的飞速发展和成本下降, 利用脉冲激光沉积制备高性能薄膜逐渐成为近年来一个研究热点, 被广泛应用于多个领域。本文首先概述了脉冲激光沉积的基本原理和特点; 然后从材料体系的角度系统地综述了近年来脉冲激光沉积高性能薄膜的研究现状, 详细地介绍了脉冲激光沉积制备的金属薄膜、合金薄膜、碳薄膜、化合物薄膜以及复合薄膜的工艺、结构、形貌和性能特点, 继而对薄膜沉积技术在光电、新能源、生物、超导、电子封装等重点和新兴领域的应用现状进行介绍; 最后对脉冲激光技术制备高性能薄膜进行了总结和展望。

关键词 激光技术; 脉冲激光沉积; 功能薄膜

中图分类号 O436

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.0802010

1 引言

近年来, 由于脉冲激光技术的发展日趋成熟, 脉冲激光沉积 (PLD) 在薄膜制备领域的应用已经成为研究的热点。由于脉冲激光具有高能量峰值以及短脉宽, 烧蚀靶材时会溅射出大量复杂的微纳粒子形成等离子体, 等离子体在真空或背景气体中经过定向膨胀后到达基底, 在基底上形成产物, 因此利用 PLD 技术可以在基底上沉积特定成分和微纳结构的薄膜。PLD 技术随着激光技术的进步和激光沉积机理研究的深入而不断发展。自 1965 年 Smith 等^[1]第一次利用红宝石激光器沉积半导体和介电薄膜, 人们开始了对 PLD 技术应用的探索。直到 1987 年贝尔实验室用 PLD 技术制备具有高温超导特性的 Y-Ba-Cu-O 薄膜^[2-3], PLD 技术才开始受到重视并蓬勃发展起来。目前, PLD 技术已经成为最好的薄膜制备技术之一^[4]。

利用 PLD 技术制备薄膜具有非常好的可控性和可设计性。利用 PLD 的保组分性^[5-6], 通过设计和控制靶材成分可以设计薄膜的成分, 制备出成分十分复杂且精确可控的薄膜; 通过控制激光能量密度, 可以控制薄膜的颗粒尺寸; 通过控制背景气压,

可以控制薄膜的疏松度、形貌以及背景气体元素的掺杂量; 通过控制背景气体的种类, 可以控制沉积过程中等离子体与背景气体分子的反应; 通过控制基底材料的类型、晶格取向以及基底温度, 可以控制薄膜的晶体结构和晶格取向, 实现单晶^[7]、多晶^[8]、非晶^[9]等多种晶体结构薄膜的制备; 通过对沉积倾斜角度的控制, 可以控制一些纳米柱、纳米线薄膜的生长。另外, PLD 可以在室温下进行沉积^[10-11]。因此, PLD 技术在薄膜制备方面具有较大的优势。

对于 PLD 机理的研究已经相对成熟, 近 10 年来该领域最前沿的研究主要集中在薄膜材料的制备及应用上。从应用领域来看, 涵盖了光电、传感、生物、超导、新能源、摩擦学、催化、电子封装等领域; 从材料形式来看, 有零维量子点掺杂^[12-13]、一维纳米线(棒)^[14-15]、二维薄膜^[16-17]、三维厚膜^[18-19]等材料形式; 从材料种类来看, 主要涵盖了金属薄膜、合金薄膜、碳薄膜、化合物薄膜、复合材料薄膜等; 从薄膜的微纳结构来看, 有致密结构薄膜、疏松结构薄膜、复合结构薄膜等。现有研究表明利用 PLD 技术制备的薄膜材料拥有十分庞大的体系。

本文首先概述了 PLD 的基本原理和特点; 然后从材料体系的角度重点对近 10 年来 PLD 制备高性能

收稿日期: 2020-12-01; 修回日期: 2021-01-16; 录用日期: 2021-02-23

基金项目: 国家重点研发计划专项(2017YFB1104900)、国家自然科学基金(51775299, 52075287, 51520105007)

* E-mail: liulei@tsinghua.edu.cn

能薄膜材料的前沿研究进行系统综述,进而对 PLD 制备高性能薄膜材料的主要应用领域和新兴应用研究进行总结;最后指出了 PLD 技术在薄膜制备领域的优势和所面临的挑战,并对 PLD 薄膜技术的发展方向进行了展望。

2 PLD 基本原理和特点概述

目前,激光镀膜技术主要有激光辅助化学气相沉积(LCVD)技术^[20]、基质辅助脉冲激光蒸发(MAPLE)技术^[21]以及 PLD 技术。LCVD 的特点是在激光作用下基底表面的气体发生化学反应形成薄膜,相比于传统的化学气相沉积,LCVD 有着低温沉积、与基底结合力强等优势;然而受限于气体前驱物材料,目前 LCVD 制备的薄膜材料和应用相比于 PLD 较为有限。MAPLE 的基本原理是将材料在挥发性溶剂中稀释,然后将溶液冷冻并用脉冲激光照射沉积形成薄膜,MAPLE 适合于沉积聚合物、生物材料等 PLD 技术难以制备的有机高分子薄膜。

PLD 的原理与上述两种激光镀膜技术不同。图 1 为 PLD 的基本原理示意图^[4],其基本过程可以描述为:一束高能量的脉冲激光在透镜的聚焦下,通过真空腔体的入射窗聚焦到靶材表面,在焦点处激光与靶材相互作用,产生汽化、离化、相爆炸等效应,在靶材表面烧蚀产生离子、电子、原子和原子团簇等粒子,这些粒子继续与激光相互作用并在腔体中进行定向膨胀,形成局域化高温高压的椭球状等离子体羽辉($T > 10^4$ K)。在等离子体的膨胀过程中,伴随着粒子间的相互碰撞、与腔体内气体分子的碰撞等作用,这些粒子在经过一系列的作用之后到达基底表面,大量粒子在衬底上经过形核和生长,最终形成具有特定成分和结构的沉积产物^[5]。

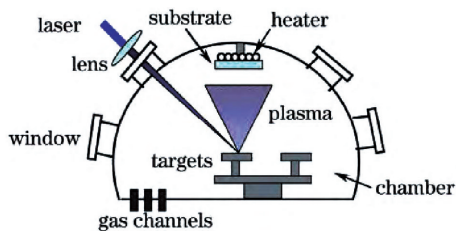


图 1 PLD 基本原理示意图^[4]

Fig. 1 Schematic of PLD fundamental^[4]

PLD 的工艺过程较为简单,而其物理过程十分复杂。PLD 的物理过程主要可分为激光与靶材的相互作用、等离子体的空间演化、被溅射物质在基底表面沉积^[5]。其中激光与靶材的相互作用涉及到各种类型的脉冲激光(不同波长、脉宽等)与各种靶材

(金属、无机非金属、复合材料等)之间的高能瞬态相互作用,涉及到的物理理论包括双温模型^[22]、热传导模型^[23]、库仑爆炸模型^[24]、相爆炸模型^[25]、热弹性模型^[26]等。等离子体的空间演化也是复杂的动力学过程^[27-28],尤其值得注意的是,在等离子体中存在一个厚度仅为几个气体分子平均自由程的区域 Knudsen 层,当激光烧蚀靶材时,从靶材表面溅射出的粒子密度可达 $10^{16} \sim 10^{27} \text{ cm}^{-3}$,如此高密度的粒子在距离靶材表面约几个气体分子平均自由程的区域内发生充分的相互碰撞,各种不同能量粒子的速度在很短的时间内发生了调整和重分布并趋于一致^[5]。Knudsen 层的存在是 PLD 具有保组分性的根本原因,使得沉积的薄膜成分能够与靶材保持一致^[5]。等离子体的物质空间分布通常是 $\cos^n \theta$ 的形式,若定义归一化的分布函数 $Z(\theta)$,则

$$Z(\theta) = \frac{(n+1)}{2\pi} \cos^n \theta, \quad (1)$$

式中: θ 为相对于法线方向的夹角; n 值和靶材的种类有关,约为 $4 \sim 11$ ^[29]。等离子体中不均匀的物质空间分布使得大面积均匀化的 PLD 成为挑战。最后,当被溅射物质到达基底表面时,由于基底性质、温度等因素的不同,其在基底上的吸附、形核和生长行为也会直接影响最终沉积层的结构和形貌^[30]。

PLD 制备高性能薄膜拥有非常多的优势,其特点总结如下:

1) PLD 制备的薄膜材料类型非常广泛。由于高能量密度的激光可以烧蚀大多数材料,包括难融材料和特殊材料,并且材料之间还可以组合成复合材料,这又大大提高了可制备材料体系的丰富度,因此脉冲激光制备的薄膜材料几乎不受材料类型的限制,拥有十分庞大的材料体系。

2) PLD 制备的薄膜结构和形貌可控。PLD 可以通过控制激光能量密度、背景气压、背景气体种类、基底材料种类、基底温度、沉积倾斜角度等参数实现对产物结构和形貌的控制,实现不同晶体结构、不同疏松度形貌、不同颗粒形状尺寸薄膜的制备,这使得薄膜性能具有非常好的可调控性。

3) 利用 PLD 的保组分性能够很容易地实现薄膜成分控制,易获得期望化学计量比的多组分薄膜,有利于制备多元复杂化合物和合金薄膜。

4) 薄膜生长所需的基底温度相对较低,且与基底结合力强。由于高能量密度的脉冲激光轰击的原子(离子)具有很高的能量,不需要很高的基底温度就可以在基底表面自由迁移^[6],因此与传统方法相

比,PLD 的薄膜生长温度明显更低,甚至可以在室温下沉积高质量的薄膜,在不耐高温的柔性基底上沉积薄膜以制备柔性器件。

5) 沉积效率高。文献^[31]中所报道的 PLD 沉积效率可达 $10 \mu\text{m}/\text{min}$ 以上。

综上所述,从 PLD 的基本原理和特点来看,其具有较为简单的工艺过程和复杂的物理过程,每个过程的改变都会对薄膜沉积产生影响,从而影响薄膜的性能,这也使得 PLD 制备薄膜工艺多变且可控性强,进而使 PLD 制备的薄膜具有丰富的材料体系,并得以广泛应用。

3 PLD 技术制备高性能薄膜研究进展

3.1 金属薄膜

金属薄膜材料是成分最简单的薄膜材料之一,制备时只须控制薄膜的颗粒尺寸、形貌、厚度等参数,并避免其被氧化,研究者们也常常利用金属来研究沉积参数对薄膜结构和形貌的影响。由于脉冲激光烧蚀靶材的过程是高能量输入的过程,在制备时靶材极易被氧化,因此制备金属薄膜材料时大多数都在高真空下或惰性气氛下进行,对于一些活泼性很弱的金属,在大气下也可以进行沉积。目前,PLD 制备的金属薄膜比较常见的是金、银、铜等活泼性较弱的金属,当然也有铌、铝、铁等活泼性较强的金属。

目前在金属薄膜材料中应用较为广泛的是银薄膜。Feng 等^[31]在氩气气氛下,通过对背景气压的

调节实现了对薄膜疏松度的控制,最终通过连续沉积致密和疏松的纳米颗粒层来构成分纯净的复合结构银纳米颗粒薄膜,其 XRD、EDS 和 XPS 的分析结果证实该复合结构银纳米颗粒薄膜中无明显氧化区域和其他杂质,如图 2(a)所示,该薄膜具有优异的压缩性和低温连接性能。Zhao 等^[19]同样利用皮秒激光通过控制沉积气压实现了对纳米银薄膜微观结构的调控,成功地在柔性基底 PDMS 上制得具有应变传感特性的纳米多孔银薄膜,如图 2(b)所示。Wang 等^[32]制备了具有“骨架-填料”纳米结构的银微纳复合颗粒薄膜,并阐述了“骨架”和“填料”粒子在沉积过程中基于熔化和蒸发的不同产生机制,这种“框架-填料”的纳米结构有着低温烧结、高温服役的特性。Budner 等^[33]利用 PLD 技术在高真空条件下在硅基片上成功制备了取向为 $\langle 100 \rangle$ 、尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 的纳米岛状银薄膜,并通过控制基底的温度以及脉冲数来控制纳米岛的形状和尺寸,如图 2(c)所示,该薄膜具有明显的表面增强拉曼散射(SERS)性能。Nikov 等^[34]利用纳秒激光在玻璃基底上沉积特定结构的银薄膜,并利用纳秒激光辐照退火的方式在水、空气和真空中对银薄膜进行改性,使其分解出纳米颗粒,最终获得了不同粒径分布的纳米结构薄膜,具有 SERS 特性。Angelina 等^[35]利用纳秒激光在广泛应用于人工心脏瓣膜的热解炭(PyC)生物材料上制备了银纳米颗粒薄膜,该薄膜具有良好的抗菌性和生物相容性。Tugui 等^[36]利用纳秒激光在硅酮基底上沉积了厚度为 40 nm 的银薄膜电极。

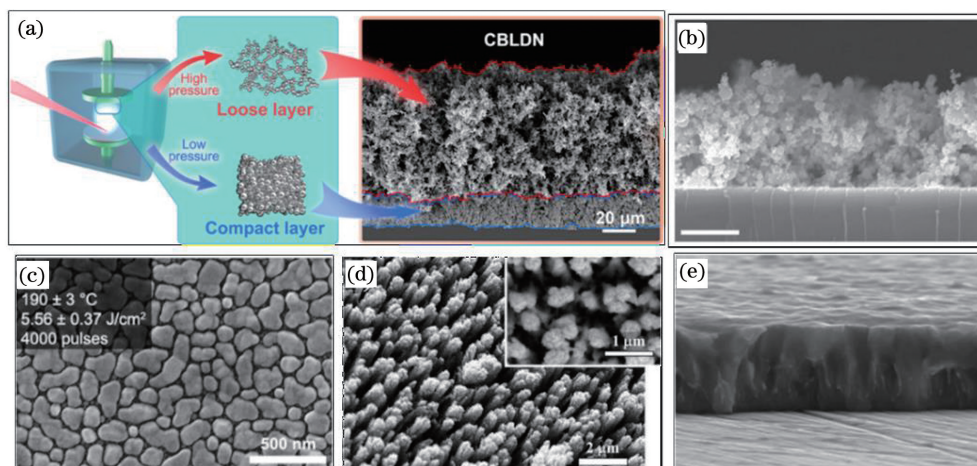


图 2 PLD 制备的金属薄膜。(a)致密疏松复合结构银纳米颗粒薄膜及其制备原理^[31]; (b)纳米多孔银薄膜^[19]; (c)纳米岛状银薄膜^[33]; (d)金纳米柱薄膜^[37]; (e)柱状结构铌薄膜^[41]

Fig. 2 Metal thin films prepared by PLD. (a) Dense and loose composite structure silver nanoparticle film and its preparation principle^[31]; (b) porous silver nanoparticle film^[19]; (c) silver nanoisland thin film^[33]; (d) Au nanocolumn thin film^[37]; (e) columnar structure niobium thin film^[41]

除了制备银薄膜外,PLD 技术也成功制备出金、铜、铌、铝、锆、铁等金属薄膜。Nikov 等^[37]提出一种快速、可控的金纳米柱薄膜制备方法,并对薄膜表面形貌与实验装置中几何结构的关系进行了研究,通过改变等离子体羽辉与基底的夹角,成功在大气环境中制备出不同尺寸和密度的纳米柱,如图 2(d)所示。此外,Nikov 等^[38]还在另一项工作中研究了气压和靶材基板距离对金纳米薄膜结构的影响,发现气压从 10 Torr(1 Torr=133.322 Pa)增加到标准大气压时,薄膜结构向多孔结构转变,且薄膜表面形貌与靶材基板距离密切相关。Zanchi 等^[39]在氩气氛下成功制得纳米岛状结构的金薄膜,并通过偏置的方法对金纳米薄膜的形貌进行调控,实现了对高质量、高稳定性、可调控的纳米结构金薄膜的制备。

Kesarwani 等^[40]于真空条件下在 400 °C 的玻璃基底上沉积得到铜纳米薄膜,并探究了铜晶粒尺寸随沉积时间的变化关系,结果表明,随着沉积时间的延长,铜的晶粒尺寸从 3.6 nm 增加到 29.5 nm。Gontad 等^[41]在高真空条件下成功制备了具有柱状结构的铌薄膜,并研究了基底温度对铌薄膜性能的影响,发现基底温度的升高促进了薄膜形貌和粗糙度的改善,形成了更宽的柱状结构,如图 2(e)所示。Schumacher 等^[42]对锆薄膜进行了沉积,并通过精确控制锆薄膜的厚度探究了薄膜厚度对表面粗糙度的影响。Abdellaoui 等^[43]通过原位电阻测量法对沉积过程进行原位监测,并实现了对银薄膜和铝薄膜生长的实时控制。Zhao 等^[44]通过控制沉积气压对铁薄膜的纳米结构进行控制,最终制备出具有高光热转换效率的超黑铁纳米结构薄膜。

3.2 合金薄膜

与单质金属薄膜相比,合金薄膜可以综合各种金属的优势和特点,获得单质金属薄膜不具备的,或者更优异的性能,因此具有十分巨大的研究和应用价值。PLD 技术不仅可以制备简单的二元体系合金薄膜,还可以制备成分十分复杂的多元体系合金薄膜。目前利用脉冲沉积制备合金薄膜的应用十分广泛,但是其内部的一些冶金机理仍需探索,并且更多的合金体系也有待开发和研究。

二元合金薄膜的沉积方式一般有三种:第一种是单光束交替烧蚀两个纯金属靶材;第二种是交叉束 PLD(CBPLD),即交叉的双光束同时烧蚀两个纯金属靶材;第三种是单光束烧蚀特定组分的合金靶材。Verma 等^[45]利用单光束交替烧蚀纯金和纯银

靶材的方法成功制备了 AuAg 合金薄膜,通过控制一定脉冲数量下烧蚀两个靶材的脉冲比例来控制 AuAg 合金的成分比例,XPS 分析和理论计算结果证实了 Ag-Au 合金的形成。Irissou 等^[46]利用 CBPLD 同时烧蚀纯铂和纯金靶材制备了 PtAu 合金薄膜,合金的组分调控可通过两束光的激光通量调节和不对称 CBPLD 来实现,形成的亚稳 PtAu 合金具有 FCC 结构。Hamel 等^[47]也利用 CBPLD 制备了 PtRu 合金薄膜,该薄膜可在燃料电池中作为电催化材料。Jia 等^[48]通过单光束烧蚀 AgCu 合金靶材的方式制备了过饱和的 Ag-Cu(其中 Cu 的质量分数为 7.3%)合金纳米颗粒薄膜,如图 3 所示,通过 TEM 分析可知沉积之后 AgCu 合金纳米颗粒薄膜呈铜过饱和固溶状态,证明了脉冲激光的高能作用使得在平衡状态下几乎不互溶的 Ag 和 Cu 发生了固溶,由于 PLD 过程中熔融或蒸气态快速淬火远未达到平衡,从而延展了 Ag-Cu 体系的固溶度,得到了过饱和合金,并且纳米颗粒内部的 Ag、Cu 元素分布较为均匀,展现了 PLD 技术在合金薄膜制备方面的独特优势,相比于单质银纳米颗粒薄膜,Cu 的加入有望提高薄膜的抗电化学迁移能力,在电子封装领域具有很好的应用前景。胡畔等^[49]通过烧蚀 Pd、Ag 比例为 9:1 的合金靶材制备了 PdAg 合

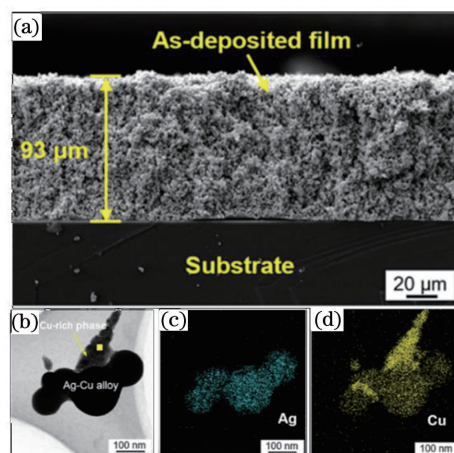


图 3 PLD 制备的过饱和 AgCu 合金纳米颗粒薄膜^[48]。(a)薄膜 SEM 图像;(b)过饱和 AgCu 合金纳米颗粒 TEM 图像;(c)Ag 元素分布的 EDS 结果;(d)Cu 元素分布的 EDS 结果

Fig. 3 Supersaturated AgCu alloy nanoparticle film fabricated by PLD^[48]. (a) SEM image of film; (b) TEM image of supersaturated AgCu alloy nanoparticles; (c) EDS result of Ag element distribution; (d) EDS result of Cu element distribution

金薄膜,具有氢气传感特性,可用来制备光纤氢气传感器。Wang 等^[50]采用 PLD 技术和阳极氧化铝(AAO)模板技术制备了 Ti-Pd 合金纳米线阵列薄膜。

除了二元合金薄膜外,脉冲激光技术还能制备多元合金薄膜。多元合金薄膜的沉积主要采用单光束烧蚀合金靶的方式。目前 PLD 制备的多元合金薄膜主要有赫斯勒合金(Heusler alloy)薄膜和高熵合金(high-entropy alloys)薄膜。赫斯勒合金由于具有铁磁性形状记忆效应、半金属效应、巨磁阻效应等奇特的磁电特性而被学界关注。Qu 等^[51]利用 PLD 技术在柔性云母片上合成了 Ni-Mn-In 赫斯勒合金薄膜,其作为柔性铁磁性薄膜具有很好的应用前景。Grigorescu 等^[52]在 Si 基底上制备了 Co-Mn-Sb-Sn 四元赫斯勒合金薄膜,靶材成分与薄膜成分能够相对应,证明了 PLD 技术是制备四元赫斯勒合金薄膜的一种很好的选择。高熵合金由于具有高硬度、高强度、良好的延展性和良好的耐腐蚀性能,近年来成为材料科学和工程领域的一个新的研究热点,PLD 技术也成为高熵合金薄膜制备的一种新手段。Cropper^[53]在室温下制备了 AlCrFeCoNiCu 高熵合金薄膜,该薄膜具有 FCC 和 BCC 混合晶体结构。Lu 等^[54]在矽基底上成功制备了 CoCrFeNiAl_{0.3} 高熵合金薄膜,并对其弹性模量、纳米硬度和耐腐蚀性能进行了表征。此外,Galipaoud 等^[55]利用 PLD 技术制备了一种用于氢净化的 PdCuAu 三元合金薄膜,并综合利用 PLD 与原位 XRD 技术快速筛选出合适的三元合金组分。

3.3 碳薄膜

目前 PLD 技术已成为制备碳薄膜材料的一种手段。PLD 制备的碳薄膜主要有石墨烯薄膜、类金刚石(DLC)薄膜以及纳米结构多孔碳薄膜等。

石墨烯由于具有优异的光学、电学、力学特性,其制备和应用的研究一直备受关注。近年来,PLD 技术成为生长石墨烯的新方法。2010 年 Zhang 等^[56]首次利用 PLD 技术在镍基底温度为 1000~1300 °C 的高温条件下制备出平均厚度小于 8 nm 的透明多层石墨烯。Koh 等^[57]利用金属基碳偏析法与 PLD 相结合,在更低的 750 °C 基底温度下沉积出厚度约为 7 nm 的石墨烯薄膜,如图 4(a)所示,证明了冷却速率对石墨烯或多晶石墨的形成至关重要,并对其机理进行了解释。Fortgang 等^[58]报道了一种利用 PLD 技术和热退火法制备自组装三维石墨烯电极的方法,制备的三维石墨烯具有优异的电化

学动力学特性。2020 年,Juvaaid 等^[59]利用 PLD 技术在 600 °C 的低温条件下生长出超光滑形貌的晶圆级类氧化石墨烯薄膜,如图 4(c)所示,并通过控制氧分压来控制其成分,这种类氧化石墨烯薄膜表现出了优异的光电性能。

DLC 薄膜是一种富含金刚石相(sp³ 键)的非晶碳薄膜,在摩擦学、力学、光学等领域受到广泛关注^[60]。Panda 等^[61]在室温下制备了含颗粒的无氢 DLC 薄膜,如图 4(b)所示,其纳米压痕硬度和模量分别为 46 GPa 和 340 GPa。Popescu 等^[62]在真空条件以及 0.5,1,10 mbar(1 mbar=100 Pa)的 CH₄ 气氛下沉积得到了 DLC 薄膜,并证明了沉积气压对薄膜厚度、sp³ 含量、结构和力学性能有重要影响。Panda 等^[63]在另一项研究中指出激光脉冲能量的改变也会影响 sp³ 的含量。陆益敏等^[60]在氧气气氛下进行沉积,得到了氧掺杂 DLC(O-DLC)薄膜,并证明了氧气压会影响掺杂含量以及原子键比例,但不会改变晶体结构。

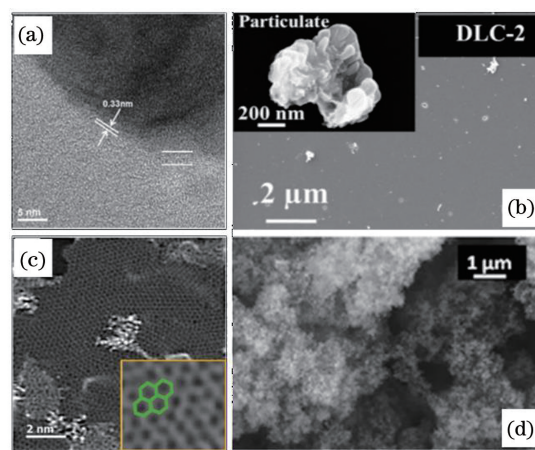


图 4 PLD 制备的碳薄膜。(a)石墨烯 TEM 图像^[57]; (b)DLC 颗粒薄膜 FESEM 图像^[61]; (c)类氧化石墨烯薄膜 STEM 图像^[59]; (d)泡沫碳薄膜 SEM 图像^[64]
Fig. 4 Carbon films fabricated by PLD. (a) TEM image of graphene^[57]; (b) FESEM image of DLC particle film^[61]; (c) STEM image of graphene-oxide-like film^[59]; (d) SEM image of foam structure carbon film^[64]

PLD 技术除了可以制备石墨烯和 DLC 薄膜外,还可以制备其他形式的纳米结构碳薄膜。Zani 等^[64]探究了不同的背景气体(氦气和氩气)对沉积的影响,最终在较高的氩气气压中沉积获得了没有明显生长取向的无序泡沫碳结构薄膜,如图 4(d)所示。董祥明等^[65]探究了飞秒激光脉冲能量和沉积时间对碳纳米薄膜成膜的影响,并获得了雪花状、方

块状以及四角星状三种特殊纳米结构的碳薄膜。

3.4 化合物薄膜

利用 PLD 技术制备得到的金属化合物薄膜和非金属化合物薄膜,已经被广泛应用于新能源、光电、传感、超导等领域。化合物薄膜是目前最为常见、应用最为广泛的材料类型。由于 PLD 具有高保组分性,因此通过控制靶材成分便可以实现对薄膜组分的控制,可以制备氧化物、氮化物、硫化物以及成分更为复杂的化合物薄膜,在制备复杂化合物方面具有较大的优势。此外,由于 PLD 是一个高能过程,因此也可以通过选择背景气体类型,在沉积过程中使背景气体与等离子体反应来实现化合物薄膜生成和成分控制。相比于单质金属薄膜,化合物薄膜的制备机理更为复杂,对成分控制要求更为苛刻,并且对晶体结构的控制也十分重要,因此其材料体系的丰富程度远远大于单质的金属薄膜。与合金薄膜一样,目前利用 PLD 技术制备的化合物薄膜除了二元化合物外,还有三元甚至更多元的复杂组分化合物。另外,近年来有少量关于 PLD 制备酞菁类有机化合物薄膜的报道。

相比于非金属化合物薄膜,金属化合物薄膜是种类更丰富的化合物薄膜。Gobaut 等^[66]在(001)取向的 LaAlO₃ 基底上进行沉积,利用基底的晶格取向来控制薄膜的晶格取向,成功地制备了(001)取向的 TiO₂ 薄膜。Mahjouri-Samani 等^[67]在绝缘基底上沉积生长出 GaSe 纳米片状结构薄膜,其厚度只有 4~10 个 GaSe 层,如图 5(a)所示,通过调节衬底温度来控制 GaSe 纳米片的生长,结果表明,当基底温度为 500~750 °C 时可以生长出这种片状的纳米结构。Saji 等^[68]率先利用 PLD 在蓝宝石和 SiO₂ 两种基底上生长出厚度为几纳米的纯相 SnO 薄膜。Yao 等^[69]在 400 °C 的厘米级泡沫镍基底上合成了具有清晰晶格条纹的 SnSe 纳米片薄膜,该薄膜具有良好的光热转换能力。Serna 等^[70]在 300 °C 的低温条件下成功实现了厚度为 7 nm 的超薄 SnSe₂ 薄膜的生长,如图 5(b)所示。Wang 等^[71]利用 PLD 技术在 550 °C 的 SrTiO₃ 基底上成功生长了拓扑材料层状 ZrTe₂ 薄膜,该薄膜显示出奇特的磁输运特性。An 等^[72]用 PLD 法合成了一种高质量的具有强磁性和高柔韧性的单晶 Fe₃O₄ 薄膜,其单晶晶体结构如图 5(d)所示。Giuffredi 等^[73]利用 PLD 的高度非平衡合成性质制备了具有亚稳结构的高缺陷层状纳米结构 MoS₂ 薄膜,该薄膜具有良好的电催化性质。Karnati 等^[74]利用 PLD 技术在高气压(0.3 Torr)

下合成了高质量垂直排列的 ZnO(VAZO)纳米棒薄膜,并证明了高气压 PLD 技术可以更有效地实现 VAZO 纳米棒的控制和高效生长。

除了 TiO₂、SnO、SnSe₂ 等组分简单的二元金属化合物薄膜外,PLD 技术还能制备三元,甚至成分更复杂的金属化合物薄膜。Patra 等^[75]成功制备了具有铁磁性的 Co₂FeSi 薄膜,并研究了基底温度对薄膜的影响,发现在较高基底温度下生长的 Co₂FeSi 薄膜比通过沉积后退火获得的薄膜具有更高的密度、更大的晶粒尺寸和更高的表面粗糙度。Singh 等^[76]在 700 °C 的基底温度以及氧气气氛中生长了与 NiFe₂O₄ 晶格失配 0.2%~3.1% 的 NiFe₂O₄ 薄膜,该薄膜具有与 NiFe₂O₄ 单晶相似的结构和磁特性。Tang 等^[77]利用 PLD 技术在 SrTiO₃ 基底上制备了具有原子表面的超薄 PbTiO₃ 薄膜。Scheiderer 等^[78]在氧气气氛中制备出氧掺杂可控的过氧 LaTiO_{3+x} (LTO) 薄膜,并证明了可控的过氧掺杂可以调控电子特性,在 LTO 薄膜电子特性调控方面取得了重大进展。Shetty 等^[79]通过定时交替烧蚀 Pb(Mn_{2/3}Nb_{1/3})O₃ 靶材和 PbNbO₃ 靶材,成功在 SrTiO₃ (111) 基底上外延生长出厚度为 100 nm 的纯相 PbMn_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PMN) 薄膜,这种 PMN 薄膜具有介于正常和弛豫之间的铁电特性。Zhang 等^[80]利用 PLD 在 SrTiO₃ 基底上合成了拥有 Ruddlesden-Popper (RP) 结构的 (La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})₂CuO₄ 薄膜,其具有复杂的晶体结构,如图 5(c)所示。梁立容等^[9]用 Bi_{3.95}Er_{0.05}Ti₃O₁₂ 作为靶材,在氧气气氛下沉积得到表面十分平整致密、厚度约为 180 nm 的 Bi_{3.95}Er_{0.05}Ti₃O₁₂ (BErT) 非晶薄膜,该薄膜具有良好的光学和介电性能,如图 5(e)所示。

一般情况下,非金属化合物薄膜的成分和结构较为简单,基本为二元化合物,目前制备的种类相对较少。黑磷(BP)是常温常压下热力学最稳定的磷光体同素异形体,BP 在高温高压条件下的合成难度非常大,这就限制了 BP 材料的应用和商业价值。Yang 等^[81]利用 PLD 低温生长薄膜的优势,在低至 150 °C 的温度下成功地沉积出晶圆级的超薄非晶 BP(a-BP)薄膜,如图 5(f)所示。另外,Bellus 等^[82]也在 150 °C 条件下沉积出厚度为 2 nm 的 a-BP 薄膜,制备出具有良好光致发光特性的 WS₂/a-BP 异质结。氮化硼薄膜也是一种十分重要的二维材料。Glavin 等^[83]在基底温度低于 200 °C 的条件下在金属、绝缘材料和柔性基底上沉积得到厚度为

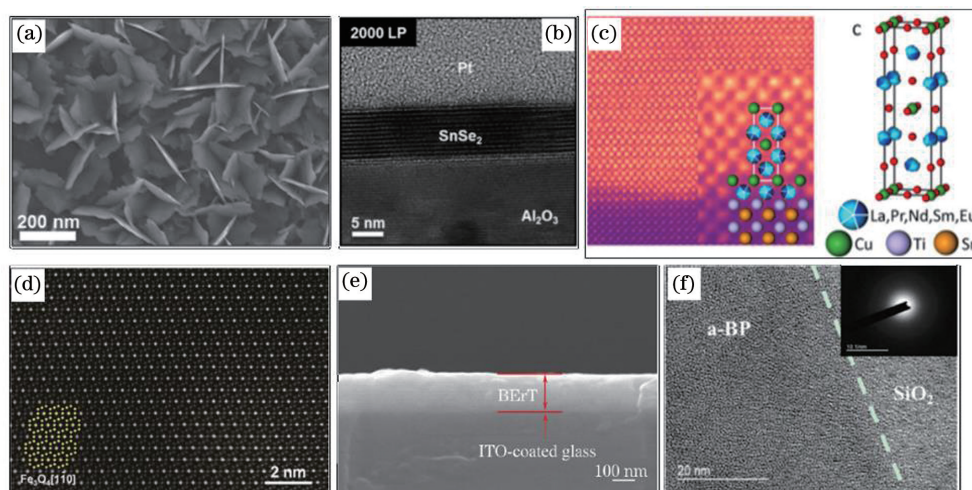


图 5 PLD 制备的化合物薄膜。(a) GaSe 纳米片状结构薄膜 SEM 图像^[67]; (b) 超薄 SnSe₂ 薄膜 TEM 图像^[70]; (c) 具有 Ruddlesden-Popper (RP) 结构的 (La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})₂CuO₄ 薄膜原子分辨率 HAADF-STEM 图像及其晶体结构^[80]; (d) 单晶 Fe₃O₄ 薄膜 HAADF-STEM 图像^[72]; (e) BErT 非晶薄膜 SEM 图像^[9]; (f) 超薄非晶 BP (a-BP) 薄膜高分辨 TEM 图像^[81]

Fig. 5 Compound films fabricated by PLD. (a) SEM image of GaSe nano lamellar membrane structure^[67]; (b) TEM image of ultra-thin SnSe₂ film; (c) atomic resolution HAADF-STEM image of (La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})₂CuO₄ with Ruddlesden-Popper (RP) structure and its crystal structure^[80]; (d) HAADF-STEM image of single crystal Fe₃O₄ film^[72]; (e) SEM image of amorphous BErT thin film^[9]; (f) high resolution TEM image of ultra-thin amorphous BP (a-BP) film^[81]

2~17 nm 的超薄非晶氮化硼 (a-BN) 二维薄膜, 并且将 PLD 制备超薄连续 a-BN 的低温加工新路线视为下一代二维材料异质结构系统制造工艺的重大突破。Feng 等^[84] 利用 PLD 技术制备出边缘形状良好的高透明超薄晶体氮化硼纳米片薄膜 (BNNS), 厚度只有 3 到 15 个原子层, 每个原子层由具有二维类苯结构且高度有序的硼和氮原子阵列组成, 可作为异质结应用到二极管器件中。另外, 郑晋翔等^[85] 在氮气气氛下, 以氮气作为反应气体烧蚀纯碳靶材, 制备得到氮化碳 (CN_x) 薄膜, 并利用递进式 PLD 技术提升了薄膜的氮含量, 增强了其耐磨特性。

除了金属化合物和非金属化合物, PLD 还可以制备有机化合物薄膜。Novotný 等^[86-87] 利用 PLD 技术在真空、室温条件下成功制备了酞菁锌 (ZnPc) 薄膜, 并对其光学性质、电学性能及化学结构进行了研究和表征。Hussein 等^[88] 通过 PLD 技术制备了酞菁铜 (CuPc) 薄膜, 并对其吸收光谱、光致发光和非线性光学性质进行了研究, 发现 CuPc 薄膜在各种光学限幅和开关器件中具有良好的应用前景。

3.5 复合/多层材料薄膜

复合材料是由两种或两种以上原材料复合而成的多相材料^[89]。复合材料薄膜由复合材料构成, 既可以由多层单一组分薄膜复合而成, 也可以是多

种不同性质的材料通过某种结构在同一薄膜层中复合而成, 以获得新的薄膜特性或增强某种性能。复合材料薄膜具有很好的结构可设计性, 并且能够综合多种材料的优点, 因此成为了目前研究的热点, PLD 技术也因为其制备薄膜的众多优势而成为复合材料薄膜制备的重要手段之一。

利用 PLD 连续沉积的多层复合薄膜是较为常见的复合材料薄膜形式。Shin 等^[90] 利用 PLD 在不同的氧气气压下连续沉积了 BaTiO₃ 和 SrRuO₃ 薄膜, 最终在 700 °C 的 SrTiO₃ (001) 基底上生长出 SrRuO₃/BaTiO₃/SrRuO₃ (SRO/BTO/SRO) 异质结构, 其可作为超薄铁电 (FE) 异质结构, 如图 6(a) 所示, 并证明了 FE 临界厚度能达到 3.5 个原子单元的理论极限。Ko 等^[91] 用同样的方法生长了磁性 SrTiO₃/SrRuO₃ (STO/SRO) 超薄异质结构, 利用 PLD 制备的 SrTiO₃ 盖层实现氧空位 (VO) 工程, 连续且精确地控制了 STO/SRO 超薄异质结构的铁磁性, 并对其机理进行了解释。Zhong 等^[92] 在 PLD 沉积的 BaTiO₃ 薄膜上对 Fe₃O₄ 进行掩模沉积, 生长了如图 6(b) 所示的 BaTiO₃/Fe₃O₄ 异质结构, 通过氧空位控制薄膜磁特性, 在磁性存储器中有很好的应用前景。Kunturu 等^[93] 将利用 PLD 技术在 Si/Cu₂O 电极阵列上制备得到的均匀且高质量的

ZnO-TiO₂ 复合薄膜作为氧化铜电极的高性能保护层,解决了器件的光腐蚀问题。

除了多层复合薄膜外,PLD 技术还可以制备具有特殊结构的复合材料薄膜。Dong 等^[94]利用掩模辅助 PLD 技术在 SrTiO₃ 基底上生长出三维 NZFO (NiZn ferrite)/BTO(BaTiO₃) 柱纳米复合薄膜,其中 BTO 纳米柱被 NZFO 覆盖,如图 6(c)所示。Liu 等^[95]利用 PLD 实现了一种独特的 CuO 纳米颗粒包覆 ZnO 纳米棒复合薄膜的生长,如图 6(d)所示,并揭示了这种特殊结构的生长机制,这种 CuO-ZnO 纳米棒复合薄膜表现出良好的 H₂S 气体传感特性。

Lee 等^[96]利用 PLD 技术在 Si 基底上合成了 CeO₂/Y₂O₃ 超晶格纳米刷复合结构薄膜,如图 6(e)所示,并研究了 CeO₂/Y₂O₃ 超晶格中大量形成氧空位的可行性,该研究为开发高性能离子导体提供了新的途径。Qi 等^[97]采用斜角沉积(OAD)技术在 PLD 中制备了新型的含有倾斜金柱的 Li₂MnO₃(LMO)-Au 纳米复合薄膜,如图 6(f)所示,通过改变沉积倾角和生长参数,可以调节薄膜的厚度、孔隙率、金柱密度、金柱倾斜角、金柱间距、金柱宽度和长度等薄膜结构和形貌,从而实现薄膜光学性能的调控。

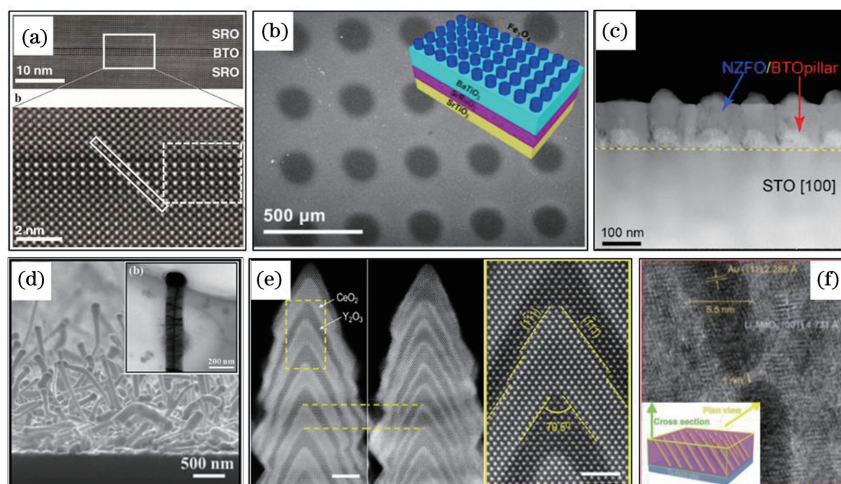


图 6 PLD 制备的复合材料薄膜。(a)SRO/BTO/SRO 异质结构 STEM 图像^[90]; (b)BaTiO₃/Fe₃O₄ 异质结构 SEM 图像及异质结构示意图^[92]; (c)三维 NZFO/BTO 柱纳米复合薄膜 STEM 图像^[94]; (d)CuO-ZnO 纳米棒复合薄膜 SEM 图像及单根 CuO-ZnO 纳米棒 TEM 图像^[95]; (e)CeO₂/Y₂O₃ 纳米刷结构 HAADF 图像(左)、LAADF 图像(中)以及放大的 HAADF 图像(右)^[96]; (f)含有倾斜金柱的 Li₂MnO₃-Au 纳米复合薄膜的横截面 TEM 图像及其结构示意图^[97]

Fig. 6 Composite films fabricated by PLD. (a) STEM image of SRO/BTO/SRO heterostructure^[90]; (b) SEM image and structure diagram of BaTiO₃/Fe₃O₄ heterostructure^[92]; (c) STEM image of three-dimension NZFO/BTO column nanocomposite film^[94]; (d) SEM image of CuO-ZnO nanorod composite film and TEM image of single CuO-ZnO nanorod^[95]; (e) HAADF image (left), LAADF image (middle), and the magnified HAADF image (right) of CeO₂/Y₂O₃ nanobrush structure^[96]; (f) cross section TEM image and structure diagram of Li₂MnO₃-Au nanocomposite film with inclined gold column^[97]

4 PLD 技术制备高性能薄膜的应用进展

综上所述,PLD 技术能够制备类型广泛且性能优异的功能薄膜,因此目前被广泛地应用到光电、新能源、生物、超导、电子封装、催化、传感等领域。本节总结了 PLD 技术制备薄膜在几个重要领域以及近年来新兴领域的研究和应用现状,由于篇幅有限,每个领域只列举近年来的几个典型应用。

4.1 光电领域

二维薄膜是具有从 0 到 6 eV 的可变宽带隙的

一类材料,在理论上,它们完全可以满足宽泛电磁频谱范围内的光电探测要求^[16]。近年来,PLD 制备二维薄膜在光电领域的研究十分火热,展现出良好的应用前景。

Lu 等^[98]利用 PLD 技术制备了应用于高速宽带光电二极管的多层 MoTe₂/Si 2D-3D 垂直异质结,其制备的光电二极管具有 6.8×10^{13} Jones 的高探测率以及近 150 ns 的超快响应速度,该研究为高性能超快光电探测器的新型 2D-3D 异质结的制备铺平了道路。Yao 等^[99]将 PLD 制备的厘米级高质量 Mo_{0.5}W_{0.5}S₂ 薄膜成功应用于光电探测器,在

370~1064 nm 范围内获得稳定的光响应,响应度可达到 5.8 A/W,响应时间小于 150 ms,其优良的性能为下一代光电探测器的发展奠定了基础。Yao 等^[100]在另一项研究中利用 PLD 制备了柔性二维 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{SnS-Bi}_2\text{Te}_3$ 光电探测器,拥有 115 A/W 的超高响应度、 4.1×10^{11} Jones 的探测率以及 370~808 nm 的探测范围,并且具有很好的弯曲耐久性,有望在柔性光电探测器中得到应用。Yang 等^[101]利用 PLD 制备出晶圆级高质量的二维 InSe 薄膜并将其成功应用于光电晶体管,其光响应范围覆盖了紫外到近红外波段,最大光响应度达到 27 A/W,在未来的高性能光电器件开发中具有较大的应用潜力。莫观孔等^[102]采用 PLD 技术制备了掺镓氧化锌(GZO)透明导电薄膜,该薄膜具有高透光率和低电阻,有望在各类光电子器件中广泛应用。

可以看到,PLD 制备的薄膜材料在光电领域的应用十分广泛。然而,目前 PLD 制备二维薄膜材料的研究还处于起步阶段,仍有大量的二维薄膜材料仍有待合成并应用于光电探测领域^[16],PLD 技术制备的二维薄膜在光电领域拥有广阔的发展空间。

4.2 新能源领域

能源问题是目前人类面临的重要挑战,人类亟待探索和开发新能源的获取和利用方式。PLD 技术由于能够制备能源器件中所需的高性能功能薄膜而被广泛应用于新能源领域,如太阳能光伏电池中的光致发光材料以及燃料电池、锂电池中的电极等。

Chen 等^[103]采用 PLD 技术制备了具有光致发光性能的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (SAED) 薄膜,并将其应用到钙钛矿太阳能电池(PSCs)中,SAED 薄膜的加入提高了 PSCs 器件的紫外光稳定性,获得了 17.8% 的最佳功率转换效率。更重要的是,在光照关闭后 SAED 薄膜的长时间持续发光使其具有太阳能储存效应,这项技术有望使太阳能电池能够在黑暗工作中,为太阳能电池提供了一个新的应用领域。2015 年 Kupfer 等^[104]首次报道了 PLD 沉积的 Co_3O_4 薄膜与 TiO_2 形成的异质结作为光吸收材料在新型全氧化物太阳能光伏电池中的应用。Park 等^[105]采用 PLD 技术合成了具有大表面积和开放孔洞通道的 TiO_2 薄膜,并将其作为光电极应用于无机半导体敏化太阳能电池中,获得了 5.57% 的高能量转换效率。

Evans 等^[106]将 PLD 在低温条件下制备的非晶态 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜阴极与氧化钇-稳定氧化锆电解质以及 Pt 阳极集成在独立式微型固体氧化物

燃料电池(micro-SOFC)中,获得了高达 200~262 mW/cm^2 的功率密度。Ju 等^[107]利用 PLD 技术在 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 薄膜上制备了由 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ 和 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 柱组成的柱状功能双夹层(DCFL)薄膜,并作为阴极应用在固体氧化物燃料电池中,提升了电池的阴极性能。Pfenninger 等^[108]将 PLD 沉积的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜与 $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 材料复合并应用于锂电池阳极,获得了稳定的循环动力,其容量接近 $175 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的理论值。Ni 等^[109]采用 PLD 技术在低温下设计了 GaN-Cu 纳米棒电极,该电极作为锂离子电池的理想阳极被首次证明,开创了 GaN 在储能领域的新应用,使其有望成为高安全性能、高能量密度的先进电池组件。Qi 等^[110]采用 PLD 法制备了不同 Au 成分的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{Au}$ 复合薄膜作为锂离子电池的阴极材料,为锂离子电池的薄膜阴极提供了一种新的选择。

4.3 生物领域

目前,具有抑制生物膜形成能力的材料在生物领域引起了人们极大的兴趣,制造“微生物惰性”表面近年来已经成为一个较为火热的研究方向。金属和金属氧化物薄膜由于会对生物系统产生内在影响,已被广泛应用于生物领域的抑菌材料设计中,因此目前 PLD 技术在生物领域比较常见的应用是制备具有抗菌性能和生物相容性的金属和金属氧化物涂层。

Mihailescu 等^[111]利用双光束组合 PLD 制备了最佳含银量为 2%~7% (原子数分数)的银掺杂碳薄膜,该薄膜具有良好的抗菌性和生物相容性,可应用于制备安全有效的金属植入涂层。Dykas 等^[112]成功地利用 PLD 技术建立了金属氧化物薄膜库,用于筛选生物膜抑制表面,以抑制人类常见病原体沙门氏菌生物膜的形成,该研究证明 PLD 应用于生物膜抑制材料的筛选具有巨大的潜力。生物活性玻璃(BG)是一种适合于骨相关应用的材料,Rau 等^[113]采用含铜生物活性玻璃作为 PLD 的靶材,制备了具有抗菌性能和体外生物活性的 Cu-BG 薄膜,并且能够诱导骨细胞分化,有望成为骨相关植入涂层的候选材料。Popescu-Pelin 等^[114]利用 PLD 制备了由牛羟基磷灰石(BHA)、斜发沸石(CLIN)和氧化铝(Al_2O_3)组成的复合薄膜,具有抗细菌黏附和抑制生物膜形成的能力,并且具有优良的生物相容性。

PLD 技术在生物领域除了制备抗菌涂层外,还在生物监测方面有所应用。Kim 等^[115]利用 PLD

沉积氧化锌压电薄膜并制作了一种高灵敏度表面声波(SAW)传感器,用于监测动物血清和细菌生长介质中细菌生物膜的生长,该技术可与射频无线通信技术相结合,用于植入式生物膜早期检测和预防感染。

4.4 超导领域

超导材料的制备对 PLD 技术的发展和具有十分重要的推动作用,自 1987 年贝尔实验室利用 PLD 技术制备具有高温超导特性的 Y-Ba-Cu-O (YBCO) 薄膜,PLD 技术才开始受到关注并蓬勃发展^[2-3]。因此,PLD 在超导材料制备领域具有悠久的历史并且应用十分广泛,至今研究还十分火热。

YBCO 薄膜是一种典型且研究较为成熟的高温超导薄膜。张华等^[116]成功利用 PLD 在 CeO₂/YSZ/Y₂O₃/NiW 基底上制备了高质量的 YBCO 超导薄膜,其超导转变温度为 88.2 K,临界电流密度可达 1.3 MA/cm²。Porokhov 等^[117]利用 PLD 技术在石英基底上生长了具有超导特性的 YBCO 薄膜,其转变温度约为 85 K,临界电流密度约为 10⁴ A/cm²。Ivanov 等^[118]在 STO 衬底上生长了 YBCO/LCMO/YBCO 复合薄膜,实现了超导体/铁磁体/超导体(SFS)结构的构建,该结构在超导电子学和量子计算中具有潜在的应用价值。Liu 等^[119]采用种子层技术与 PLD 技术相结合的方式制备了掺杂 5% (物质的量分数) BaHfO₃ (BHO) 的 Y_{0.5}Gd_{0.5}Ba₂Cu₃O_{7-δ} (YGBCO) 薄膜,与无种子层的 5% BHO 掺杂 YGBCO 薄膜相比,临界电流密度提高了 3 倍,达到了 3.76 MA/cm²。

Gontad 等^[120]报道了 PLD 方法制备的铌超导薄膜在超导射频枪中的应用,铌薄膜在 9.3 K 温度下出现超导转变。Den 等^[121]用 PLD 法制备了 La₂CuO₄ 和 La_{2-x}Sr_xCuO₄ 双层薄膜,该薄膜具有高温界面超导特性。Feng 等^[122]利用 PLD 在 12 种不同的基底上成功地制备了高质量的 FeSe 单晶超导薄膜,通过调节靶材中 Fe/Se 的比例,实现了对薄膜超导临界温度的调控,另外还发现 FeSe 薄膜的超导特性主要与基底的晶格参数有关,FeSe 超导薄膜有望成为超导电子器件的候选材料。

4.5 电子封装领域

利用 PLD 技术制备纳米结构封装材料是最近几年在电子封装领域兴起的应用。相比于传统的钎料和银焊膏,PLD 技术能够制备不含有机物的纳米颗粒薄膜,其有望在第三代半导体功率器件中作为芯片贴装材料进行应用。

Wang 等^[32]利用 PLD 技术制备了一种不含有机物的银纳米结构薄膜(SNF),用于 SiC 芯片与 DBC 陶瓷基板的连接。SNF 由微米级的“骨架”颗粒和纳米级的“填料”颗粒组成,具有很好的低温连接性能,能够在 180 °C 的温度下进行连接,该连接温度低于商业银焊膏的温度,当烧结温度升高到 250 °C 时,接头的平均抗剪强度达到 40 MPa。Feng 等^[31]利用 PLD 技术开发了一种不含有机物且可长期储存的双层纳米结构(CBLDN)银薄膜,即使在 25 °C 的室温下也能实现器件互连,上层疏松薄膜展现出十分优异的变形能力,使得界面能够实现充分填缝。CBLDN 的整体互连性能大大超过了大多数同类研究,已成功应用于各种器件集成,包括纸基 LED、SiC 功率模块的封装以及铜-铜微键合。Zubir 等^[18]利用 PLD 技术制备了银纳米颗粒薄膜,成功在 250 °C 的温度下实现了面积大于 100 mm² 的大面积芯片连接,且连接层中没有空洞、裂纹和分层,体现了不含有机物的连接材料在大面积连接中的优势。Jia 等^[48]开发了一种用于电力电子封装的 AgCu 合金纳米颗粒薄膜,成功应用于功率器件的封装。

4.6 其他领域

除了上述提到的几个领域外,PLD 制备的薄膜还在其他的许多领域有所应用,如摩擦学、传感、催化、表面增强拉曼散射等。下面简单列举这些领域的一些典型应用。

在摩擦学领域,Panda 等^[123]采用 PLD 方法制备了一种新型 Au 掺杂的类金刚石纳米复合薄膜,拥有 0.05 的超低摩擦系数和高耐磨性,金相的掺杂增强了薄膜的摩擦学性能。在传感领域,Feng 等^[124]利用 PLD 制备的 Cu-FeO_x 纳米复合颗粒薄膜设计了一种表面具有成分梯度的新型仿生纳米结构,这种结构可制作柔性压力传感器,应用于电子皮肤。Atanasova 等^[125]在大气压下利用 PLD 技术制备了 ZnO、TiO₂、SnO₂ 和 MoO₃ 等金属氧化物的多孔纳米结构薄膜,这些金属氧化物纳米结构具有气敏特性,可应用于制造气体传感器。在催化领域,Misra 等^[126]采用 PLD 法制备了高织构亚稳态锐钛矿型 TiO₂-Au 纳米复合薄膜,该薄膜将 Au 纳米颗粒均匀嵌入到 TiO₂ 基体中,具有良好的光催化活性,在光催化领域有着良好的应用前景。在表面增强拉曼散射领域,Khan 等^[127]利用 PLD 技术制备了具有 SERS 效应的 Ag 纳米颗粒薄膜,并进行热退火处理,结果表明,在 400 °C 空气中退火的 Ag 纳米

颗粒薄膜的灵敏度比沉积态薄膜高 5 倍。

5 总结与展望

利用 PLD 技术制备高性能薄膜已经成为一个热门的研究方向,此外,激光器成本降低和功率提高使这项技术受到了更多的关注和研究。PLD 制备的薄膜材料涵盖了金属薄膜、金属化合物薄膜、非金属化合物薄膜、有机化合物薄膜、合金薄膜、碳薄膜、复合薄膜,在光电、新能源、生物、超导、电子封装、催化、摩擦学、传感等领域都有着广泛的应用。

与磁控溅射、离子束溅射、真空蒸镀等其他沉积技术相比,PLD 具有保组分性强、沉积效率高、薄膜生长温度低、与基底结合力强、工艺可设计性强等优点。然而,目前 PLD 还有一些技术和工程上的难题需要解决。例如,PLD 会出现相爆炸等效应,引起大颗粒飞溅,从而增大薄膜的表面粗糙度,降低薄膜质量。另外,大面积均匀沉积也是目前 PLD 实现大规模工业化生产的一大瓶颈。

从技术的角度来看,PLD 微粒控制技术的不断发展能够极大改善大颗粒所带来的表面问题^[128]。另外,大面积均匀沉积技术的研究^[129]以及大面积薄膜的制备^[130]近年来也一直在向前发展,目前文献^[131]已经实现了 8 inch(1 inch=2.54 cm)的大面积均匀性沉积,未来突破脉冲激光大面积高效均匀沉积的瓶颈以及大规模应用是完全可能的。从工艺的角度来看,随着激光技术的不断进步,应用于 PLD 技术的激光类型将会从长脉冲纳秒激光向皮秒、飞秒等超快激光发展。从薄膜材料制备的角度来看,鉴于 PLD 技术所拥有的极强可控性和可设计性以及材料的广泛适用性,PLD 制备高性能薄膜材料及其应用还有十分广阔的空间和良好的应用前景。

致谢 感谢清华大学机械工程系邹贵生教授对本研究的大力支持和指导。

参 考 文 献

- [1] Smith H M, Turner A F. Vacuum deposited thin films using a ruby laser[J]. Applied Optics, 1965, 4 (1): 147.
- [2] Dijkkamp D, Venkatesan T, Wu X D, et al. Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high-Tc bulk material[J]. Applied Physics Letters, 1987, 51 (8): 619-621.
- [3] Kuppasami P, Raghunathan V S. Status of pulsed laser deposition: challenges and opportunities [J]. Surface Engineering, 2006, 22(2): 81-83.
- [4] Cheng Y, Lu Y M, Guo Y L, et al. Development of function films prepared by pulsed laser deposition technology [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(12): 120003.
程勇, 陆益敏, 郭延龙, 等. 脉冲激光沉积功能薄膜的研究进展 [J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52 (12): 120003.
- [5] Zhang R M, Li Z H, Zhong Z C, et al. Dynamic principle of pulsed laser deposition [M]. Beijing: Science Press, 2011.
张瑞明, 李智华, 钟志成, 等. 脉冲激光沉积动力学原理 [M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [6] Willmott P R, Huber J R. Pulsed laser vaporization and deposition [J]. Reviews of Modern Physics, 2000, 72(1): 315-328.
- [7] Wagner G, Lange U, Bente K, et al. Defect structure of monocrystalline (001)-oriented Zn_{0.62}Cu_{0.19}In_{0.19}S films grown on GaP by pulsed laser deposition (PLD) [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 209(1): 68-74.
- [8] Li J L, Zhou J, Liu G Z. Effect of substrate temperature on deposition of polycrystalline germanium thin films by pulsed laser [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2019, 37 (6): 871-875, 966.
李俊丽, 周建, 刘桂珍. 衬底温度对脉冲激光沉积多晶锗薄膜的影响 [J]. 材料科学与工程学报, 2019, 37(6): 871-875, 966.
- [9] Liang L R, Wei A X, Mo Z. Bi_{3.95}Er_{0.05}Ti₃O₁₂ thin films synthesized by pulsed laser deposition technique and their dielectric properties at room temperature [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45 (9): 0902002.
梁立容, 魏爱香, 莫忠. 室温脉冲激光沉积法合成 Bi_{3.95}Er_{0.05}Ti₃O₁₂ 薄膜及其介电性能研究 [J]. 中国激光, 2018, 45(9): 0902002.
- [10] Nomura K, Ohta H, Takagi A, et al. Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors [J]. Nature, 2004, 432(7016): 488-492.
- [11] Fourmont P, Gerlein L F, Fortier F X, et al. Highly efficient thermoelectric microgenerators using nearly room temperature pulsed laser deposition [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10 (12): 10194-10201.
- [12] Aubret A, Houel J, Pereira A, et al. Nondestructive

- encapsulation of CdSe/CdS quantum dots in an inorganic matrix by pulsed laser deposition[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(34): 22361-22368.
- [13] Bhandari S, Hao B Y, Waters K, et al. Two-dimensional gold quantum dots with tunable bandgaps [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(4): 4347-4353.
- [14] Shen Y, Hong J I, Xu S, et al. A general approach for fabricating arc-shaped composite nanowire arrays by pulsed laser deposition[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(5): 703-707.
- [15] Casari C S, Giannuzzi C S, Russo V. Carbon-atom wires produced by nanosecond pulsed laser deposition in a background gas [J]. *Carbon*, 2016, 104: 190-195.
- [16] Yao J D, Zheng Z Q, Yang G W. Production of large-area 2D materials for high-performance photodetectors by pulsed-laser deposition [J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 106: 100573.
- [17] Serna M I, Yoo S H, Moreno S, et al. Large-area deposition of MoS₂ by pulsed laser deposition with *in situ* thickness control[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(6): 6054-6061.
- [18] Zubir N S, Zhang H Q, Zou G S, et al. Large-area Die-attachment sintered by organic-free Ag sintering material at low temperature[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2019, 48(11): 7562-7572.
- [19] Zhao X L, Deng Z Y, Long Y, et al. Multifunctional sensing platform with pulsed-laser-deposited silver nanoporous structures[J]. *Sensors and Actuators A*, 2019, 293: 136-144.
- [20] Huerta-Flores A M, Chen J C, Torres-Martínez L M, et al. Laser assisted chemical vapor deposition of nanostructured NaTaO₃ and SrTiO₃ thin films for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Fuel*, 2017, 197: 174-185.
- [21] Caricato A P, Luches A. Applications of the matrix-assisted pulsed laser evaporation method for the deposition of organic, biological and nanoparticle thin films: a review [J]. *Applied Physics A*, 2011, 105(3): 565-582.
- [22] Vatsya S R, Virk K S. Solution of two-temperature thermal diffusion model of laser-metal interactions [J]. *Journal of Laser Applications*, 2003, 15(4): 273-278.
- [23] Castillejo M, Ossi P M, Zhigilei L. *Lasers in materials science* [M]. Cham: Springer International Publishing, 2014.
- [24] Stoian R, Boyle M, Thoss A, et al. Laser ablation of dielectrics with temporally shaped femtosecond pulses [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(3): 353-355.
- [25] Siew W O, Yap S S, Yong T K, et al. Effects of phase explosion in pulsed laser deposition of nickel thin film and sub-micron droplets [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(7): 2775-2778.
- [26] Chen J K, Beraun J E, Tham C L. Ultrafast thermoelasticity for short-pulse laser heating [J]. *International Journal of Engineering Science*, 2004, 42(8/9): 793-807.
- [27] Singh R K, Narayan J. Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: physics and theoretical model[J]. *Physical Review B*, 1990, 41(13): 8843-8859.
- [28] Farid N, Harilal S S, Ding H, et al. Emission features and expansion dynamics of nanosecond laser ablation plumes at different ambient pressures [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(3): 033107.
- [29] Yang Y F. Study on preparation and properties of ZnO thin films by PLD [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2008. 杨义发. 脉冲激光沉积 ZnO 薄膜及其性质研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.
- [30] Tang W Z. Preparation principle, technology and application of thin film materials [M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003. 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用 [M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
- [31] Feng B, Shen D Z, Wang W G, et al. Cooperative bilayer of lattice-disordered nanoparticles as room-temperature sinterable nanoarchitecture for device integrations [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(18): 16972-16980.
- [32] Wang W G, Zou G S, Jia Q, et al. Mechanical properties and microstructure of low temperature sintered joints using organic-free silver nanostructured film for Die attachment of SiC power electronics[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2020, 793: 139894.
- [33] Budner B, Kuźma M, Nasiłowska B, et al. Fabrication of silver nanoisland films by pulsed laser deposition for surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2019, 10: 882-893.
- [34] Nikov R G, Nedyalkov N N, Atanasov P A, et al. Characterization of Ag nanostructures fabricated by laser-induced dewetting of thin films [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 374: 36-41.
- [35] Angelina J T T, Ganesan S, Panicker T M R, et al. Pulsed laser deposition of silver nanoparticles on prosthetic heart valve material to prevent bacterial infection[J]. *Materials Technology*, 2017, 32(3):

- 148-155.
- [36] Tugui C, Ursu C, Zaltariov M F, et al. Silver thin films generated by Pulsed Laser Deposition on plasma-treated surface of silicones to get dielectric elastomer transducers [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 358: 282-292.
- [37] Nikov R G, Dikovska A O, Nedyalkov N N, et al. Au nanostructure fabrication by pulsed laser deposition in open air: influence of the deposition geometry[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2017, 8: 2438-2445.
- [38] Nikov R G, Dikovska A O, Nedyalkov N N, et al. Fabrication of Au nanostructures by pulsed laser deposition in air [J]. *Proceedings of SPIE*, 2017, 10226: 102260F.
- [39] Zanchi C, Lucotti A, Tommasini M, et al. Pulsed laser deposition of gold thin films with long-range spatial uniform SERS activity [J]. *Applied Physics A*, 2019, 125(5): 1-9.
- [40] Kesarwani R, Dey P P, Khare A. Correlation between surface scaling behavior and surface plasmon resonance properties of semitransparent nanostructured Cu thin films deposited via PLD [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(14): 7967-7974.
- [41] Gontad F, Lorusso A, Manousaki A, et al. Morphology and structure of Nb thin films grown by pulsed laser deposition at different substrate temperatures [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2016, 32(11): 1192-1196.
- [42] Schumacher P, Mayr S G, Rauschenbach B. Topography evolution of germanium thin films synthesized by pulsed laser deposition [J]. *AIP Advances*, 2017, 7(4): 045115.
- [43] Abdellaoui N, Pereira A, Novotny M, et al. *In situ* monitoring of electrical resistance during deposition of Ag and Al thin films by pulsed laser deposition: comparative study [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 418: 517-521.
- [44] Zhao W Z, Shen D Z, Zou G S, et al. Super black iron nanostructures with broadband ultralow reflectance for efficient photothermal conversion [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 521: 146388.
- [45] Verma S, Rao B T, Detty A P, et al. Surface plasmon resonances of Ag-Au alloy nanoparticle films grown by sequential pulsed laser deposition at different compositions and temperatures [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(13): 133105.
- [46] Irissou E, Laplante F, Garbarino S, et al. Structural and electrochemical characterization of metastable PtAu bulk and surface alloys prepared by crossed-beam pulsed laser deposition [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(5): 2192-2199.
- [47] Hamel C, Garbarino S, Irissou É, et al. Structural and electrochemical properties of nanocrystalline PtRu alloys prepared by crossed-beam pulsed laser deposition [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(44): 18931-18939.
- [48] Jia Q, Zou G S, Wang W G, et al. Sintering mechanism of a supersaturated Ag-Cu nanoalloy film for power electronic packaging [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(14): 16743-16752.
- [49] Hu P, Tong X L, Hu W, et al. Research on the technology of pulsed laser deposition of Pd/Ag films [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(1): 013102.
胡畔, 童杏林, 胡巍, 等. 脉冲激光沉积 Pd/Ag 膜的工艺研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(1): 013102.
- [50] Wang C Z, Dong K, Wang L Y, et al. Ti-Pd alloy template and nanowires array copied from anodic aluminum oxide template by pulsed laser deposition [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2017, 180(1): 91-101.
- [51] Qu D Q, Ling Y C, Wang J, et al. The preparation of flexible Ni-Mn-In thin films on mica substrates by pulsed laser deposition [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 488: 165244.
- [52] Grigorescu C E A, Valerio E, Monnereau O, et al. Pulsed laser deposition of Co-based Tailored-Heusler alloys [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(19): 8102-8106.
- [53] Cropper M D. Thin films of AlCrFeCoNiCu high-entropy alloy by pulsed laser deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 455: 153-159.
- [54] Lu T W, Feng C S, Wang Z, et al. Microstructures and mechanical properties of CoCrFeNiAl_{0.3} high-entropy alloy thin films by pulsed laser deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 494: 72-79.
- [55] Galipaud J, Martin M H, Roué L, et al. Pulsed laser deposition of PdCuAu alloy membranes for hydrogen absorption study [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(47): 26451-26458.
- [56] Zhang H X, Feng P X. Fabrication and characterization of few-layer graphene [J]. *Carbon*, 2010, 48(2): 359-364.
- [57] Koh A T T, Foong Y M, Chua D H C. Comparison of the mechanism of low defect few-layer graphene fabricated on different metals by pulsed laser deposition [J]. *Diamond and Related Materials*, 2012, 25: 98-102.
- [58] Fortgang P, Tite T, Barnier V, et al. Robust electrografting on self-organized 3D graphene

- electrodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(2): 1424-1433.
- [59] Juvaid M M, Sarkar S, Gogoi P K, et al. Direct growth of wafer-scale, transparent, p-type reduced-graphene-oxide-like thin films by pulsed laser deposition[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(3): 3290-3298.
- [60] Lu Y M, Huang G J, Wang S, et al. Effect of oxygen atmosphere on infrared properties of non-hydrogenated diamond-like carbon films[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(4): 0403005. 陆益敏, 黄国俊, 王赛, 等. 氧气氛环境对无氢类金刚石膜红外性能的影响[J]. *中国激光*, 2020, 47(4): 0403005.
- [61] Panda M, Krishnan R, Madapu K K, et al. Influence of particulate on surface energy and mechanical property of diamond-like carbon films synthesized by pulsed laser deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 484: 1176-1183.
- [62] Popescu A, Stan G, Duta L, et al. The role of ambient gas and pressure on the structuring of hard diamond-like carbon films synthesized by pulsed laser deposition[J]. *Materials*, 2015, 8(6): 3284-3305.
- [63] Panda M, Mangamma G, Krishnan R, et al. Nano scale investigation of particulate contribution to diamond like carbon film by pulsed laser deposition [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(8): 6016-6028.
- [64] Zani A, Dellasega D, Russo V, et al. Ultra-low density carbon foams produced by pulsed laser deposition[J]. *Carbon*, 2013, 56: 358-365.
- [65] Dong X M, Liu S B, Song H Y. Carbon film fabricated by femtosecond pulse laser deposition[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(8): 0807002. 董祥明, 刘世炳, 宋海英. 飞秒激光溅射沉积法制备碳薄膜[J]. *中国激光*, 2015, 42(8): 0807002.
- [66] Gobaut B, Orgiani P, Sambri A, et al. Role of oxygen deposition pressure in the formation of Ti defect states in $\text{TiO}_2(001)$ anatase thin films[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(27): 23099-23106.
- [67] Mahjouri-Samani M, Gresback R, Tian M K, et al. Pulsed laser deposition of photoresponsive two-dimensional GaSe nanosheet networks[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(40): 6365-6371.
- [68] Saji K J, Tian K, Snure M, et al. 2D tin monoxide-an unexplored p-type van der waals semiconductor: material characteristics and field effect transistors [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2016, 2(4): 1500453.
- [69] Yao J, Zheng Z, Yang G. Layered tin monoselenide as advanced photothermal conversion materials for efficient solar energy-driven water evaporation [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(6): 2876-2886.
- [70] Serna M I, Hasan S M N, Nam S, et al. Low-temperature deposition of layered SnSe_2 for heterojunction diodes [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(16): 1800128.
- [71] Wang H C, Chan C H, Suen C H, et al. Magnetotransport properties of layered topological material ZrTe_2 thin film[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(5): 6008-6016.
- [72] An F, Qu K, Zhong G K, et al. Highly flexible and twistable freestanding single crystalline magnetite film with robust magnetism[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(31): 2003495.
- [73] Giuffredi G, Mezzetti A, Perego A, et al. Non-equilibrium synthesis of highly active nanostructured, oxygen-incorporated amorphous molybdenum sulfide HER electrocatalyst [J]. *Small*, 2020, 16(44): 2004047.
- [74] Karnati P, Haque A, Taufique M F N, et al. A systematic study on the structural and optical properties of vertically aligned zinc oxide nanorods grown by high pressure assisted pulsed laser deposition technique [J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(2): E62.
- [75] Patra N, Prajapat C L, Babu P D, et al. Pulsed laser deposited Co_2FeSi Heusler alloy thin films: effect of different thermal growth processes [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 804: 470-485.
- [76] Singh A V, Khodadadi B, Mohammadi J B, et al. Bulk single crystal-like structural and magnetic characteristics of epitaxial spinel ferrite thin films with elimination of antiphase boundaries [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(30): 1701222.
- [77] Tang Y L, Zhu Y L, Ma X L, et al. A coherently strained monoclinic $[111]$ PbTiO_3 film exhibiting zero Poisson's ratio state [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(35): 1901687.
- [78] Scheiderer P, Schmitt M, Gabel J, et al. Tailoring materials for mottronics: excess oxygen doping of a prototypical Mott insulator [J]. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2018, 30(25): e1706708.
- [79] Shetty S, Damodaran A, Wang K, et al. Relaxor behavior in ordered lead magnesium niobate ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$) thin films [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(5): 1804258.
- [80] Zhang W R, Mazza A R, Skoropata E, et al. Applying configurational complexity to the 2D ruddlesden-popper crystal structure [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(10): 13030-13037.
- [81] Yang Z, Hao J, Yuan S, et al. Field-effect transistors based on amorphous black phosphorus

- ultrathin films by pulsed laser deposition [J]. *Advanced Materials* (Deerfield Beach, Fla.), 2015, 27(25): 3748-3754.
- [82] Bellus M Z, Yang Z B, Zereshki P, et al. Efficient hole transfer from monolayer WS_2 to ultrathin amorphous black phosphorus [J]. *Nanoscale Horizons*, 2019, 4(1): 236-242.
- [83] Glavin N R, Muratore C, Jespersen M L, et al. Nanoelectronics: amorphous boron nitride: a universal, ultrathin dielectric for 2D nanoelectronics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(16): 2771.
- [84] Feng P X, Sajjad M. Few-atomic-layer boron nitride sheets syntheses and applications for semiconductor diodes[J]. *Materials Letters*, 2012, 89: 206-208.
- [85] Zheng J X, Zheng X H, Shen T, et al. Microstructure and tribochemical behavior of CN_x films deposited by iterative pulsed laser deposition [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2012, 39(6): 0607001.
郑晋翔, 郑晓华, 沈涛, 等. 递进式脉冲激光沉积 CN_x 薄膜的组织结构与摩擦学特性 [J]. *中国激光*, 2012, 39(6): 0607001.
- [86] Novotný M, Bulir J, Bensalah-Ledoux A, et al. Optical properties of zinc phthalocyanine thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Applied Physics A*, 2014, 117(1): 377-381.
- [87] Novotný M, Šebera J, Bensalah-Ledoux A, et al. The growth of zinc phthalocyanine thin films by pulsed laser deposition [J]. *Journal of Materials Research*, 2016, 31(1): 163-172.
- [88] Hussein M T, Mohammed R R. Study the nonlinearity characteristics of organic-semiconductor (CuPc) prepared via pulsed laser deposition technique with different thickness [J]. *Nano Hybrids and Composites*, 2019, 27: 11-20.
- [89] Wang X Y, Tang Y Z. Mechanical properties of composite materials [M]. Changsha: National University of Defense Technology press, 1988.
王兴业, 唐羽章. 复合材料力学性能[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1988.
- [90] Shin Y J, Kim Y, Kang S J, et al. Interface control of ferroelectricity in an $\text{SrRuO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ capacitor and its critical thickness [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(19): 1602795.
- [91] Ko E K, Mun J, Lee H G, et al. Oxygen vacancy engineering for highly tunable ferromagnetic properties: a case of SrRuO_3 ultrathin film with a SrTiO_3 capping layer [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(50): 2001486.
- [92] Zhong G K, An F, Bitla Y, et al. Deterministic, reversible, and nonvolatile low-voltage writing of magnetic domains in epitaxial $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ heterostructure[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(9): 9558-9567.
- [93] Kunturu P, Zachariadis C, Witczak L, et al. Tandem Si micropillar array photocathodes with conformal copper oxide and a protection layer by pulsed laser deposition[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(44): 41402-41414.
- [94] Dong G, Zhou Z, Guan M, et al. Thermal driven giant spin dynamics at three-dimensional heteroepitaxial interface in $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ -pillar nanocomposites[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4): 3751-3758.
- [95] Liu X, Du B S, Sun Y, et al. Sensitive room temperature photoluminescence-based sensing of H_2S with novel CuO-ZnO nanorods [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(25): 16379-16385.
- [96] Lee D, Gao X, Sun L X, et al. Colossal oxygen vacancy formation at a fluorite-bixbyite interface[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1-7.
- [97] Qi Z M, Tang J L, Misra S, et al. Enhancing electrochemical performance of thin film lithium ion battery via introducing tilted metal nanopillars as effective current collectors[J]. *Nano Energy*, 2020, 69: 104381.
- [98] Lu Z J, Xu Y, Yu Y Q, et al. Ultrahigh speed and broadband few-layer MoTe_2/Si 2D-3D heterojunction-based photodiodes fabricated by pulsed laser deposition[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(9): 1907951.
- [99] Yao J D, Zheng Z Q, Yang G W. Promoting the performance of layered-material photodetectors by alloy engineering [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(20): 12915-12924.
- [100] Yao J, Yang G. Flexible and high-performance all-2D photodetector for wearable devices [J]. *Small* (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany), 2018, 14(21): e1704524.
- [101] Yang Z B, Jie W J, Mak C H, et al. Wafer-scale synthesis of high-quality semiconducting two-dimensional layered InSe with broadband photoresponse[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 4225-4236.
- [102] 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.
莫观孔, 刘家辉, 邹卓良, 等. 脉冲激光沉积法制备低阻掺杂氧化锌薄膜及其光电性能 [J]. *中国激光*,

- 2019, 46(10): 1003001.
- [103] Chen C, Li H, Jin J J, et al. Long-lasting nanophosphors applied to UV-resistant and energy storage perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(20): 1700758.
- [104] Kupfer B, Majhi K, Keller D A, et al. Thin film $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ heterojunction solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(1): 1401007.
- [105] Park J H, Kim D H, Shin S S, et al. A hierarchically organized photoelectrode architecture for highly efficient CdS/CdSe-sensitized solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(3): 1300395.
- [106] Evans A, Martynczuk J, Stender D, et al. Low-temperature micro-solid oxide fuel cells with partially amorphous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ Cathodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(1): 1400747.
- [107] Ju Y W, Hyodo J, Inoishi A, et al. Double columnar structure with a nanogradient composite for increased oxygen diffusivity and reduction activity [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(17): 1400783.
- [108] Pfenninger R, Afyon S, Garbayo I, et al. Lithium titanate anode thin films for Li-ion solid state battery based on garnets[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(21): 1800879.
- [109] Ni S B, Huang P, Chao D L, et al. Amorphous GaN @Cu freestanding electrode for high-performance Li-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(35): 1701808.
- [110] Qi Z M, Jian J, Huang J J, et al. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{Au}$ nanocomposite thin film cathode with enhanced electrochemical properties[J]. *Nano Energy*, 2018, 46: 290-296.
- [111] Mihailescu I N, Bociaga D, Socol G, et al. Fabrication of antimicrobial silver-doped carbon structures by combinatorial pulsed laser deposition [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2016, 515(1/2): 592-606.
- [112] Dykas M, Desai S K, Patra A, et al. Identification of biofilm inhibitors by screening combinatorial libraries of metal oxide thin films [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(15): 12510-12517.
- [113] Rau J V, Curcio M, Raucci M G, et al. Cu-releasing bioactive glass coatings and their *in vitro* properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(6): 5812-5820.
- [114] Popescu-Pelin G, Ristoscu C, Duta L, et al. Antimicrobial and cytocompatible bovine hydroxyapatite-alumina-zeolite composite coatings synthesized by pulsed laser deposition from low-cost sustainable natural resources [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(10): 4026-4036.
- [115] Kim Y W, Sardari S E, Meyer M T, et al. An ALD aluminum oxide passivated surface acoustic wave sensor for early biofilm detection [J]. *Sensors and Actuators B*, 2012, 163(1): 136-145.
- [116] Zhang H, Yang J, Liu H Z, et al. Study of YBCO superconducting layer using pulse laser deposition for coated conductor [J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41(3): 428-431.
张华, 杨坚, 刘慧舟, 等. 脉冲激光法制备涂层导体 YBCO 超导层的研究 [J]. *功能材料*, 2010, 41(3): 428-431.
- [117] Porokhov N V, Levin E E, Chukharkin M L, et al. Superconducting properties of YBCO thin films grown on [001] quartz substrates by pulsed laser deposition[J]. *Physica C*, 2019, 562: 20-24.
- [118] Ivanov Y P, Soltan S, Albrecht J, et al. The route to supercurrent transparent ferromagnetic barriers in superconducting matrix [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(5): 5655-5661.
- [119] Liu L F, Wang W, Yao Y J, et al. Formation of qualified BaHfO_3 doped $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ film on CeO_2 buffered IBAD-MgO tape by self-seeding pulsed laser deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 1034-1039.
- [120] Gontad F, Lorusso A, Panareo M, et al. Nanomechanical and electrical properties of Nb thin films deposited on Pb substrates by pulsed laser deposition as a new concept photocathode for superconductor cavities[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 2015, 804: 132-136.
- [121] Den J H, Ren T S, Ju L L, et al. High-temperature interface superconductivity in bilayer copper oxide films by pulsed laser deposition [J]. *Science China Materials*, 2020, 63(1): 128-135.
- [122] Feng Z, Yuan J, He G, et al. Tunable critical temperature for superconductivity in FeSe thin films by pulsed laser deposition [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 4039.
- [123] Panda M, Krishnan R, Krishna N G, et al. Tuning the tribological property of PLD deposited DLC-Au nanocomposite thin films[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(7): 8847-8855.
- [124] Feng B, Zou G S, Wang W G, et al. A programmable, gradient-composition strategy producing synergistic and ultrahigh sensitivity amplification for flexible pressure sensing [J]. *Nano Energy*, 2020, 74: 104847.
- [125] Atanasova G, Dikovska A O, Dilova T, et al. Metal-oxide nanostructures produced by PLD in open air for

- gas sensor applications[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 470: 861-869.
- [126] Misra S, Li L G, Jian J, et al. Tailorable Au nanoparticles embedded in epitaxial TiO₂ thin films for tunable optical properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(38): 32895-32902.
- [127] Khan T M, Mujawar M A, Siewerska K E, et al. Atmospheric pulsed laser deposition and thermal annealing of plasmonic silver nanoparticle films[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(44): 445601. [PubMed]
- [128] Dai S J, Yu J, Mo Z Q, et al. Particulate control technology based on pulsed laser deposition [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(1): 0100004.
- 代守军, 余锦, 貂泽强, 等. 脉冲激光沉积微粒控制技术的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(1): 0100004.
- [129] Lu Y M, Huang G J, Cheng Y, et al. Optical and micro-structural properties of the uniform large-area carbon-based films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2020, 104: 103113.
- [130] Tumino F, Casari C S, Passoni M, et al. Pulsed laser deposition of single-layer MoS₂ on Au(111): from nanosized crystals to large-area films [J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(2): 643-655.
- [131] Eason R. Pulsed laser deposition of thin films[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2006.

Research progress on fabrication and applications of high-performance films by pulsed laser deposition

Deng Zhongyang, Jia Qiang, Feng Bin, Liu Lei*

Department of Mechanical Engineering, State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract

Objective With the rapid development and low cost of pulsed lasers, the preparation of high-performance films by pulsed laser deposition (PLD) has become a research hotspot recently. Compared with other film preparation technologies, PLD has many advantages. First, PLD can fabricate most film materials, such as metal films, alloy films, carbon films, compound films, and composite films, due to the high energy density of laser. The crystal structure, micromorphology, and particle dimension of films are controllable and designable by regulating the processing parameters such as laser energy density, background gas pressure, background gas type, substrate material, substrate temperature, and deposition tilt angle. The multicomponent films with desired stoichiometric ratio can be easily obtained by PLD, which contributes to the preparation of multicomponent compound and alloy films. Owing to the high velocity and energy of plasma plume from the laser ablation, the substrate temperature required for film growth is relatively low, even at room temperature. In addition, PLD possesses a high deposition rate, which can attain more than 10 $\mu\text{m}/\text{min}$. Therefore, PLD has become one of the best film deposition technologies. In the past decade, the mechanism of PLD was revealed, and the most cutting-edge research in this field was mainly focused on the preparation and application of film materials. The applications cover many relevant fields such as optoelectronics, sensing, biology, superconductivity, new energy, tribology, catalysis, and electronic packaging. The material forms include zero-dimensional quantum dot doping, one-dimensional nanowires (rods), two-dimensional thin films, and three-dimensional thick films. Current studies show that the film materials prepared by PLD technology possess a very large material system. Therefore, the research status of high-performance films by PLD recently is reviewed systematically from the perspective of material systems, and the application fields are summarized.

Progress Five types of film materials by PLD—metal films, alloy films, carbon films, compound films, and composite films—are summarized. Notably, metal films are one of the simplest film materials. Researchers commonly employ metals to study the effect of deposition parameters on film structure and morphology. Metal films are easily oxidized in the deposition process with high energy input. Therefore, most metal film materials were prepared under a high vacuum or in an inert atmosphere. At present, metal materials by PLD mainly include inert metals such as gold, silver, and copper along with active metals such as niobium, aluminum, and iron (Fig. 2). Compared with metal films, alloy films can exploit the advantages and characteristics of various metals to obtain

better performance or new properties. Therefore, alloy films have significant research and application value. PLD can prepare not only simple binary system alloy films such as AgCu (Fig. 3), AuAg, and PtAg but also complex multisystem alloy films such as Heusler alloy and high-entropy alloys. Recently, PLD has become a significant method for preparing carbon films, including graphene, diamond-like carbon films, and nanostructured porous carbon films (Fig. 4). Compound film is currently one of the most common and widely used material types. Because PLD has the characteristic of keeping the composition of the target and film consistent, the film composition can be controlled by the target to fabricate oxide, nitride, sulfide, and compound films with more complex compositions. Sometimes composition control is also performed by reaction with background gas during the PLD process. Compared with elemental metal films, the mechanism of preparing compound films is more complicated, and the requirements for composition and crystal structure control are more stringent. Therefore, the richness of the material system is far greater than that of elemental metal films. At present, compound films mainly include metallic and nonmetallic compound films (Fig. 5). In addition, there are a few reports on the preparation of phthalocyanine organic compound films by PLD recently. Composite films prepared by PLD possess good design flexibility, which can combine the advantages of multiple materials by structural and material designs (Fig. 6). Composite films have become a hotspot.

The application of the films by PLD in optoelectronics, new energy, biology, superconductivity, and electronic packaging fields has attracted much attention. In the optoelectronics field, two-dimensional compound thin films are mainly used to acquire excellent photoelectric detection performance. In the new energy field, high-performance functional films are mainly applied as photoluminescent materials and electrodes in photovoltaic cells, fuel cells, and lithium batteries. In the biology field, the film prepared by PLD is mainly used as a bacteriostatic coating. In the superconductivity field, high-temperature superconducting films such as Y-Ba-Cu-O (YBCO) films and low-temperature superconducting films such as niobium films are fabricated and their superconducting properties are explored and controlled. In the electronic packaging field, organic-free nanostructure films are prepared for interconnecting SiC power dies and substrates.

Conclusion and Prospect High-performance films by PLD are becoming a hot research direction due to the advantages of PLD, and they have been applied in many relevant fields. However, there are some technical and engineering problems, such as large particle splash and the bottleneck of large-area uniform deposition. From the perspective of process, the development of PLD particle control technology can immensely improve the surface problems due to the large particle splash. In addition, large-area deposition technology is continuously developing and an 8-inch large-area uniform deposition in the literature has been achieved. From the perspective of technology, with the continuous progress of laser technology, the type of laser used in PLD will develop from long pulse nanosecond laser to picosecond and femtosecond laser. Therefore, PLD preparation of high-performance film materials has potentials for industrial application.

Key words laser technique; pulsed laser deposition; functional films

OCIS codes 140.3390; 160.4236; 310.3840; 310.1860