

DOI: 10.12086/oe.2022.210333

## 激光辅助化学气相沉积研究进展

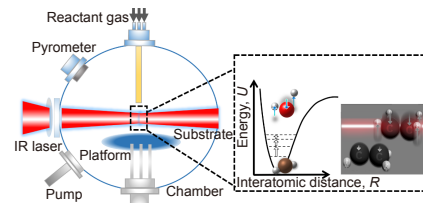
范丽莎<sup>1,2,3</sup>, 刘帆<sup>1,2,3</sup>, 吴国龙<sup>1,2,3</sup>,  
Volodymyr S. Kovalenko<sup>1,2,3,4</sup>, 姚建华<sup>1,2,3\*</sup>

<sup>1</sup>浙江工业大学激光先进制造研究院, 浙江 杭州 310023;

<sup>2</sup>浙江工业大学机械工程学院, 浙江 杭州 310023;

<sup>3</sup>高端激光制造装备省部共建协同创新中心, 浙江 杭州 310023;

<sup>4</sup>乌克兰国立科技大学激光技术研究所, 乌克兰 基辅 03056



**摘要:** 激光化学气相沉积技术 (LCVD) 相较于传统化学气相沉积技术具有低沉积温度、高膜层纯度、高沉积效率等特点, 在各类功能薄膜材料制备上有着巨大的应用前景。围绕激光化学气相沉积技术, 本文详细阐述了激光热解离、激光光解离与激光共振激发解离作用机制, 同时介绍了各类 LCVD 的常用设备, 着重总结了 LCVD 在金属材料、碳基材料、氧化物材料以及半导体材料等各类材料制备应用上的最新研究进展, 特别介绍了 LCVD 制备过程中常用的检测与分析方法, 最后讨论了激光化学气相沉积技术目前所面临的挑战与机遇, 并展望了该技术的发展前景。

**关键词:** 激光化学气相沉积; 薄膜制备; 热解离; 光解离; 共振激发解离

**中图分类号:** TB383.2; TM26

**文献标志码:** A

范丽莎, 刘帆, 吴国龙, 等. 激光辅助化学气相沉积研究进展 [J]. 光电工程, 2022, 49(2): 210333

Fan L S, Liu F, Wu G L, et al. Research progress of laser-assisted chemical vapor deposition[J]. *Opto-Electron Eng*, 2022, 49(2): 210333

## Research progress of laser-assisted chemical vapor deposition

Fan Lisha<sup>1,2,3</sup>, Liu Fan<sup>1,2,3</sup>, Wu Guolong<sup>1,2,3</sup>, Volodymyr S. Kovalenko<sup>1,2,3,4</sup>, Yao Jianhua<sup>1,2,3\*</sup>

<sup>1</sup>Institute of Laser Advanced Manufacturing, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China;

<sup>2</sup>College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China;

<sup>3</sup>Collaborative Innovation Center of High-End Laser Manufacturing Equipment (National 2011 Plan), Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China;

<sup>4</sup>Laser Technology Research Institute, National Technical University of Ukraine, Kiev 03056, Ukraine

**Abstract:** Laser chemical vapor deposition (LCVD) technology has its unique advantages in reducing deposition temperatures, enhancing film purity and directly writing complex thin film patterns compared with conventional chemical vapor deposition (CVD). This technology has been widely applied in thin film deposition and attracted growing attention from both research and industries. This review categorizes the LCVD technology into three types according to the laser-matter interaction mechanisms, including laser pyrolysis, laser photolysis, and laser resonance excitation sensitization. We illustrate the deposition principles governed by the three different mechanisms in detail, and briefly introduce the commonly used equipment, and summarize the latest research

收稿日期: 2021-10-20; 收到修改稿日期: 2021-12-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51975533); 高等学校学科创新海外引智计划项目 (国家“111计划”, D16004)

通信作者: 姚建华, laser@zjut.edu.cn。

版权所有©2022 中国科学院光电技术研究所

progress of LCVD technology in synthesis and applications of metals, carbon-based materials, oxides and semiconductors. The detection and analysis methods used in LCVD are specially introduced, and the challenges and prospects of LCVD in material synthesis are discussed.

**Keywords:** laser chemical vapor deposition; thin film preparation; laser pyrolysis; laser photolysis; laser resonance excitation sensitization

## 1 引言

化学气相沉积 (Chemical vapor deposition, CVD) 是利用前驱反应物气体在高温高压下, 通过原子、分子间的化学反应, 在预置衬底上生成固态薄膜的技术。在传统 CVD 技术中, 整个衬底被加热, 反应物气体在衬底表面流动、反应并最终生成薄膜沉积物, 整个反应过程缓慢 (薄膜沉积速率为 10 nm/min~100 nm/min<sup>[1]</sup>)、能量利用率低, 而且高温生长容易导致膜层质量下降<sup>[2]</sup>。鉴于此, 各类辅助化学气相沉积技术, 如金属有机化合物化学气相沉积技术 (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)<sup>[3]</sup>、等离子化学气相沉积 (plasma chemical vapor deposition, PCVD)<sup>[4]</sup>、热丝化学气相沉积 (hot filament chemical vapor deposition, HFCVD)<sup>[5]</sup>、燃烧化学气相沉积 (combustion chemical vapor deposition, CCVD)<sup>[6]</sup>、激光化学气相沉积 (laser chemical vapor deposition, LCVD)<sup>[7]</sup> 等, 被相继开发出来。其中, LCVD 因其沉积温度低、膜层纯度高、沉积效率高、成膜材料种类广泛以及无需掩膜的高精度选区沉积特性吸引了众多学者的关注, 详见表 1, LCVD 技术在各类薄膜材料如单金属<sup>[8-16]</sup>、碳化物<sup>[17-24]</sup>、氮化物<sup>[25-27]</sup>、氧化物<sup>[28-30]</sup>、陶瓷类功能材料<sup>[31-34]</sup> 等的制备上, 具有巨大的技术优势与应用潜力。

LCVD 是在常规 CVD 设备的基础上, 增加了激光器、光路系统以及激光功率测量装置, 利用激光光束能量来激发/促进前驱气体反应, 可在衬底上实现

选区或大面积薄膜沉积。几乎所有适用于常规 CVD 沉积的材料都可采用 LCVD 方法制备, 具体可参考综述<sup>[35]</sup> 的介绍。按激光作用机制, LCVD 被划分为热解 LCVD 和光解 LCVD<sup>[35]</sup>, 也有分光热混合 LCVD<sup>[36-37]</sup>。在热解 LCVD 中, 激光束诱导衬底局部升温, 热流区域附近的反应气体分子受热碰撞, 发生局部化学反应, 生成大量的活性基团, 随后这些活性基团在加热区域吸附、凝结、结晶、生长成薄膜, 详细作用机制见 1.2 节。热解 LCVD 中, 材料仅在激光辐照区域内沉积, 通过激光直写的方式制备具有复杂微细图案的结构化薄膜。基于热解 LCVD 机制的典型制备系统之一是激光直写系统, 通常采用连续输出的红外激光器<sup>[38]</sup> (如 Nd:YAG 激光器和 CO<sub>2</sub> 激光器), 在精密数控系统的控制下, 在真空沉积腔中实现图案化薄膜的制备。光解 LCVD 依赖于激光束与化学反应物的光化学作用, 前驱体气体分子受到高光子能量激光的激发, 发生直接光解离, 活性解离基团通过重新结合/再分解, 在衬底表面沉积, 适用于大面积成膜, 具体作用机制见 2.2 节。由于直接光解离要求光子能量超过化学反应或分子解离的反应势垒, 因此, 光解 LCVD 通常采用短波长的光源, 如低压汞灯产生的紫外光、准分子激光器及氩离子激光器的倍频输出等<sup>[39-40]</sup>。本文按照激光作用机制, 把 LCVD 分为热解 LCVD、光解 LCVD 以及共振解离 LCVD (非紫外光解) 三类。其中, 共振解离 LCVD 是基于共振激发以及多光子解离作用的一类新型 LCVD 技术<sup>[41]</sup>, 采用波长可调的激光光源 (如红外 CO<sub>2</sub> 激光和 OPO 激光), 通过精确

表 1 各类化学气相沉积技术对比  
Table 1 Comparison of various CVD techniques

技术类别	优点	缺点
MOCVD	大面积制备, 高沉积精度	设备成本高, 材料要求苛刻, 沉积速度慢
PCVD	较低沉积温度, 较快沉积速度, 设备维护简单	反应过程复杂难以控制
HFCVD	大面积制备, 适用于复杂形貌, 操作系统简单	沉积速度慢
CCVD	大气环境下制备	沉积速度慢
LCVD	可局部制备, 高沉积精度/效率/质量, 成膜材料种类广泛	设备成本高, 操作略复杂

调制激光波长, 使激光光子能量与分子内核间的内能模式相匹配, 共振激发反应气体分子的特定内能模式, 将激光能量定向耦合到选定气体分子中, 诱导关键反应分子的高效解离, 从而促进薄膜沉积, 具体作用机制见 3.2 节。表 2 列举了一些常见的 LCVD 光源。

目前, 利用 LCVD 技术已实现了金属膜、介质膜、半导体膜、陶瓷膜和功能薄膜材料的制备。随着激光技术的快速发展以及新型功能器件的层出不穷, LCVD 技术已从单材料沉积、单光源辅助向多材料复合、多光源协同制备的方向发展。然而, 针对 LCVD 技术发展的综述文章都较为久远<sup>[35-37,65]</sup>, 且主要围绕单种材料的介绍, 例如参考文献 [7,26,66-67] 分别介绍了氧化物、碳化硼、碳纳米管、氧化铬的 LCVD 制备工作, 目前亟需对近年来 LCVD 的发展以及相关工作进行总结梳理。本文基于 LCVD 技术的三大作用机制, 首先介绍了 LCVD 技术的沉积机理和典型设备装置, 着重介绍了近年来热解 LCVD、光解 LCVD 以及共振解离 LCVD 在各类型材料制备及应用上的最新研究成果。随后分析了 LCVD 制备过程中常见的实时检测与分析方法。最后总结了 LCVD 技术所面临的挑战与机遇, 展望了该技术的未来发展前景。

## 2 热解 LCVD

热解 LCVD 主要利用激光的局部加热特点, 在衬底表面诱导局部温度场, 从而实现局部薄膜沉积, 是一种制备高分辨率、图案复杂的微纳米结构薄膜的高效制造技术。该技术在材料生长速率方面优于光解 LCVD 与共振解离 LCVD, 是 LCVD 最常见的制备形式。早在 1972 年, Nelson 和 Richardson<sup>[68]</sup> 就通

过扫描 CO<sub>2</sub> 激光束, 在常压下成功热解 CH<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 混合前驱气体, 制备出了直径 0.5 mm、长 25 mm 的碳纤维棒状结构。经过半个世纪的发展, 热解 LCVD 技术取得了蓬勃的发展, 一些研究人员采用 LCVD 技术, 制备了块状、球形、螺旋等复杂的碳纤维支架结构, 证明了 LCVD 在微纳结构制备方面的优势<sup>[69]</sup>。2021 年, Spreafico 和 Christian 等<sup>[70]</sup> 从论文和专利的方面详述了热解 LCVD 在近 20 年的工作。表 3 列举了近年来热解 LCVD 相关的研究工作。

### 2.1 光热解机制

热解 LCVD 的制备机理与常规热 CVD 相似, 不同之处在于热解 LCVD 采用激光辐照方式, 局部加热衬底表面, 形成局部温度场, 反应气体流经热场近表面时, 受热发生化学反应, 产生大量活性自由基和活性原子, 随后在基底表面形成薄膜。LCVD 是一个快热快冷成膜过程, 快速加热会造成大量形核, 成膜区内快速冷却不仅使形核密度增大还有利于形成细小的纳米晶粒, 特别适用于制备具有微细结构的薄膜材料。热解 LCVD 方法通常采用连续输出的红外激光器, 如 Nd:YAG 激光器、光纤激光器和 CO<sub>2</sub> 激光器。与光解 LCVD 相比, 热解 LCVD 过程中, 前驱气体化学反应充分, 激光光源能量高, 薄膜沉积速率高, 具有良好的晶体取向和微观结构控制性。然而, 由于涉及超快的升温降温过程, 热解 LCVD 通常要求衬底导热性好、热力学性能好、热稳定性好、不易熔化。

在热解 LCVD 中, 激光辐照区域内基底表面温度快速升高, 近表面流经的反应气体分子间碰撞加剧,

表 2 常见 LCVD 光源

Table 2 Commonly used laser sources for LCVD

激光器	光谱	波长/nm	单光子能量/eV	参考文献
Nd:YAG	红外	1064	1.2	[42-44]
	绿光	532	2.3	[45-46]
	紫外	351	3.5	[47]
CO <sub>2</sub>	红外	10600	0.1	[48-52]
	红外	9219	0.1	[27, 53, 54]
Ar <sup>+</sup>	可见光	514.5	2.4	[55-57]
InGaAs	红外	808	1.5	[58]
ArF	紫外	193	6.4	[48, 59]
KrCl	紫外	222	5.5	[60]
KrF	紫外	248	5.0	[61-63]
XeCl	紫外	308	4.0	[64]

表 3 最近热解 LCVD 薄膜制备研究工作  
Table 3 Recent reports of thin film deposition using pyrolysis LCVD

年	材料	基体	光源	沉积参数	
				温度/(°C)	速率/( $\mu\text{m}/\text{h}$ )
2021 <sup>[28]</sup>	SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub>	LaAlO <sub>3</sub>	波长808 nm半导体连续激光器	780	8.76
2020 <sup>[71]</sup>	HfO <sub>2</sub>	AlN	波长976 nm半导体连续激光器	600~1300	67
2020 <sup>[72]</sup>	BCN	SiO <sub>2</sub>	波长1064 nm Nd:YAG连续激光器	1100	18.4
2020 <sup>[73]</sup>	ZrCN	C	Nd:YAG连续激光器	1100~1180	40
2020 <sup>[74]</sup>	SrTiO <sub>3</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	波长1064 nm Nd:YAG连续激光器	900	20
2020 <sup>[75]</sup>	Y-doped BaZrO <sub>3</sub>	AlN	波长1064 nm Nd:YAG连续激光器	645.1~656.3	2.67
2020 <sup>[76]</sup>	$\beta$ -Yb <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , X1/X2-Yb <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	AlN	波长808 nm半导体连续激光器	750~1100	114~423、353~943
2019 <sup>[77]</sup>	LaPO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	波长1064 nm Nd:YAG连续激光器	802~847	58.6
2019 <sup>[78]</sup>	SiBCN	Graphite	波长1064 nm Nd:YAG连续激光器	1210~1410	1620

分子间的频繁碰撞, 引起能量的快速转移与积累, 大大提高了分子活性, 使之发生解离、异构化。此时, 激光诱导气体分子能量转移过程中的热激发速度远远快于电离激发速率, 激光可以简单地看作是一个热源。分子体系中的能量转移, 可分为平动-平动转移 (T-T)、平动-转动转移 (T-R)、转动-转动转移 (R-R)、振动-平动/转动转移 (V-T/R)、振动-振动转移 (V-V)、电子-振动转移 (E-V)、电子-电子转移 (E-E) 等。

能量的转移通常是由非热平衡态向热平衡态的过程, 该特征时间又称弛豫时间, 常用  $\tau$  表示。热解 LCVD 中, 前驱分子受热分解过程与能量转移的弛豫时间密切相关。影响能量转移弛豫时间的主要因素包括: 分子密度、体系温度以及混合气体类型等。图 1 为双分子碰撞过程中, 不同能量转移过程的弛豫通道, 数字代表的是单一气体在 1000 mbar、300 K 时的典型弛豫时间。

## 2.2 常用结构与装置

热解 LCVD 常见的实验装置如图 2 所示, 主要包括前驱体气体供给装置、加热系统、激光直写系统、反应真空腔、控制系统 (控制平台移动与激光加工轨

迹等)。热解 LCVD 的激光器系统通常使用连续波输出的激光器, 如 CO<sub>2</sub> 激光器、Nd:YAG 固体激光器等。热解 LCVD 直写系统利用激光扩束系统、衰减器、半透镜等组成的光路传输系统, 将激光束导入沉积腔中, 聚焦在衬底表面, 引起辐照区域局部升温。激光束在衬底表面的扫描路径可通过扫描振镜或者三维移动平台编程控制, 通过激光扫描可以在衬底表面实现选区沉积, 实现具有复杂图案结构的微纳结构制备。在热解 LCVD 薄膜制备过程中, 采用红外线高温计或热电偶实时测量衬底温度, 前驱气体与载气气体的流速通过流量计进行精确控制。

## 2.3 应用

### 2.3.1 纯金属

使用热解 LCVD 制备纯金属薄膜的工作可以追溯至上世纪八十年代, Uesugi 等<sup>[80]</sup> 利用 Ar<sup>+</sup> 激光 (波长 515 nm, 光斑直径 6  $\mu\text{m}$ ) 热解 MO(CO)<sub>6</sub> 前驱体, 在具有多层互连结构的大规模集成电路上成功制备 Mo 金属线。2017 年, Jeong 等<sup>[81]</sup> 开展了大气环境下热解 LCVD 制备 W 膜的研究, 系统分析了不同激光功率下热解 W 膜的生长规律, 发现 W 膜的生长过程可分

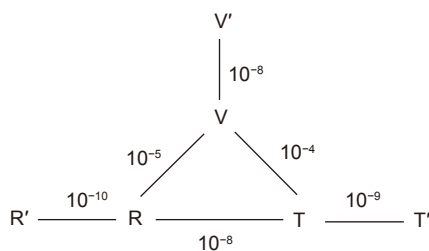


图 1 分子二元碰撞过程中不同能量转移过程的弛豫通道<sup>[79]</sup>

Fig. 1 Different relaxation channels for energy transfer during binary collisions of molecules<sup>[79]</sup>

为孕育、成核和聚结三种阶段：在生长初期，表面吸附的  $W(CO)_6$  分子层在激光光解作用下分解，形成初期 W 晶核；在生长稳定期，W 晶核则主要通过激光热解作用快速生长成岛。图 3(a), (b) 显示了 W 膜生

长的详细情况：随着激光功率从 1.78 W 增至 3.56 W，成核孕育期 (第 I 阶段) 所需时间从 0.5 s 缩减至约 0 s，这是由于光子数的增加加强了衬底上  $W(CO)_6$  吸附分子的分解效率；成核期 (第 II 阶段) 涉及 W 的成核与

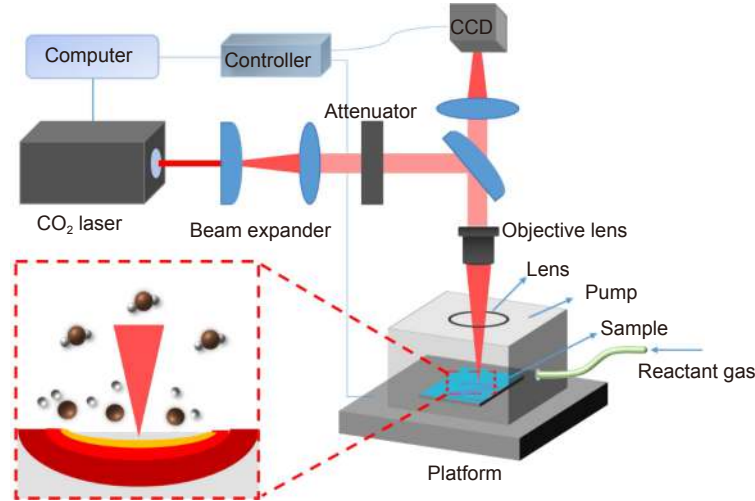


图 2 热解 LCVD 常用实验装置示意图

Fig. 2 Commonly used experimental setup for pyrolysis LCVD

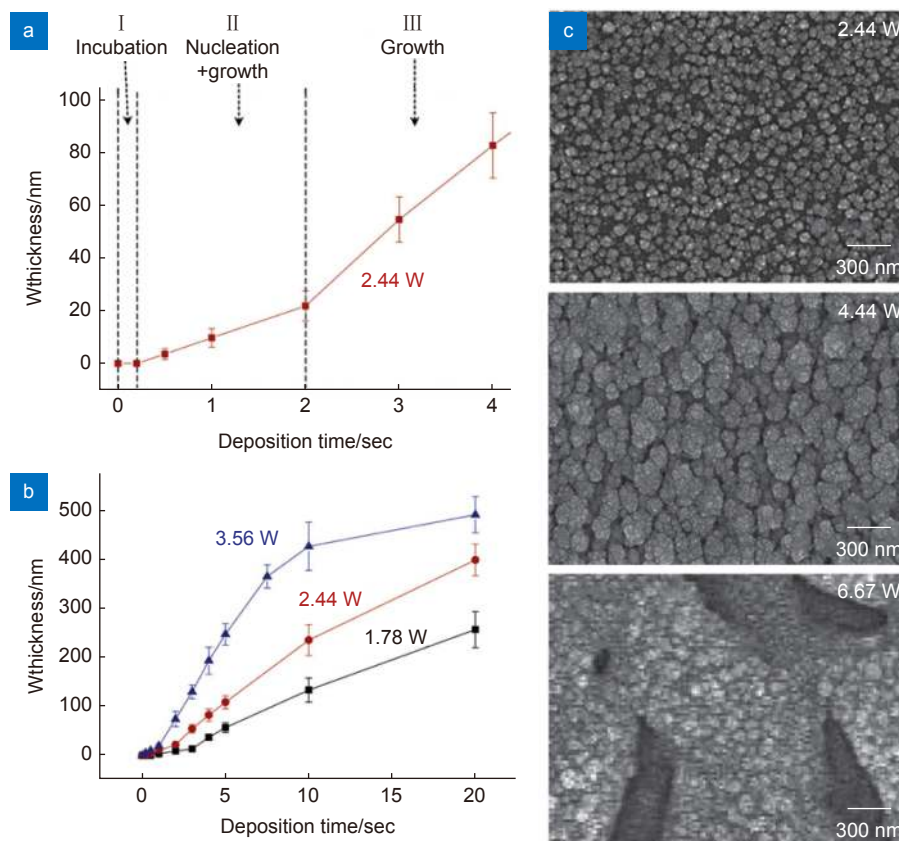


图 3 (a) 2.44 W 沉积的 W 膜孕育、成核和聚结三阶段图；(b) 沉积时间对 W 膜沉积厚度的影响；(c) 激光功率对 W 薄膜表面形貌的影响<sup>[81]</sup>

Fig. 3 (a) Plot of three regimes for incubation, nucleation and coalescence of W deposited at 2.44 W; (b) Thickness of W films deposited on glass substrates plotted as a function of deposition time; (c) Surface morphology of deposited W films deposited at different laser power<sup>[81]</sup>

生长; 在聚结期(第 III 阶段), 从 10 nm~20 nm 的临界厚度开始可以看到稳定的生长速率, 这是由于吸附在表面的前驱体在恒定激光热通量辐照下, 热解趋于连续且稳定。此外, 图 3 (c) 为不同功率下沉积的 W 膜表面形貌, 其颗粒平均直径随着激光功率的增加而增加, 最终产生了具有大空洞的不连续沉积物。同年, 他们<sup>[82]</sup>报道了在常压下, 采用 355 nm UV 激光器, 直写耐腐蚀 Co 金属线, 发现当激光功率从 2.22 W 增加到 3.33 W 时, Co 膜电阻率从 58  $\mu\Omega/\text{cm}$  减小到 19  $\mu\Omega/\text{cm}$ , 验证了激光热解可有效提高 Co 膜结晶质量和性能。

热解 LCVD 也用于制备复杂的金属结构。2005 年, Stuke 等<sup>[83]</sup>以  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}\cdot\text{AlH}_3$  为前驱体, 使用重复频率 10 kHz、波长 530 nm 的脉冲激光在截面为 500  $\mu\text{m}\times 500 \mu\text{m}$  的石英棒上直写同心铝环电极的微笼三维结构。该结构可用于电泳溶液中极小中性物体的无接触处理、精确捕获和转移。2018 年, Ten 等<sup>[84]</sup>使用飞秒激光 (300 fs, 波长 1030 nm) 在扫描速度小于 300  $\mu\text{m}/\text{s}$  时, 通过激光多光子热解  $\text{W}(\text{CO})_6$  成功在 Si 衬底上自组装制备了垂直于激光线偏振方向、厚度为 200 nm、周期为 500 nm 的 W 微纳结构。2019 年, Ning 等<sup>[85]</sup>还采用模拟的方法预测了在所有的 W 膜制备技术中, LCVD 的能耗和真空要求最低。

### 2.3.2 碳基材料

碳纤维复合材料在体育用品、汽车、航空等各个行业的应用越来越多。常见的低压 LCVD 制备碳纤维多使用碳氢化合物中的  $\text{C}_2\text{H}_4$  为前驱气体<sup>[55,86-88]</sup>, 生长速率不超过 22  $\mu\text{m}/\text{s}$ <sup>[89]</sup>。2011 年, Park 等<sup>[90-91]</sup>报道

了采用连续泵浦固体激光器 (波长 532 nm, 光斑直径 20  $\mu\text{m}$ ) 在镍箔上直接一步法制备高透明度、高洁净度、高导电的多层石墨烯图案 (纳米量级), 石墨烯的层数可通过控制激光功率密度以及激光作用时间精确控制, 生产效率较常规 CVD 方法提高了近千倍。2020 年, Um 等<sup>[92]</sup>采用波长 1064 nm 的光纤耦合连续激光器, 在镍基板上直写了电阻率为  $2.45\times 10^{-5} \Omega/\text{m}$  的石墨薄膜, 并提出过高的激光能量密度将会损坏石墨质量, 增加缺陷密度<sup>[93-94]</sup>。

不同于石墨, 金刚石因其优异的机械性能 (高硬度、高耐磨性、高耐腐蚀性) 广泛用于涂层工具领域<sup>[95]</sup>。2000 年, Toth 等<sup>[96]</sup>使用波长 1064 nm 的 Nd:YAG 激光束辐射钨衬底, 诱导衬底表面局部升温, 实现了金刚石生长。他们发现激光诱导温度场分布对金刚石的结晶行为有显著影响: 在低成核密度时, 金刚石由单个微晶组成, 其晶粒尺寸随着离激光辐照中心的距离的增大而减小; 在高的成核密度下, 金刚石具有均匀的晶粒尺寸, 如图 4 所示。2001 年, Zhang 等<sup>[46]</sup>发现随着沉积压力的减小, 氢原子和碳氢自由基平均自由程会增大, 成功在 4 mbar 的低压下, 使用波长 532 nm 的脉冲 Nd:YAG 激光在 Si 衬底上沉积了金刚石微纳颗粒。

典型含碳宽带半导体材料碳化硅 (SiC) 也可采用热解 LCVD 方式实现快速制备。围绕 SiC 材料, 日本东北大学的 Goto 团队先后进行了系统的研究。2014 年, Goto 等<sup>[23,97]</sup>报道了采用 InGaAlAs 多模半导体激光器 (波长 808 nm) 热解  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ , 在 Si(111)/(110) 衬底上制备了  $\beta\text{-SiC}$  膜层。他们发现

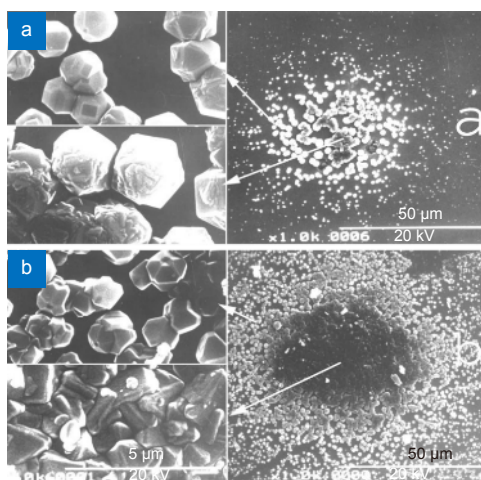


图 4 在钨表面上生长的 (a) 低成核和 (b) 高成核金刚石 SEM 图像<sup>[96]</sup>

Fig. 4 SEM images of diamond grown on tungsten surface of (a) poorly and (b) heavily nucleated<sup>[96]</sup>

随着激光功率、沉积气压的增加,  $\beta$ -SiC 晶体取向由 (111) 向 (110) 转变, 结构由致密的菜花状向锥形转变, 最高沉积速率分别为  $200 \mu\text{m/h}$  与  $3600 \mu\text{m/h}$ , 比常规 CVD 方法快近百倍。从图 5(a) 可以发现, 沉积温度  $1405 \text{ K}$ 、沉积气压  $400 \text{ Pa}$  时,  $\beta$ -SiC 薄膜的晶体取向随机; 当生长条件变为  $1605 \text{ K}$ 、 $600 \text{ Pa}$  时, 晶体呈现 (110) 取向。从图 5(b) 则可以清晰看到, 随着沉积温度与沉积气压的增加,  $\beta$ -SiC 薄膜的晶体取向从 (111) 到转变为随机取向, 最终稳定为 (110) 取向的生长过程。此外, 他们还分别在  $\text{Si}(001)^{[19]}$ 、石墨<sup>[21]</sup>、 $\text{AlN}^{[98]}$ 、玻璃碳板<sup>[99]</sup> 等衬底上实现了  $\beta$ -SiC 薄膜的激光高效热解沉积, 展现了热解 LCVD 在快速成膜方面的优势。此外, Takashi Goto 等还研究了热解 LCVD 过程中, 沉积气压<sup>[100]</sup>、稀释气流量<sup>[17]</sup>、前驱气流量<sup>[100]</sup>、碳化温度/时间<sup>[101]</sup> 对 3C-SiC 外延的影响, 成功在 Si 衬底上生长了取向为 (110)<sup>[102]</sup>、(111)<sup>[103]</sup>、(001)<sup>[104]</sup> 的 3C-SiC 薄膜。

### 2.3.3 氧化物材料

二元氧化物中, 2007 年, Goto 等<sup>[105]</sup> 以  $\text{Y}(\text{dpm})_3$  为前驱体, 采用 Nd:YAG 连续激光器 (波长  $1064 \text{ nm}$ , 光斑直径  $20 \text{ mm}$ ), 利用激光热解作用获得了  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜, 沉积速度达  $300 \mu\text{m/h}$ , 约为常规 CVD 的  $100\sim 1000$  倍。2016 年, Zhao 等<sup>[106]</sup> 采用波长  $1064 \text{ nm}$  的 Nd:YAG 连续激光 (激光功率  $115 \text{ W}\sim 185 \text{ W}$ ), 通过热解  $\text{Ce}(\text{DPM})_4$  前驱气体在  $\text{LaAlO}_3(100)$  基体上制备了具有楔形柱状晶粒的 (100) 取向的  $\text{CeO}_2$  薄膜。最近,

Matsumoto 等<sup>[71]</sup> 分别采用常规 CVD 和热解 LCVD 法, 在多晶  $\text{AlN}$  衬底上制备了高度定向的  $\text{HfO}_2$  膜层, 所使用的激光器为波长  $976 \text{ nm}$  的半导体激光器, 见图 6。其中, 图 6(a), (b) 为  $1173 \text{ K}$  温度下常规 CVD 制备的  $\text{HfO}_2$  膜层表面与截面形貌, 其表面呈现多孔疏松结构 (孔径约为  $100 \text{ nm}\sim 150 \text{ nm}$ ), 薄膜截面呈现树枝状结构; 图 6(c), (e) 为  $1203 \text{ K}$  和  $1383 \text{ K}$  温度下热解 LCVD 制备的  $\text{HfO}_2$  膜层表面与截面形貌, 其中  $1203 \text{ K}$  样品表面由细晶粒组成而截面呈锥形显微结构,  $1383 \text{ K}$  样品表面由锥体结构组成而截面呈现出羽毛状的柱状微结构。从图 6(g) 和图 6(h) 可见, 常规 CVD 在  $765 \text{ K}$  到  $1003 \text{ K}$  的沉积温度下沉积速率在  $5 \mu\text{m/h}\sim 22 \mu\text{m/h}$ , 随着沉积温度的升高,  $\text{HfO}_2$  薄膜的形态由无定形结构演变为结晶和多孔结构; 而热解 LCVD 生长 (020)、(002) 取向的  $\text{HfO}_2$  薄膜沉积速率分别保持在  $100 \mu\text{m/h}$  和  $67 \mu\text{m/h}$  左右, 沉积温度对沉积速率无明显影响, 是常规 CVD 技术的  $3\sim 5$  倍, 其形貌演变随着温度的升高由柱状结构转为圆锥体结构最后转变为具有羽毛状结构的柱状微结构。除了以上所提到的材料, 其他二元氧化物材料, 包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[107,108]</sup>、 $\text{TiO}_2$ <sup>[109]</sup>、 $\text{ZrO}$ <sup>[110]</sup>、 $\text{ZnO}$ <sup>[111]</sup>、 $\text{SiO}_2$ <sup>[112]</sup>、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[113]</sup> 等均有报道可使用热解 LCVD 方法制备。

三元氧化物中, Akihiko 等<sup>[76]</sup> 在 2020 年使用半导体连续激光器 (波长  $808 \text{ nm}$ ) 快速热解前驱体, 制备了  $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  和  $\text{X1/X2-Yb}_2\text{SiO}_5$  薄膜, 三种涂层具有不同的优先生长取向, 沉积速率分别达到  $423 \mu\text{m/h}$

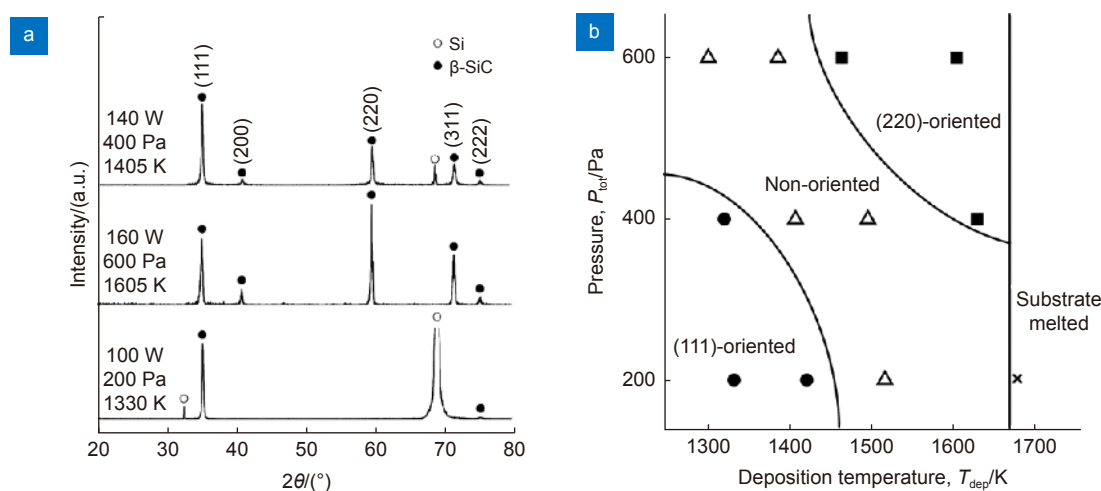


图 5 (a) 在不同激光功率、沉积压力和沉积温度下制备的  $\beta$ -SiC 薄膜 XRD 图;

(b) 激光功率和沉积压力对  $\beta$ -SiC 薄膜择优取向的影响<sup>[97]</sup>

Fig. 5 (a) XRD patterns of the  $\beta$ -SiC films prepared at different laser power, deposition pressure and deposition temperature; (b) Effects of laser power and deposition pressure on preferred crystalline orientations of  $\beta$ -SiC films<sup>[97]</sup>

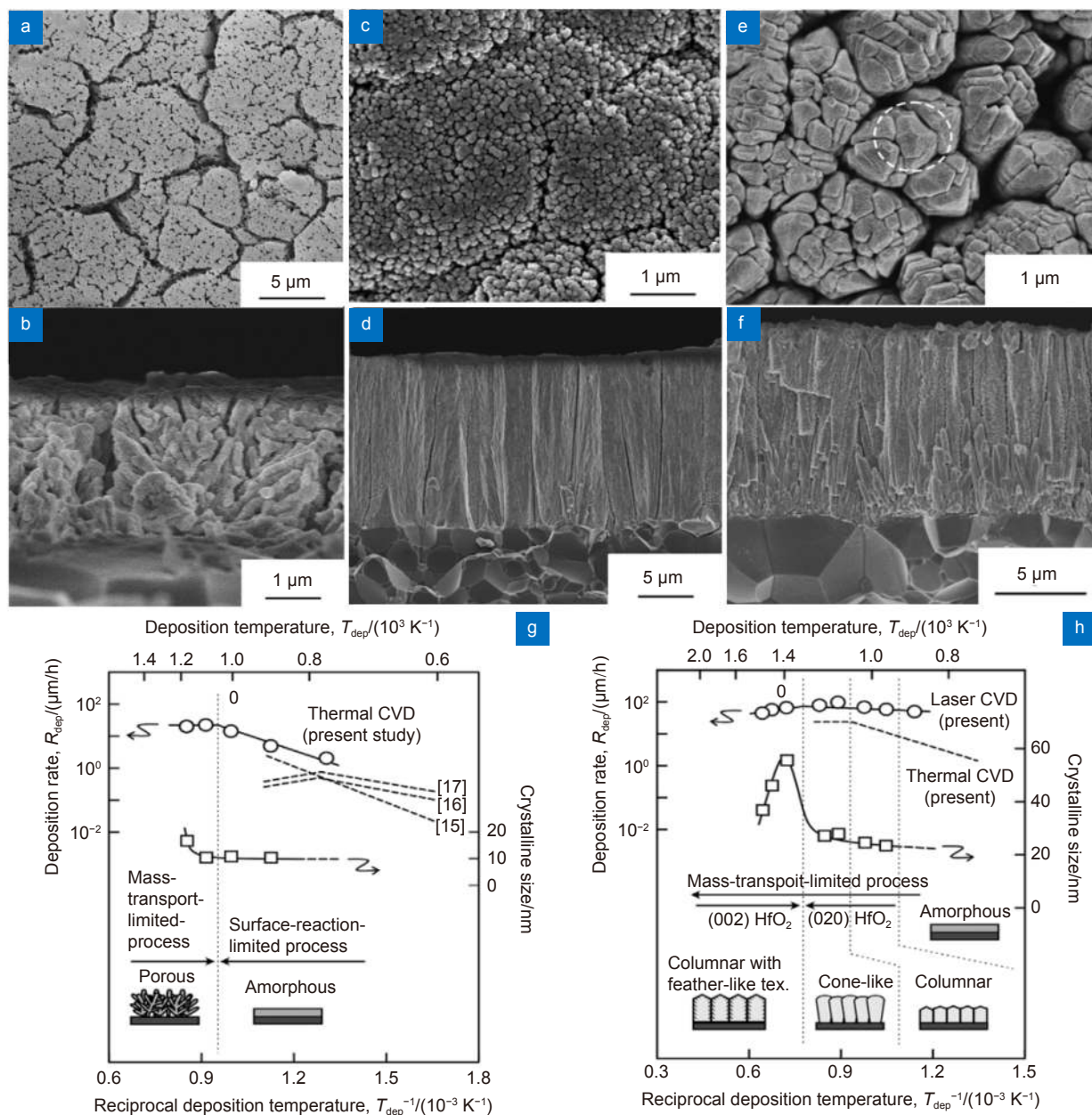


图6 使用传统CVD于1173 K制备的 $\text{HfO}_2$ 薄膜(a)表面和(b)横截面扫描电镜图像,使用热解LCVD于1203 K和1383 K制备的 $\text{HfO}_2$ 薄膜(c),(e)表面和(d),(f)横截面扫描电镜图像,(c),(e)沉积温度对(g)常规CVD和(h)热解CVD制备的 $\text{HfO}_2$ 薄膜沉积速率、微晶尺寸、以及形态演化的影响<sup>[71]</sup>

Fig. 6 (a) Surface and (b) cross-sectional SEM images of  $\text{HfO}_2$  films prepared using conventional CVD at 1173 K, (c), (e) surface and the corresponding (d), (f) cross-sectional SEM images of (c), (d)  $\text{HfO}_2$  films prepared at 1203 K and (e), (f)  $\text{HfO}_2$  films prepared at 1383 K by pyrolysis CVD, effect of deposition temperature on deposition rate, crystallite size, and morphological evolution in  $\text{HfO}_2$  films prepared using (g) conventional CVD and (h) pyrolysis CVD<sup>[71]</sup>

和 $943 \mu\text{m/h}$ 。他们<sup>[114]</sup>还在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 衬底上实现了具有致密锥形结构、蛋壳状和毛皮状结构的 $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ 薄膜的快速沉积,最快沉积速率达 $1000 \mu\text{m/h}$ 。2002年, Kimura等<sup>[115]</sup>采用波长为1064 nm的Nd:YAG连续激光器,在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 衬底上热解 $\text{Zr}(\text{dpm})_4$ 和 $\text{Y}(\text{dpm})_3$ ,获得了柱状氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)薄膜,最高沉

积速率达 $660 \mu\text{m/h}$ ,是该研究组之前报道的MOCVD法制备YSZ薄膜沉积速度的6倍以上。其他三元氧化物,包括 $\text{La-P-O}$ <sup>[77]</sup>、 $\text{Ti-N-O}$ <sup>[116]</sup>、 $\text{Al-Ti-O}$ <sup>[117]</sup>、 $\text{Na-Al-O}$ <sup>[118]</sup>、 $\text{Na-Ta-O}$ <sup>[119-120]</sup>、 $\text{Li-Al-O}$ <sup>[121]</sup>、 $\text{Si-C-O}$ <sup>[122]</sup>、 $\text{Sr-C-O}$ <sup>[123]</sup>、 $\text{Ba-Ti-O}$ <sup>[124]</sup>、 $\text{Lu-Eu-O}$ <sup>[125]</sup>等三元氧化物材料均可通过激光热解方式制备。



其中, 日本东北大学的 Goto 团队等采用波长为 1064 nm 的 Nd:YAG 连续激光, 在单晶  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ <sup>[126]</sup>、单晶  $\text{MgO}$ <sup>[127]</sup>、石英玻璃<sup>[128]</sup>、不锈钢<sup>[119]</sup>等衬底上, 通过激光热解, 合成了  $\text{SrTiO}_3$  薄膜, 虽然  $\text{SrTiO}_3$  薄膜是多晶结构, 但是紧密堆积的纳米柱状颗粒大大提高了膜层透明度<sup>[74]</sup>。图 7 为激光功率恒定情况下沉积温度对石英玻璃上制备的  $\text{SrTiO}_3$  薄膜形貌、厚度、晶粒尺寸、晶粒形状和取向的影响: 可以发现, 在沉积温度低于 908 K 时, 尽管 STO 薄膜取向于随机生长, 但它们表现出轻微的 (110) 择优取向, (111)、(100)、(211) 和 (310) 面共存, 表面由细颗粒组成, 此时沉积温度的增加并没有使晶粒明显长大, 这可能是由于温度较低, 前驱体元素的反应能不足所致; 当沉积温度增加到 957 K 时, 薄膜呈现出明显的 (100) 和 (110) 取向共存特征; 当沉积温度达到 1104 K 时, 楔形 (200) 取向晶粒完全消除, 获得了纯 (110) 取向薄膜, 晶粒尺寸也在相应增大, 表面出现裂纹。此外, 其他多元氧化物, 包括 Y-Ba-Cu-O<sup>[129-131]</sup>、Nd-Ba-Cu-O<sup>[132]</sup>、Sm-Ba-Cu-O<sup>[28,133]</sup>、Li-La-Zr-O<sup>[134-135]</sup> 和 Li-La-Ta-O<sup>[134-135]</sup> 也均有采用 LCVD 制备的研究工作报道。

### 2.3.4 多层薄膜材料

热解 LCVD 不仅可以用于单一膜层材料的制备, 也可用于多种材料的多层功能材料制备。2019 年, Sun 等<sup>[136]</sup>报道通过热解 LCVD 法制备高电化学性能的具有类纳米森林结构的 3C-SiC/石墨烯复合薄膜, 如图 8 所示。其中图 8(a), (b) 为沉积温度 1523 K、沉积气压 400 Pa 时沉积的复合薄膜的单个 3C-SiC 纳米晶须横截面形貌, 从图中可以发现, 3C-SiC 晶须在 (111) 取向上生长, 晶格条纹间距 0.252 nm, 石墨烯晶格条纹间距稍大, 为 0.334 nm。在 SiC 晶须边缘 (11-1) 平面外延生长的石墨烯与 SiC 生长方向垂直, 如图 8(c) 的原子模拟结构所示, 由于沉积过程中激光与  $\text{H}_2$  对 SiC 晶须有蚀刻作用, 边缘的 Si 原子被蚀刻形成 Si 原子空位, 其余 C 原子通过 C-C 带相互结合, 在 SiC 晶须边缘外延生长为石墨烯。图 8(e), (f) 为 3C-SiC/石墨烯复合薄膜示意图与其在电流密度为  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、循环 10000 次的恒流充放电长周期比电容变化图, 经过 5000 次循环后, 3C-SiC/石墨烯电极的比电容从第一次循环时的  $6.350 \text{ mF}/\text{cm}^2$  变化到  $5.950 \text{ mF}/\text{cm}^2$ , 电容保持率为 93.7%, 10000 次循环后, 电容为  $5.750 \text{ mF}/\text{cm}^2$ , 电容保持率为 90.5%, 表

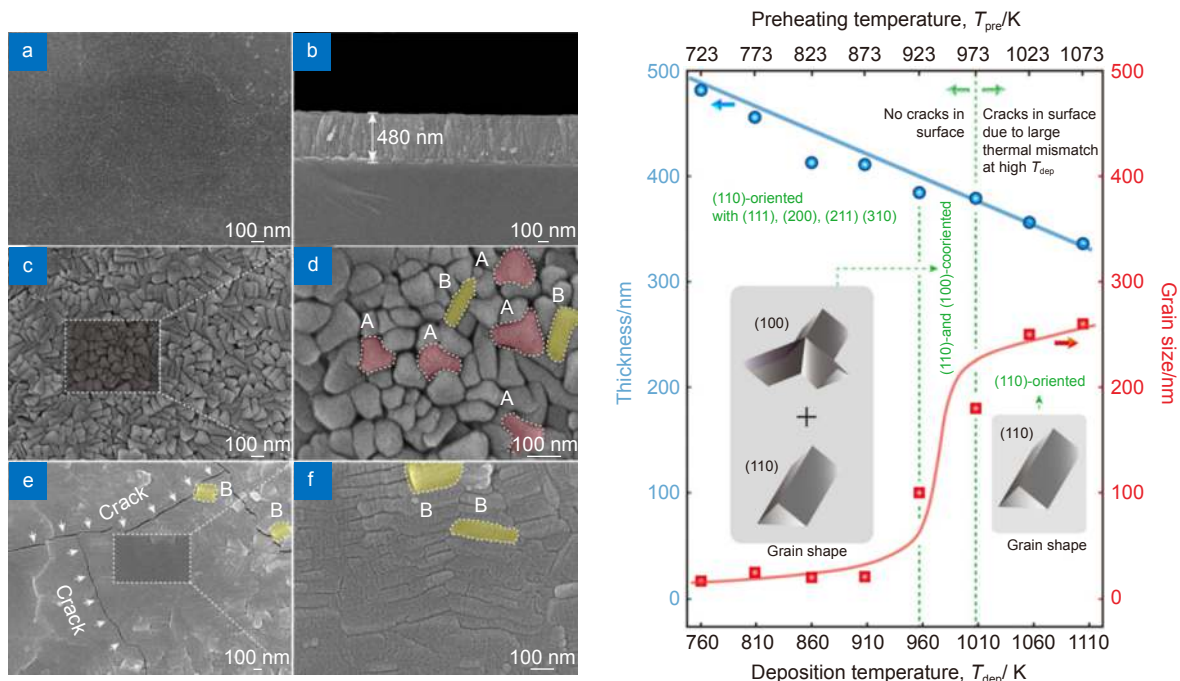


图 7 激光功率 150 W, 沉积温度分别在 760 K (a, b)、957 K (c, d) 和 1104 K (e, f) 时在石英玻璃上制备的  $\text{SrTiO}_3$  薄膜表面和横截面 SEM 图像; (g) 沉积温度对  $\text{SrTiO}_3$  薄膜厚度、晶粒尺寸、晶粒形状和择优取向的影响<sup>[128]</sup>

Fig. 7 Surface and cross-sectional SEM images of the  $\text{SrTiO}_3$  films prepared at 760 K (a, b), 957 K (c, d) and 1104 K (e, f) with a laser power of 150 W, respectively; (g) Influences of the deposition temperature on thickness, grains size, grains shape, and preferred orientation of the  $\text{SrTiO}_3$  films<sup>[128]</sup>

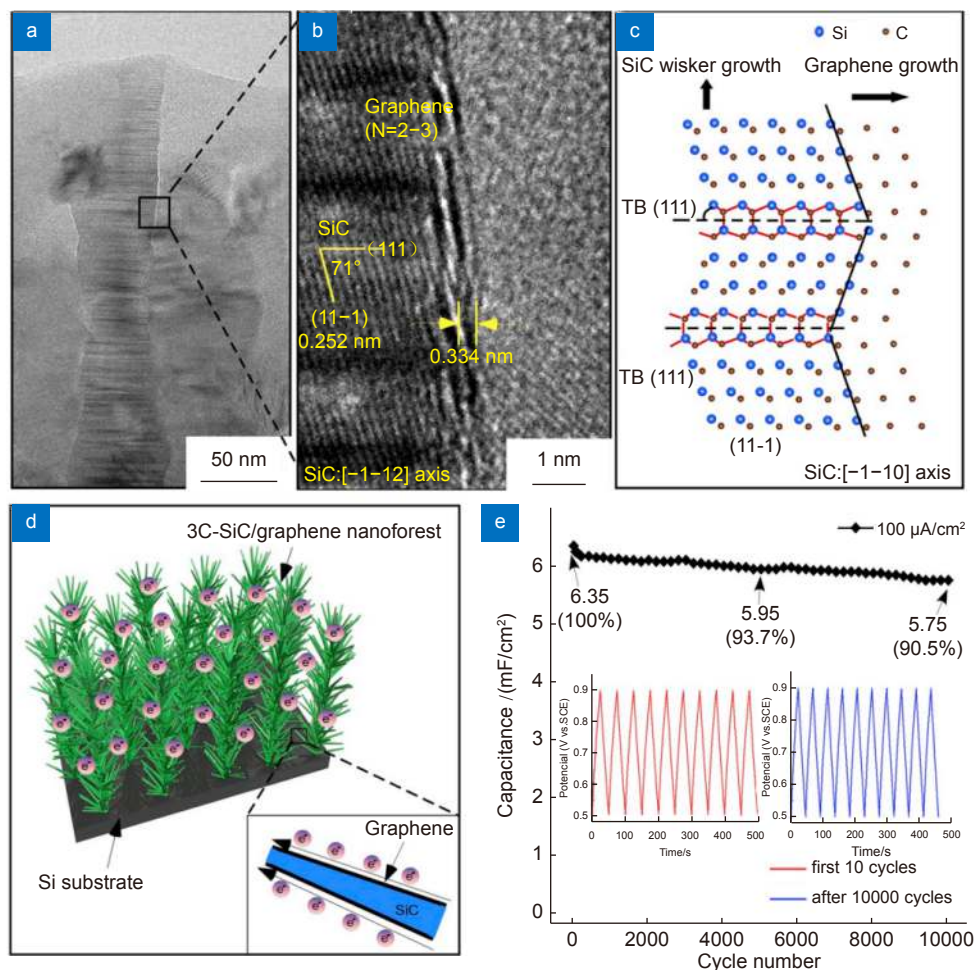


图 8 在 1523 K 和 400 Pa 下沉积的具有类纳米森林结构的 3C-SiC/石墨烯复合薄膜的 (a), (b)TEM 形貌 (c) 原子构型, 具有稳定框架和连续电子路径的 3C-SiC/石墨烯复合薄膜的 (d) 示意图与 (e) 循环性能测试图<sup>[136]</sup>

Fig. 8 (a), (b) TEM observations and (c) atomic configuration of the nanoforest-like 3C-SiC/graphene composite films deposited at 1523 K and 400 Pa, (d) schematic illustration and (e) cycling performance of 3C-SiC/graphene nanoforest composite films with stable framework and continuous electron pathways<sup>[136]</sup>

明了热解 LCVD 制备的石墨烯/3C-SiC 电极的良好循环稳定性。2020 年, Guo 等<sup>[137]</sup> 采用 InGaAs 连续激光器, 制备了电导率达到  $2.23 \times 10^4$  S/m 的石墨/3C-SiC 复合薄膜, 沉积速率达  $5.4 \mu\text{m/h}$ , 是已报道的石墨/3C-SiC 复合薄膜的 8.2 倍。Xu 等<sup>[18]</sup> 发现 LCVD 制备的石墨/3C-SiC 复合薄膜中的石墨烯浓度随着沉积气压的降低而增加, 使得石墨烯网络具有更高的连续性和致密性, 获得的最高电导率可达  $7.60 \times 10^5$  S/m。他们<sup>[42]</sup> 还采用 InGaAs 连续激光器, 在 AlN 衬底上制备了  $\text{ZrO}_2$  纳米颗粒掺杂的无定型  $\text{SiO}_2$  复合薄膜以及其他一些纳米晶掺杂复合薄膜如  $\text{SiC-SiO}_2$ <sup>[138]</sup>,  $\text{Rh-ZrO}_2$ <sup>[139]</sup>,  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[140]</sup>, 沉积速率达  $40 \mu\text{m/h} \sim 300 \mu\text{m/h}$ 。

### 3 光解 LCVD

不同于热解 LCVD, 光解 LCVD 中, 激光通常

采用平行于衬底的水平辐照形式, 如图 9 所示, 使用具有高光子能量的短波长脉冲激光作为光解 LCVD 系统的光源, 见表 4。与热解 LCVD 相比, 光解 LCVD 更有利于降低沉积温度, 所制备薄膜的热应力小, 在沉积过程中, 不易发生溶解与再结晶, 所制备的薄膜均匀性好。但是, 在高能量密度和高沉积气压条件下, 光解反应易生成均一的分子团, 这些分子团容易扩散到沉积腔内壁和通光窗口等处, 生长区域难以控制, 导致沉积效率一般低于热解 LCVD。另一缺点是未完全分解的大分子基团作为副产物与待制备材料共沉积, 影响薄膜纯净度。

#### 3.1 光解机制

光解即分子吸收光子后化学键断裂的过程, 光子能量对于光解非常重要, 当光子能量低于光解所需的

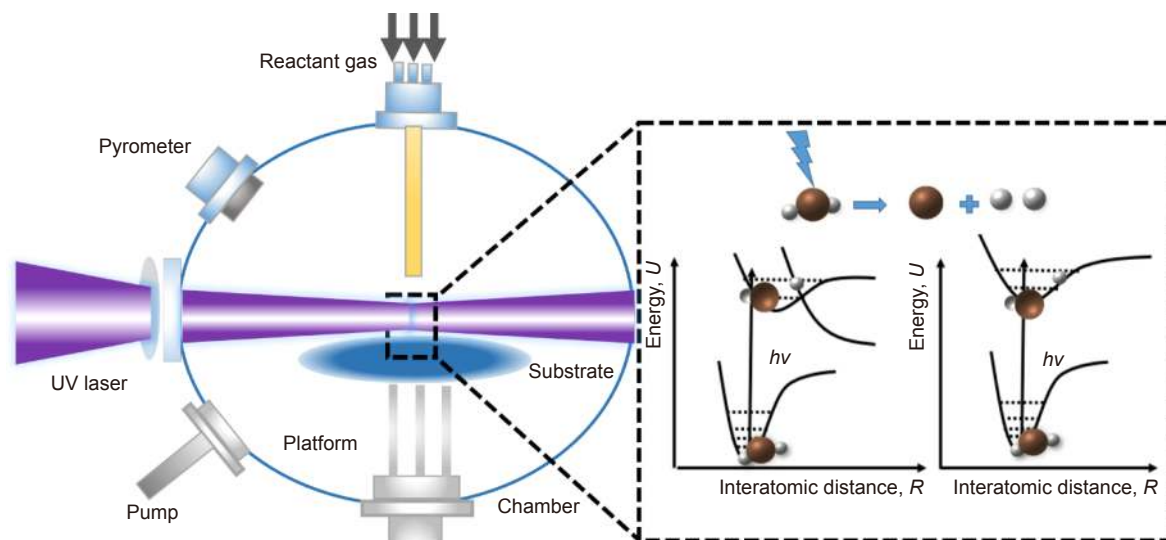


图 9 光解 LCVD 常用实验装置以及光解机制示意图

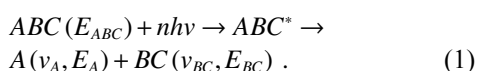
Fig. 9 Commonly used experimental setup and principle of photolysis LCVD

表 4 最近光解 LCVD 制备薄膜的工作总结

Table 4 Reports of thin film deposition using photolysis LCVD recently

年	材料	基体	光源	沉积参数	
				温度/(°C)	速率/( $\mu\text{m}/\text{h}$ )
2020 <sup>[44]</sup>	金刚石	Si	波长532 nm超高斯分布连续激光器	700~900	0.38
2019 <sup>[47]</sup>	W	TFT-LCD	波长351 nm脉宽45 ns Nd:YAG脉冲激光器	>450	-
2018 <sup>[59]</sup>	金刚石	WC	波长193 nm脉宽15 ns ArF、波长248 nm脉宽20 ns KrF准分子激光器	2177	11、10.3
2018 <sup>[142]</sup>	$\beta$ -SiC	$\beta$ -SiC	波长808 nm InGaAlAs半导体激光器	1067~1257	50
2018 <sup>[143]</sup>	$\text{Si}_3\text{N}_4$	Si/PET	波长193 nm ArF准分子激光器	100	0.93
2017 <sup>[144]</sup>	Ni	U	波长248 nm KrF准分子激光器	165~200	-
2011 <sup>[145]</sup>	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	波长248 nm脉宽30 ns KrF准分子激光器	室温	360

能量时, 不会发生光解。因此, 选择具有高光子能量的深紫外波段的激光光源, 是光解 LCVD 的关键。当激光光子能量远超过于反应气体分子或者催化分子的解离能时, 反应气体分子受到激光激发直接解离, 激光光解反应产生的活性自由基在基底表面化学吸附、凝结沉积为纳米结构或薄膜沉积物。光解 LCVD 中的激光光解是指气体分子在吸收激光光子能量后, 跃迁到高能级电子态, 进一步进行解离然后碎片化的过程。通常光解反应可以描述为(以三原子分子 ABC 为例):



其中:  $ABC$  是反应分子,  $ABC^*$  是处于激发态的反应分子,  $A$ 、 $BC$  是光解离产物,  $E_{ABC}$ 、 $E_A$ 、 $E_{BC}$  分别是母体分子和解离产物的内能,  $h\nu$  为吸收光子的能量,  $n$  是吸收光子的数目,  $\nu_A$ 、 $\nu_{BC}$  分别是解离产物的反冲

速度。

单光子吸收的光解反应可分为直接光解和间接光解, 如图 9 所示, 直接光解是指分子在吸收一个光子后从基态跃迁到激发态上, 直接发生解离。直接解离的激发态一般只涉及到一个电子排斥态, 气体分子从基态吸收一个能量为  $h\nu$  的光子后跃迁至电子排斥态, 随后沿着排斥态势能面直接解离, 该过程时间非常短暂, 大约  $10^{-13}$  s, 小于振动周期。间接光解又称为预解离, 是指分子吸收光子后自身并不能进行直接解离, 所跃迁到的激发态是一个束缚型电子态, 能量难以突破束缚态的势垒, 但可以向该能态的势能面交叉的另一电子激发态进行无辐射跃迁, 从而达到解离的效果。间接解离整个过程中, 因为电子排斥的速率非常快, 电子态预解离的速率取决于两个能态之间耦合的强度<sup>[146]</sup>。通过研究光解动力学可以更好地理解光解机

理的本质, 对提高光解效率, 深入理解激光与化学反应过程的作用关系, 解释光解 LCVD 的薄膜沉积原理的意义重大。

### 3.2 常用结构与装置

如图 9 所示, 光解 LCVD 装置主要由激光器、气源供给系统、加热系统、反应腔、废气排放系统以及自动控制系统组成。气体对激光的吸收能力决定激光光解作用效率, 为提高激光光解效率, 所选激光的光子能量需要足够高, 才能被反应气体分子高效吸收, 从而使反应气体分子在激光辐照下发生高效率分解, 实现高速率沉积。因此, 光解 LCVD 采用的激光光源为短波长紫外激光光源, 例如准分子激光器和 Nd:YAG 激光器的高倍频输出。

### 3.3 应用

#### 3.3.1 金属及其氧化物材料

在激光波长大于 375 nm 时, 大多数金属有机前驱体的光学吸收可以忽略不计, LCVD 直写金属结构多以热解为主<sup>[147]</sup>。2006 年, Park 等<sup>[148]</sup>报道了采用

Nd:YLF 激光器 (波长 351 nm, 脉宽 25 ns), 通过光解和热解共同作用解离 W(CO)<sub>6</sub> 前驱体, 在玻璃上无损沉积微米级 W 金属连接线, 所沉积 W 金属连接线的电阻率在 1 Ω/μm 以下, 可用于修复薄膜晶体管-液晶显示面板, 详见图 10。其中, 图 10(a)~(d) 所示为 3 mm/s 的扫描速度下, 激光功率分别为 0.21 mW、0.249 mW、0.468 mW、0.607 mW 时直写 W 线的形貌图。可以发现, 在激光功率为 0.21 mW 时, 出现镀层横线, 横线间隔约为 1 mm; 在功率为 0.249 mW 时, 镀层的表面光滑性和厚度均匀性得到提高; 在功率进一步增加时 (0.468 mW 和 0.607 mW), 沉积 W 线出现海沟形貌, 沟槽的形成可能由于光束中心反应物气体的耗尽/解吸和激光对沉积物的蚀刻。图 10(e) 为测试的镀层电阻率随激光功率的变化过程图, 可见激光功率在 0.3 mW~0.6 mW 时, 沉积 W 线的电阻率小于 1 Ω/μm, 随着激光功率降低至 0.3 mW 以下或增加超过 0.6 mW, 电阻率急剧增加。图 10(f) 为通过光解 LCVD 在玻璃上沉积 W 金属连接线效果图, 可以用于薄膜晶体管-液晶显示面板的电路无损修复。同样使用玻璃衬底

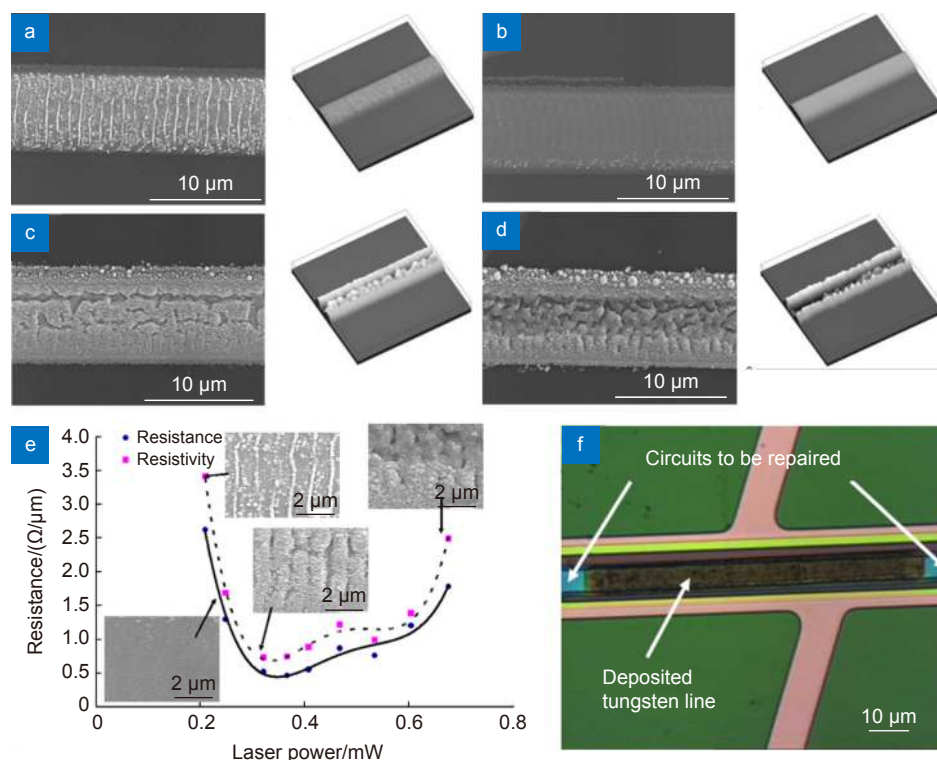


图 10 不同激光功率下沉积的 W 图案 SEM 照片和相应的 3D 图像。

(a) 0.21 mW; (b) 0.249 mW; (c) 0.468 mW; (d) 0.607 mW; (e) 沉积钨的电阻率随激光功率变化图;

(f) LCVD 沉积 W 连接线用于薄膜晶体管-液晶显示电路修复示例<sup>[150]</sup>

Fig. 10 SEM photographs and corresponding 3D images of the deposited tungsten patterns for various laser power.

(a) 0.21 mW; (b) 0.249 mW; (c) 0.468 mW; (d) 0.607 mW; (e) Variation of electrical resistivity of the deposit tungsten with respect to laser power; (f) Example of the tungsten interconnect deposited by LCVD for thin film transistor-liquid crystal display circuit repair<sup>[150]</sup>

与 UV 脉冲激光, 2017 年, Jeong 等<sup>[81]</sup> 进一步分析了所沉积 W 薄膜的结构组成, 发现膜层主要由 W、WO<sub>2</sub> 和 WO<sub>3</sub> 组成, 激光功率越大, WO<sub>2</sub> 和 WO<sub>3</sub> 所占百分比越大, 而膜层电阻率越小。2019 年, 张等<sup>[47]</sup> 在大气环境下, 采用波长 351 nm、脉宽 45 ns 的 Nd:YAG 激光器通过光解 W(CO)<sub>6</sub>, 在薄膜晶体管-液晶显示面板薄膜电路上, 制备了电阻率仅为 0.96 Ω/μm 的钨薄膜。通过 LCVD 的方式可以在基板上无需掩膜的灵活制备出高精度薄膜图案, 并且不损伤基板, 所制备的 W 薄膜可应用于 LCD 电路缺陷的修复。

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 涂层具有非常优异的耐腐蚀性, Mukaida 等<sup>[149]</sup> 早在 1993 年就报道了采用波长为 248 nm 的 KrF 准分子激光, 光解 Ta(OCH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> 前驱气体, 在沉积温度 673 K、激光功率密度 200 J/m<sup>2</sup> 的工艺参数下, 制备铁基 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 致密薄膜, 所制备薄膜材料的电流密度比无涂层的铁基底低 6 个数量级, 该涂层有效提高了铁基体的耐腐蚀性。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜可用于液晶显示屏和其他保护膜层, 2005 年, Sousa 等<sup>[150-151]</sup> 采用波长 248 nm、脉宽 30 ns 的 KrF 激光, 在大气环境下光解 Cr(CO)<sub>6</sub> 前驱气体, 在蓝宝石衬底上制备了 CrO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合薄膜。研究表明, 可以通过控制 O<sub>2</sub>/Cr(CO)<sub>6</sub> 的分压比和激光能量实现多种氧化物结晶相的复合沉积。进一步地, 2011 年, 他们<sup>[145]</sup> 还在蓝宝石上合成了多晶相 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜, 沉积速率为 6 nm/min。2010 年, Meng 等<sup>[152]</sup> 采用波长 532 nm 的 Nd:YAG 脉冲激光器, 通过光解 Ln(thd)<sub>3</sub> 前驱体, 在 SiO<sub>2</sub> 衬底上生成 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜, 在实验过程中, 真空沉积室的气压控制在 10 mTorr (1 Torr=133.322 Pa) 以下。2014 年, Chen 等<sup>[153]</sup> 在时间分辨率激态分子动力学中引入分子动力学算法, 系统研究了 Ln(Cp)<sub>3</sub> 的 LCVD 光解机制。此外, 激光光解 LCVD 还应用于金属氧化物, 如 Fe<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> (0 ≤ x ≤ 1)<sup>[154]</sup>、SnO<sub>2</sub><sup>[155]</sup>、SiO<sub>2</sub><sup>[156]</sup> 等的制备。

### 3.3.2 碳基材料

早在二十世纪之前, 就有部分研究报道紫外激光能有效地分解乙炔前驱体分子合成金刚石, 但仅仅采用紫外激光诱导光解, 并不能为金刚石沉积提供合适的化学环境和物质输运条件<sup>[157-159]</sup>。2018 年, Fan 等<sup>[61]</sup> 将 193 nm 紫外激光引入到燃烧 CVD 中, 发现紫外激光光解能定向解离碳氢基团, 释放了有利于金刚石结晶的氢原子, 可将金刚石生长初期的非金刚石碳相过渡层从 700 nm 缩减至 4 nm, 金刚石结晶质量提高了 4.2%, 生长速度增加了一倍以上, 为开发高质量、大

面积金刚石的大气镀膜工艺提供了一个全新的思路。图 11 是不同激光能量密度下, 金刚石表面和截面微观结构图以及燃烧活性物质在紫外光激发下的反应过程图。金刚石晶粒尺寸随激光能量的增大而增大, 证明紫外激光辐照有效抑制了生长初期的非金刚石碳相的生成, 从而为金刚石的生长提供了理想的结晶环境, 大大减少了金刚石结晶过程中由非金刚石碳相的二次结晶现象, 保证了晶粒的有序长大。他们采用光发射光谱技术, 对燃烧火焰中的活性粒子分布进行了深入分析, 发现紫外激光激发有效提高了燃烧火焰中含氢基团的解离。如图 11 所示, 准分子激光器单光子能量为 5 eV, 可诱导燃烧火焰中 C-H 基团以及 O-H 基团的光解离, 从而释放了大量氢原子。他们提出氢原子对非金刚石碳相的选择性刻蚀是抑制非金刚石碳相的原因。同年, 他们<sup>[59]</sup> 还比较研究了不同波长 (193 nm 和 248 nm) 紫外光辐射对金刚石生长的影响规律, 发现具有更高光子能量的 193 nm 紫外激光 (6.4 eV) 可以更有效地提高光解效率, 对金刚石生长的促进作用更为明显。激光对前驱气体/反应物的光解作用与薄膜质量密切相关, 最近, Yang 等<sup>[141]</sup> 在微波等离子体化学气相沉积中引入波长 532 nm 的连续脉冲激光束, 发现当激光功率密度接近 40 W/cm<sup>2</sup> 时, 金刚石拉曼特征峰的半高宽 (FWHM) 最小 (4.2 cm<sup>-1</sup>), 薄膜晶粒尺寸和相纯度最高; 然而, 当激光功率密度超过 60 W/cm<sup>2</sup> 时, 过量的光子辐照会破坏已沉积的金刚石相的 C-C 键, 导致 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 等烃基自由基的富集与 sp<sup>2</sup> 杂化碳和金刚石晶体畸变增加, 最终使得金刚石相纯度降低。

除此外, 氢化碳化硅 (SiC:H) 作为光伏、薄膜晶体管和光电子器件材料, 可以通过改变氢含量来控制其带隙和折射率。2005 年, Lopez 等<sup>[160]</sup> 以 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 为前驱气体, 在衬底温度 250 °C 和环境气压 1.2 kPa 下, 采用 193 nm 波长的 ArF 准分子激光, 利用紫外激光光解作用, 制备了碳含量高达 23% 的非晶氢化碳化硅 (a-SiC:H) 薄膜。使用相同的激光器, 他们通过光解 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/GeH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 混合前驱气体, 合成了 Si<sub>1-x-y</sub>Ge<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 薄膜<sup>[161]</sup>, 并详细讨论了激光能量密度<sup>[162]</sup>、衬底温度<sup>[163]</sup>、气流量<sup>[164]</sup> 等沉积参数对薄膜沉积速率与质量的影响规律。SiC 膜具有较高的硬度、强度和优异的抗氧化与耐腐蚀性能, 是一种优良的高温结构涂层。2018 年, Xu 等<sup>[142]</sup> 采用 808 nm 波长的 InGaAlAs 半导体激光器, 通过直接辐照基底的方式, 合成了

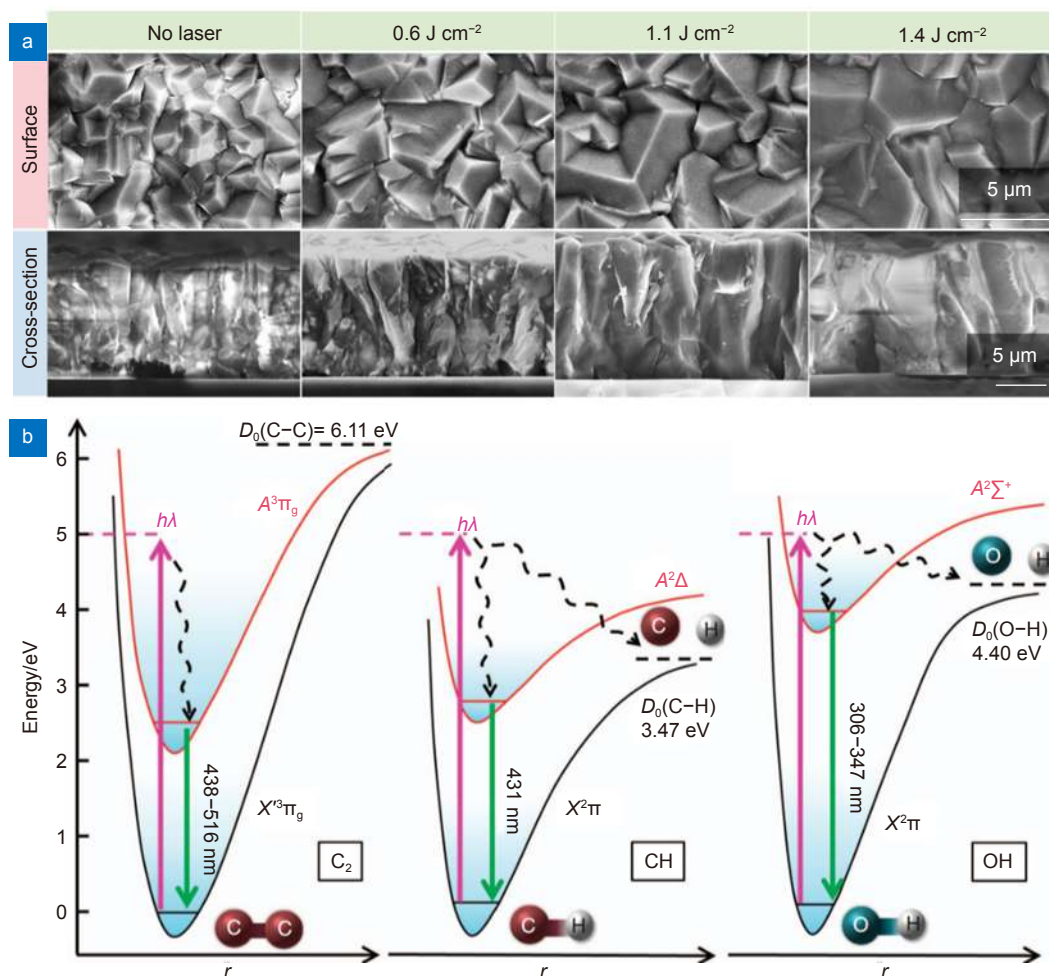


图 11 (a) 不同激光能量密度下金刚石薄膜表面和横截面形貌; (b) 燃烧活性物质在紫外光激发下的解离过程图<sup>[61]</sup>

Fig. 11 (a) Surface and cross-sectional SEM images of diamond films prepared at different laser energy densities; (b) The reaction process diagram of active species in the combustion flame under the ultraviolet light irradiation<sup>[61]</sup>

SiC 薄膜, 他们通过优化激光参数窗口, 每个分子吸收的光子数达到饱和, 过量的光子破坏了 CH<sub>3</sub>-Si 的硅碳键, 导致大量甲基基团的生成, 使得该区域薄膜沉积效率最高, 约 50 μm/h。

### 3.3.3 氮基材料

过渡金属氮化物薄膜的性能丰富, 具有广泛的应用用途<sup>[165]</sup>, 其中, 氮化钛 (TiN) 有较高的导电性和超导性, 可应用于高温结构材料和超导材料。1998 年, Ishihara 等<sup>[166]</sup> 以 TDMAT-NH<sub>3</sub> 或 TDEAT-NH<sub>3</sub> 为反应前驱气体, 利用 193 nm 波长 ArF 准分子激光的光解作用, 在 SiO<sub>2</sub> 上沉积了 TiN 薄膜。他们发现在激光辐照下, TiN 薄膜的电阻率显著降低 (200 °C 时获得的 TiN 电阻达 100 μΩ)。

2011 年, Gong 等<sup>[167-169]</sup> 采用连续 InGaAlAs 半导体激光器 (波长 808 nm、最大功率 200 W), 通过辐照 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板的方式, 光解/热解同步作用解离

C<sub>16</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>Ti/NH<sub>3</sub> 混合前驱气体, 制备了横截面呈柱状、表面纹理呈菜花状的 TiN<sub>x</sub> 薄膜, 他们还系统研究了激光功率 ( $P_L$ ) 与沉积温度 ( $T_{dep}$ ) 对沉积速率 ( $R_{dep}$ ) 的影响, 如图 12 所示。其中, 图 12(a)~(d) 为衬底预热温度 ( $T_{pre}$ ) 423 K 时, 激光功率分别为 50 W、100 W、150 W、200 W 条件下制备的 TiN<sub>x</sub> 薄膜表面和横截面形貌, 从图中可知, 表面菜花状团聚的颗粒直径在 0.8 μm~3 μm 之间, 在  $P_L = 100$  W 时达到最大。图 12(e) 探究了不同激光功率下衬底预热温度对 TiN<sub>x</sub> 薄膜沉积速率的影响, 可以发现薄膜沉积速率随衬底预热温度的增加而降低, 其中  $P_L = 100$  W 时达到最大值, 这可能是由于热力学限制和前驱气体随着衬底预热温度的增加而过早发生反应。图 12(f) 为不同衬底预热温度下薄膜沉积温度和激光功率的关系, 可见薄膜沉积温度随着衬底预热温度和激光功率的增加而增加, 研究发现当  $T_{dep} = 870$  K ( $T_{pre} = 423$  K,  $P_L = 100$  W) 时, TiN<sub>x</sub>

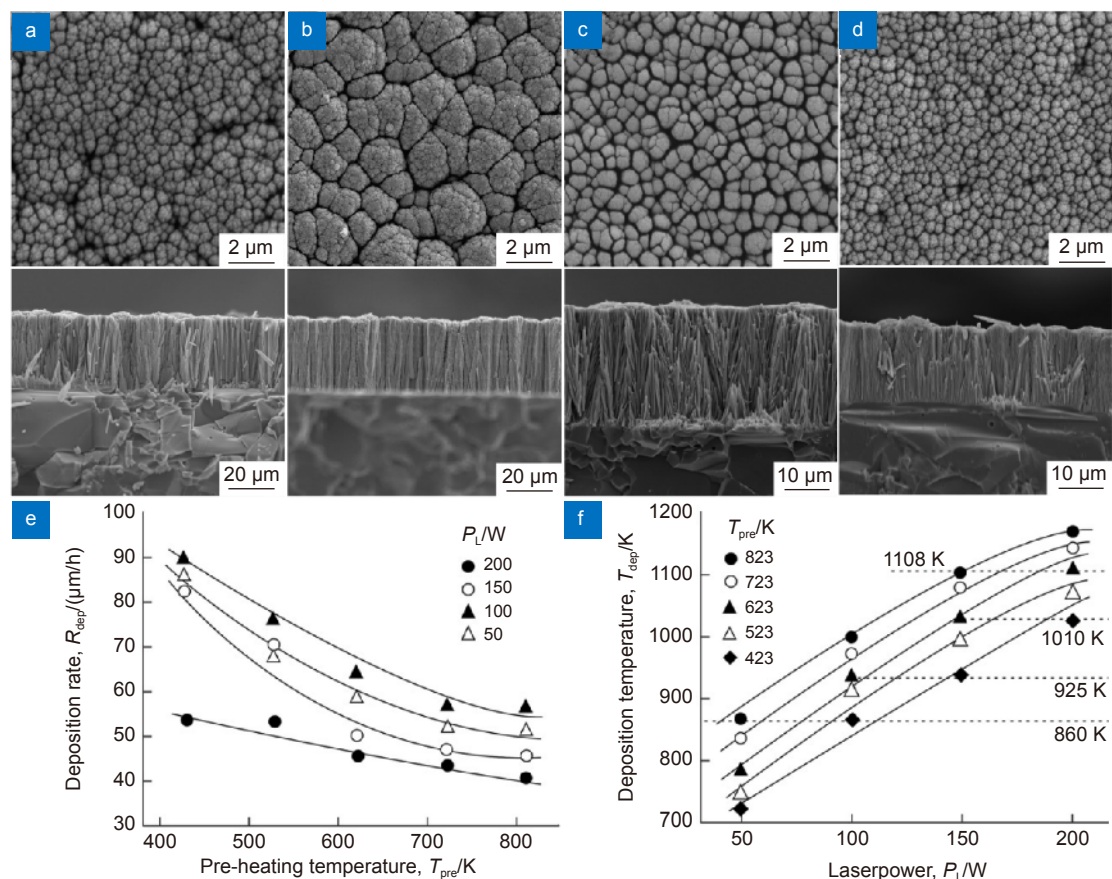


图 12 在衬底预热温度 423 K 时不同激光功率制备的  $\text{TiN}_x$  薄膜表面和横截面图。

(a)  $P_L = 50$  W; (b)  $P_L = 100$  W; (c)  $P_L = 150$  W; (d)  $P_L = 200$  W; 衬底预热温度和激光功率对  $\text{TiN}_x$  薄膜 (e) 沉积速率和 (f) 沉积温度的影响<sup>[170]</sup>

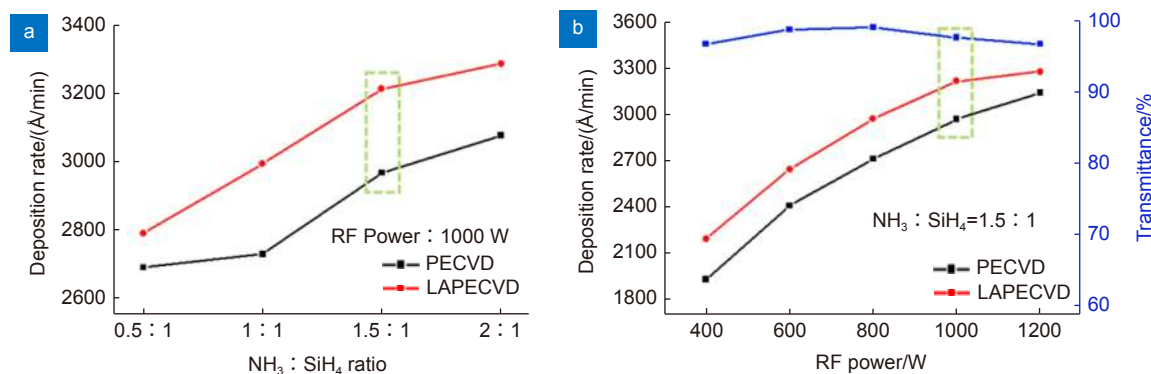
Fig. 12 Surface image surface and cross-sectional SEM images of  $\text{TiN}_x$  films prepared at  $T_{\text{pre}} = 423$  K with varied laser power.

(a)  $P_L = 50$  W; (b)  $P_L = 100$  W; (c)  $P_L = 150$  W; (d)  $P_L = 200$  W, effects of  $T_{\text{pre}}$  and  $P_L$  on (e) the deposition rate and (f) the deposition temperature of  $\text{TiN}_x$  films<sup>[170]</sup>

薄膜沉积速率最高达  $90 \mu\text{m}/\text{h}$ , 体积沉积速率最高可达  $8 \times 10^{-3} \text{mm}^3/\text{s}$ , 是使用 Nd:YAG 激光、氩离子激光和准分子激光为光源的 LCVD 制备方法的  $10^2 \sim 10^5$  倍。

$\text{Si}_3\text{N}_4$  介电薄膜在电容器、半导体器件方面有着重要的应用, 但传统方法难以在低温环境下快速制备  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。Kuk 等<sup>[143,170-171]</sup> 在  $100^\circ\text{C}$  的低衬底温度下, 使用  $193 \text{nm}$  ArF 准分子激光, 采用平行入射的辐照方式, 光解  $\text{SiH}_4$  和  $\text{NH}_3$  前驱气体, 在 Si 衬底上制备了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜, 沉积速率约为  $87 \text{nm}/\text{min}$ 。他们研究发现增加激光光斑尺寸有利于提高  $\text{NH}_2$  自由基的光解效率, 此外, 当薄膜沉积过快或薄膜厚度不足时,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜极易氧化。2020 年, An 等<sup>[172]</sup> 在 PECVD 装置中引入光斑宽度为  $80 \text{mm}$  的  $193 \text{nm}$  波长 ArF 准分子激光, 在 Si 衬底上制备了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜。他们发现激光耦合有助于等离子体状态下, 激发态硅烷分子的

光解, 提高  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜的沉积速率和衬底封装性能。2021 年, 他们<sup>[173]</sup> 采用相同的装置, 分两步制备了用于封装有机发光二极管的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜, 发现经过封装的发光二极管寿命比没有封装的增加了 3.59 倍。同年, Hyun 等<sup>[174]</sup> 研究了 LAPECVD 和 PECVD 对制备的  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  性能的影响, 与常规 PECVD 相比, LAPECVD 具有更高的氮化硅沉积速率以及更优的化学计量比。如图 13(a) 所示, 在固定  $\text{SiH}_4$  流量为  $300 \text{sccm}$  时, 氮化硅的沉积速率随  $\text{NH}_3:\text{SiH}_4$  比值的增加而增加, 相同  $\text{NH}_3:\text{SiH}_4$  比值条件下, LAPECVD 沉积速率比常规 PECVD 快  $20 \text{nm}/\text{min}$ 。如图 13(b) 所示, 氮化硅的沉积速率随射频功率的增加而增加, 相同射频功率条件下, LAPECVD 沉积速率比常规 PECVD 快约  $20 \text{nm}/\text{min}$ 。基于对  $\text{SiH}_4$  生长条件的系统分析, 以及考虑到当射频功率大于  $1200 \text{W}$ 、 $\text{NH}_3:\text{SiH}_4 \geq 2$  时,

图 13 LCVD 制备 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜。(a) 前驱气体比率和 (b) 等离子射频功率对沉积速率的影响<sup>[176]</sup>Fig. 13 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film prepared by LCVD.(a) Precursor gas ratio and (b) RF power with different laser photolysis condition<sup>[176]</sup>

等离子体表现出不稳定解离状态, 作者选择了绿虚线框所示的 NH<sub>3</sub>:SiH<sub>4</sub> 比值约为 1.5、射频功率为 1000 W 的工艺条件作为氮化硅 LAPECVD 沉积的优化条件。图 13(b) 中的蓝线显示了通过 LCVD 工艺制备的氮化硅薄膜的光学透过率, 所沉积的氮化硅的厚度为 300 nm 左右, 在 550 nm 波长范围内测量了其光学透过率, 发现在所有条件下, 氮化硅的光学透射率均高于 96%。

## 4 激光共振激发解离

常规的 CVD 技术采用能量激发的方式(热、射频、微波、高压等)对反应气体进行随机、无选择性地整体活化, 此类化学反应过程缺乏精准控制, 在沉积材料中极易生成多余的副产物, 存在能量利用率低和成膜质量差等问题。激光共振激发解离是将红外激光能量定位到选定分子键中, 实现高效的能量耦合, 降低反应的势垒。通过选择合适的高能量红外激光, 调制激光波长, 使其与化学反应分子所需的内能基频相匹配, 可通过共振激发解离前驱气体, 有效加快沉积速率和提高薄膜质量<sup>[175-177]</sup>。相比之下, 紫外光对前驱体的光解所产生的反应自由基密度低, 薄膜材料生长相对缓慢。

### 4.1 光共振激发机制

共振光解 LCVD 是通过选择合适的激光波长, 将一束或多束激光束辐射到反应气体混合物中, 高质量的激光光子能量通过共振选定分子基团的特定内能模式, 定向耦合于选定分子的化学键中, 可以有效地促进化学反应分子中的化学键断裂, 从而达到比整体

加热更有效的能量耦合, 提高化学反应的效率, 可以有效实现在分子量级的化学反应控制。与紫外光解 LCVD 不同, 共振光解 LCVD 通常采用红外波长激光光源, 这是因为分子内能模式(振动和转动)频率分布在红外谱段。激光共振激发需要选择合适的激光波长, 激光光子能量与气体分子的振动模频率相匹配, 激光能量才能被反应分子高效吸收。与普通光源不同, 利用激光的单色性可以准备特定量子态的分子, 实现分子量子态的选态研究。

红外激光共振激发中, 单个红外光子能量远小于紫外光子的光子能量, 当分子吸收少数红外光子时, 所吸收的能量难以达到分子的解离阈值, 因此通常无法通过激发红外单光子诱导化学解离。然而, 激光波长和强度会导致分子发生不同的光解过程, 当强度达到极强时, 甚至可能发生非线性吸收, 分子会吸收两个甚至多个光子的能量, 即多光子光解。因此, 在超强红外光场 (>10<sup>8</sup> W/cm<sup>2</sup>) 作用下, 则通过红外多光子解离过程 (IR-MPD, infrared multiphoton dissociation), 诱导反应腔体中, 前驱化合物的化学反应。

红外多光子解离过程中, 分子从开始吸收光子到发生解离, 可分为三个阶段: 第一个阶段是分子在强红外激光的辐照下, 先吸收少数分子, 发生了在弱光作用下很难发生的跃迁, 并进入到一个振动态越来越密集的“准连续态”; 第二个阶段是处于准连续态的分子迅速地、连串地吸收十几个甚至几十个光子, 直到该分子所吸收的光能超过了分子的解离阈值。第三阶段则是这种富能分子发生解离反应<sup>[146]</sup>。

当分子的非谐性振动能级是等间距时, 分子可通过非线性吸收多个相同的红外光子达到解离的效果。



然而, 当分子的非谐性振动能级并不是等间距时, 分子依旧能接连吸收单色性很强的激光光子, 使得自身越过分离能级区进行红外光子吸收。目前有三种理论机理来解释这一现象: 第一种是发生振动态激发的同时也发生转动跃迁, 振动的非谐性收缩而引起的能级差可以通过增加转动能态来补偿; 第二种是多原子分子的科里奥利相互作用, 每条振转谱线形成所谓的 Coriolis 分裂展宽; 第三种是分子的能级在激光的强红外场下展宽。

#### 4.2 常用结构与装置

如图 14 所示, 激光共振激发 LCVD 主要由激光器、真空沉积腔室、气路运输系统、温度测量系统、样品台、以及控制系统组成。在薄膜沉积之前, 沉积腔室达到实验所需的真空度。沉积腔室内配有可加热的样品托台。在腔室的上方开有通入气体的窗口和气路, 将沉积所需的前驱体气体通入到腔室中样品托台的上方。激光光束通过透射窗口, 以平行于衬底表面的入射方式引导入沉积腔室中。通过调制激光波长, 使其与目标气体分子的内能模态频率相匹配, 将激光光子能量直接耦合于分子键中, 实现选择性精细生长控制, 实现 LCVD 薄膜制备。

#### 4.3 应用

##### 4.3.1 碳基材料

碳纳米洋葱 (Carbon Nano-Onions, CNOs) 是一种同心的多层巨型富勒烯, 是由多个同心的石墨壳组成的多层包裹结构, 应用范围包括气体储存、超级电容器纳米溶解添加剂和水处理等。2011 年, Gao

等<sup>[178]</sup> 利用波长可调的  $\text{CO}_2$  激光器, 在  $10.532 \mu\text{m}$  激光波长作用下, 通过共振激发  $\text{C}_2\text{H}_4$  气体分子的  $\text{CH}_2$  摇摆振动模式, 获得了高度同心的碳纳米洋葱纳米颗粒。与常规燃烧 CVD 法相比较, 所制备的 CNOs 纳米结构的结晶度大大提高。该技术为制备高质量 CNOs 提供了一种无催化剂、高效的大气生长方法。如图 15 所示, 常规燃烧 CVD 制备的 CNOs 的高分辨率 TEM 显微图中, 石墨壳层结构不连续, 相邻壳层结构间不同心, 说明所制备 CNOs 的结晶过程受到二次结晶的干扰, 影响了单石墨层的高质量结晶。采用燃烧火焰不吸收的激光波长  $10.333 \mu\text{m}$  的激光束辐照火焰, 未发现火焰有明显变化, 所制备的 CNOs 的高分辨率 TEM 显微图像也未发现明显的微观结构变化。但是, 将激光波长调制到  $10.532 \mu\text{m}$ , 燃烧火焰中燃料气体  $\text{C}_2\text{H}_4$  对该波长激光有强烈的吸收, 导致火焰迅速收缩, 在激光辐照部位形成一个明亮的快速燃烧区域。在该波长下制备的 CNOs 的 TEM 显微图像中发现, CNOs 的单壳层结构连续, 且壳层间呈现明确的同心圆结构, 表明石墨结晶质量高。CNOs 高结晶质量还可以从其拉曼谱图中得到验证, 如图 15(g) 所示, 共振激光辐照下, CNOs 的 D、G、2D、2G 四个特征峰半高宽变窄, 峰值增强, 说明其结晶质量改善。此外, 与不加激光时的生长速率  $1.3 \text{ g/h}$  相比, 其生长速率可达  $2.1 \text{ g/h}$ , LCVD 的 CNOs 生长速率提高了近 2 倍左右。同时, 所制备的 CNOs 也表现出更优异的光限幅性能, 在  $10.532 \mu\text{m}$  激光激发和不激发条件下生长的 CNOs 的光限幅阈值分别为  $52 \text{ mJ/cm}^2$  和  $80 \text{ mJ/cm}^2$ , 即入射光的影响减小 50%, 采用  $10.532 \mu\text{m}$

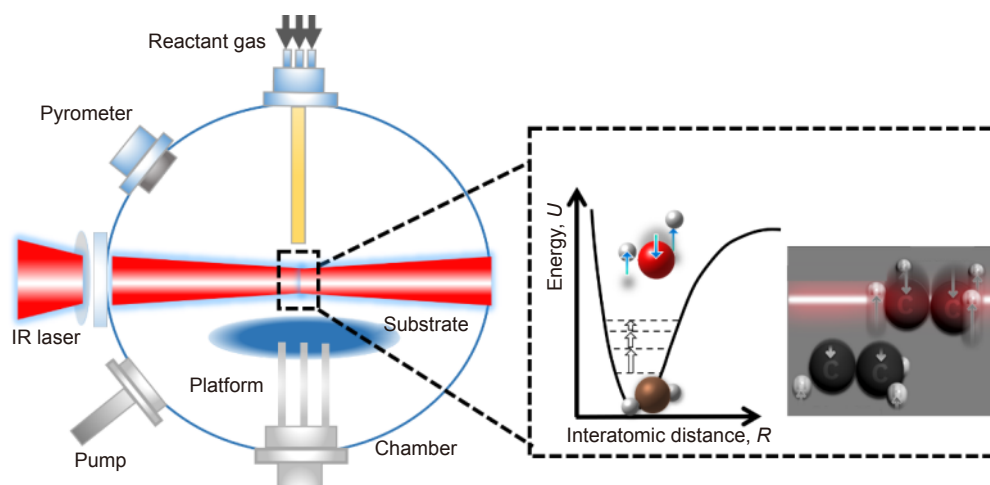


图 14 激光共振激发 LCVD 常用实验装置

Fig. 14 Commonly used experimental setup for laser resonant excitation LCVD

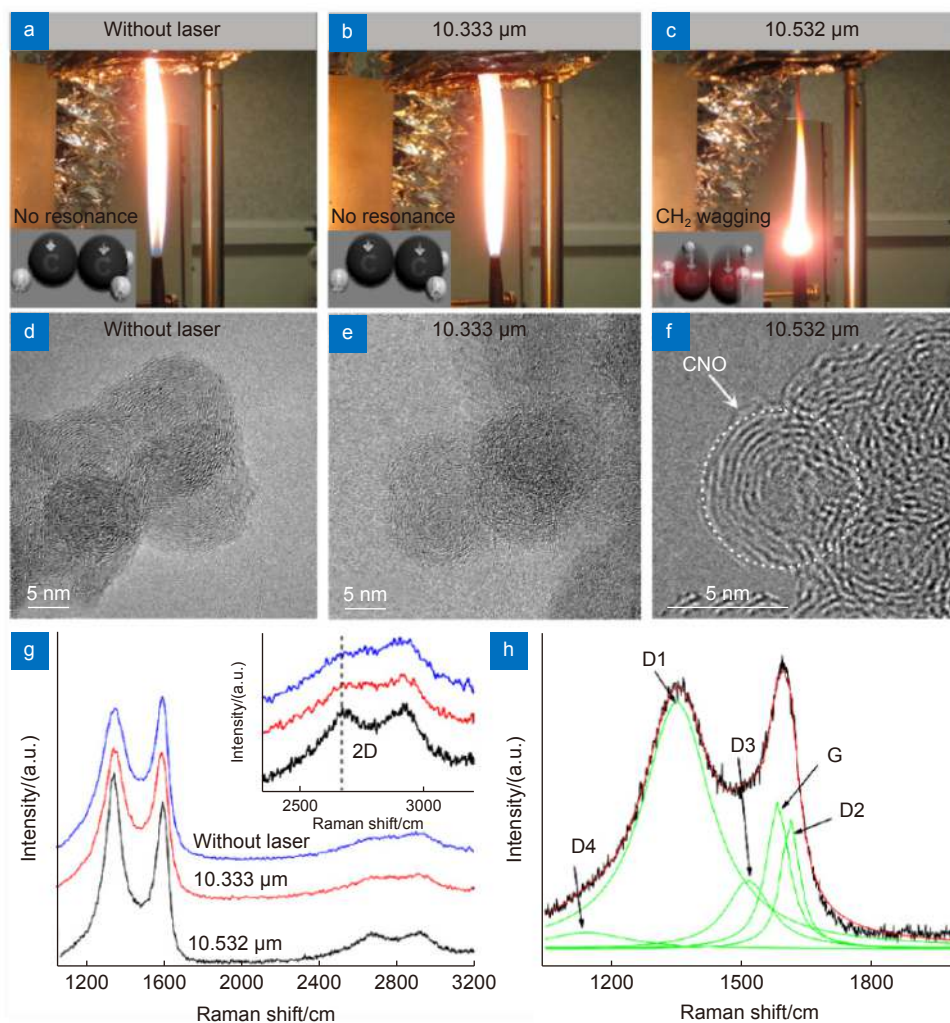


图 15 激光共振激发对 CVD 制备碳纳米洋葱的影响。

不同激光波长辐照下 (a)~(c) 氧气-乙烯火焰的图片; (d)~(f) CNOs 的高分辨微观组织结构图; (g), (h) 拉曼光谱表征谱及拟合分析<sup>[180]</sup>

Fig. 15 The influence of laser resonant excitation on CVD of carbon nano-onions.

(a)~(c) Photographs of ethylene-oxygen flames; (d)~(f) High-resolution TEM images of CNOs, showing their atomic-level microstructure; (g), (h) Raman spectra and its fitting curve of CNOs<sup>[180]</sup>

激光激发制备的 CNOs 明显降低了光限幅阈值。

高硬度、高导热材料的金刚石不仅可以通激光热解制备, 还可以通过使用共振解离 CVD 获得。2010 年, Xie 等<sup>[179-180]</sup> 开发了激光辅助燃烧 CVD 金刚石合成工艺, 在常规燃烧 CVD 技术 ( $C_2H_4/C_2H_2/O_2$  混合前驱气体) 中引入波长为  $10.532 \mu m$  的  $CO_2$  激光束, 激光束以水平方式辐照火焰, 通过共振激发  $C_2H_4$  分子的  $CH_2$  摇摆模式, 将激光能量耦合到燃烧化学反应中, 在 Si 衬底上获得了平均长度 5 mm、直径 1 mm 的金刚石晶体, 生长速率高达  $139 \mu m/h$ , 是常规燃烧 CVD 速率的五倍以上。2012 年, Fan 等<sup>[181]</sup> 采用激光辅助燃烧火焰 CVD 法, 通过调整  $CO_2$  激光器的

波长 ( $9.2 \mu m \sim 10.9 \mu m$ ), 使其匹配  $NH_3$  分子的 NH 摆动模式频率, 在大气氛围下合成了掺杂浓度为  $1.5 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$  的掺氮金刚石, 所获的掺氮金刚石薄膜电阻为  $1.56 \times 10^{11} \Omega$ , 约为本征金刚石的十分之一。2015 年, Fan 等<sup>[182-184]</sup> 采用激光发射光谱与质谱分析法, 研究了激光共振激发对  $C_2H_4$  活性、碳氢化合物中间体浓度、燃烧火焰状态、金刚石结晶质量的影响。2021 年, 该团队<sup>[41]</sup> 采用红外激光共振激发的方法, 激活掺硼氧炔焰中的中间产物  $BH_2$ , 在 Si 衬底上成功沉积了高结晶、高导电掺硼金刚石薄膜 (如图 16 所示)。金刚石晶粒随激光功率的增大而增大, 所制备掺硼金刚石掺杂浓度达  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , 比

具有相同晶粒尺寸的掺硼金刚石薄膜高 2 个数量级; 掺硼金刚石薄膜电阻低至 28.1 mΩ/cm, 导电性能接近金属铜。他们对比研究了所制备掺硼金刚石电极在血糖检测中的表现, 发现所制备的掺硼金刚石电极表现出远高于商用导电金刚石电极的探测灵敏度, 血糖氧化峰值高出 12 倍, 血糖探测极限低至 0.25 mM, 展现了 LCVD 在高效掺杂金刚石传感器领域的巨大应用前景。

### 4.3.2 氮化物材料

GaN 的直接禁带宽度约为 3.4 eV, 广泛应用于光电子器件和大功率电子器件等领域。2014 年, Golgir 等<sup>[54]</sup> 采用波长可调的 CO<sub>2</sub> 激光器, 通过将激光波长调到 9.219 μm, 共振激发 NH<sub>3</sub> 分子的 NH 摇摆模式, 以 TMGa 和 NH<sub>3</sub> 为前驱体, 在 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底上实现了晶态 GaN 薄膜的低温生长。如图 17 所示, 在 600 °C

的衬底温度下, 高结晶度 GaN 薄膜的生长速率为 12 μm/h, 是常规金属有机化学气相沉积和分子束外延方法的 3 倍和 12 倍, 并发现 GaN 的沉积温度降低到了 250 °C。如图 17 所示, 常规 MOCVD 制备中, GaN 的 XRD 特征峰在 600 °C 才出现; 在 LMOCVD 制备中, 250 °C 沉积温度制备的薄膜具有 GaN 的明确晶向 XRD 特征峰, 证明了在 250 °C 已生成了 GaN 结晶薄膜。在此基础上, 2017 年, 他们<sup>[176]</sup> 引入两步生长策略, 先在 10 s 内沉积了一层 7 nm~10 nm 的三维 GaN 层, 并于 990 °C 回火 5 min, 最后在 930 °C~990 °C 的温度范围内进行准二维 GaN 生长, 实现了高质量 GaN 外延层的快速生长, 生长速率提高至 25.8 μm/h, 是传统 MOCVD 外延层生长速率的 8.6 倍。2021 年, Zhang 等<sup>[185]</sup> 报道使用 1500 W 波长可调谐 CO<sub>2</sub> 激光, 在 9.219 μm 波长激光输出时, 共振激发

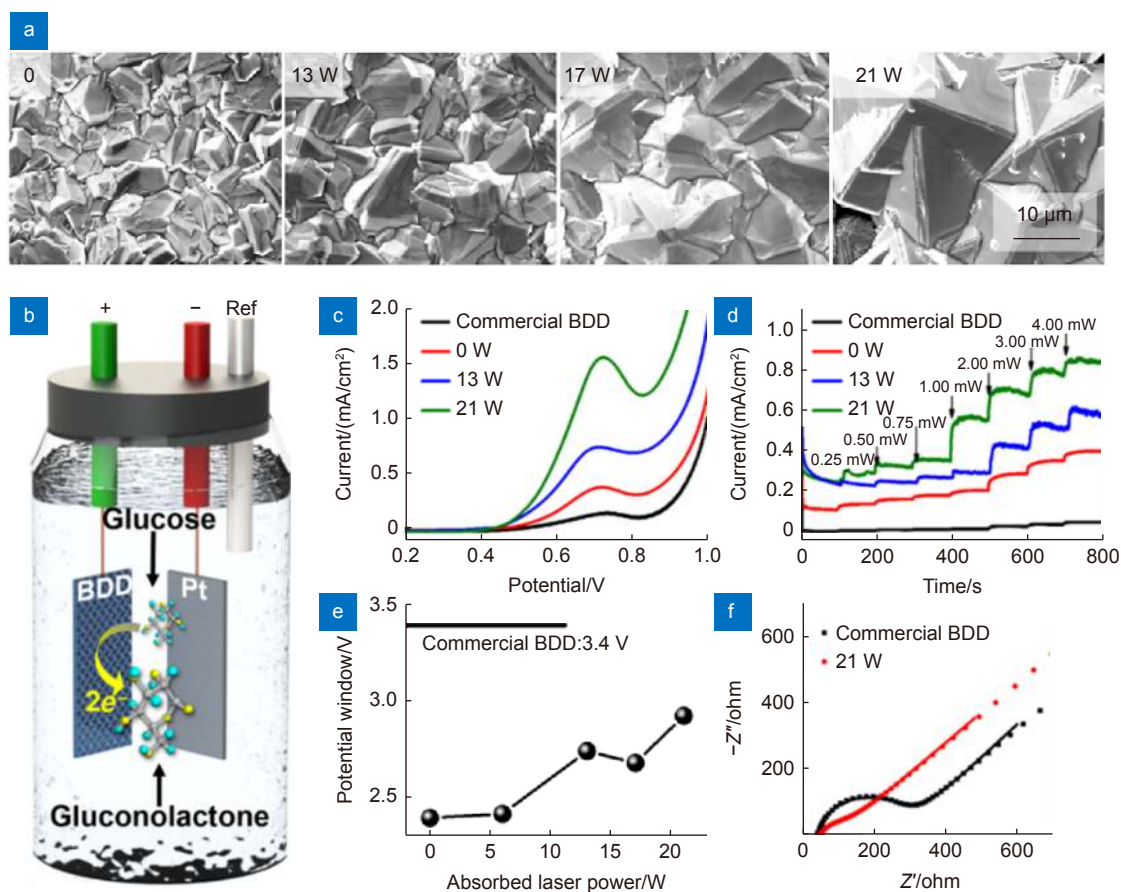


图 16 LCVD 制备的掺硼金刚石以及其电极的血糖传感器性能表征。

(a) 不同激光能量条件下, 共振激发 LCVD 制备金刚石薄膜的 SEM 图; (b) 葡萄糖探测装置示意图, BDD 电极传感器的 (c) CV 曲线; (d) 灵敏度安培扫描曲线; (e) 电解势能窗口; (f) 阻抗图谱<sup>[43]</sup>

Fig. 16 BDD prepared using resonant excitation LCVD method and their electrochemical performance in glucose tests.

(a) SEM images of BDD films prepared at different laser power; (b) Schematic illustration of glucose detection setup; (c) CV scans; (d) Amperometric scanning; (e) Potential window; (f) Nyquist plots<sup>[43]</sup>

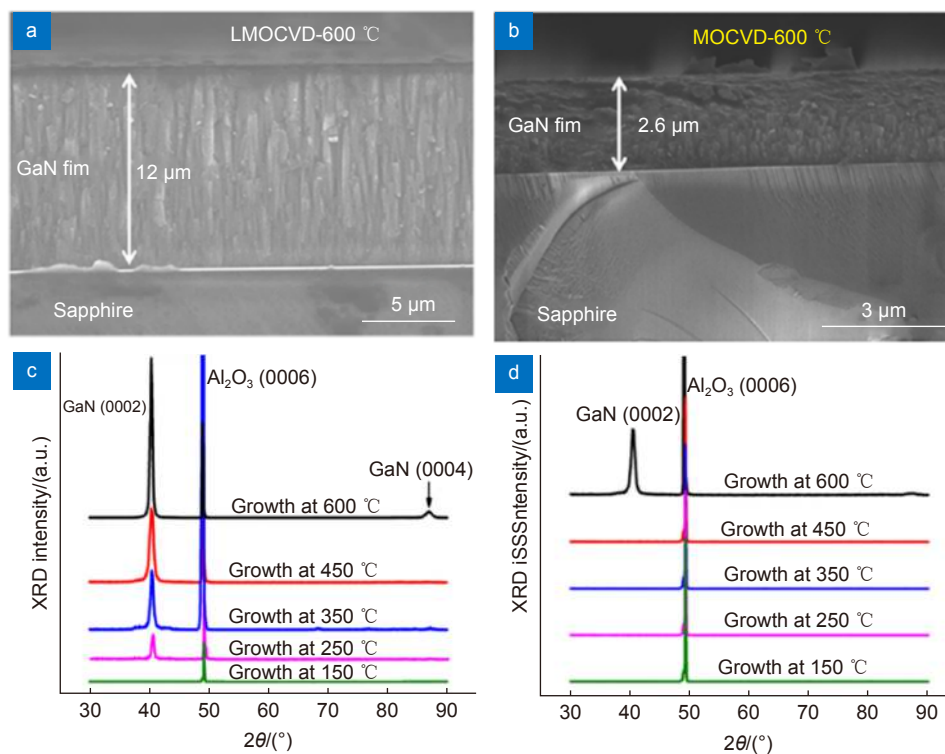


图 17 (a), (b) 激光辅助金有机化学气相沉积 GaN 薄膜的横截面微观结构图; 不同生长温度下, (c) LMOCVD 以及 (d) 常规 MOCVD 制备 GaN 薄膜的 XRD 谱图<sup>[54]</sup>

Fig. 17 (a, b) Cross-sectional SEM images of GaN films and (c, d) XRD patterns of GaN grown at different temperature in LMOCVD and conventional MOCVD process, respectively<sup>[54]</sup>

分解  $\text{NH}_3$  分子, 在 GaN 衬底上制备高结晶质量 GaN 薄膜, 薄膜中的碳含量随激光功率的增大而单调减小, 在生长速率为  $4 \mu\text{m}/\text{h}$  时, 碳含量低至  $5.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 。

## 5 LCVD 的实时检测与分析

LCVD 薄膜技术已应用于各种薄膜材料的制备, 然而由于 CVD 过程中, 气相反应复杂, 对 LCVD 过程中激光的作用机制仍然没有很深入的理解, 缺乏相对应的生长理论支持。因此, 开发针对 LCVD 反应过程以及材料生长过程的实时分析技术<sup>[186]</sup>, 是深入理解 LCVD 中激光物质相互作用机制以及激光作用下气相反应热动力学过程以及材料沉积热动力学过程的关键, 也是指导 LCVD 制备设计与优化的重中之重。目前, 除了采用红外温度热像仪<sup>[187]</sup>、红外线高温计<sup>[137]</sup>、热电偶<sup>[188]</sup>等手段获取 LCVD 过程中沉积温度的实时测量外, 越来越多的学者也在对 LCVD 反应过程以及反应产物演变的检测与分析方面取得了一定的进展。

发射光谱分析具有优越的时间空间分辨率和远程无损探测的特点, 可通过分析 LCVD 过程中高能离

化气氛中活性基团的光辐射特性, 获得 LCVD 过程中, 化学反应进程以及激光对化学反应进程的作用规律<sup>[63]</sup>。Chen 等<sup>[189]</sup>早在 1996 年就提出采用激光诱导荧光光谱法, 实时检测 LCVD 沉积 TiN 过程中, 衬底近表面活性 Ti 原子的瞬时浓度。Landstrom 等<sup>[190]</sup>则通过热辐射发射光谱测定了 LCVD 制备钨纳米颗粒的沉积温度, 发现不同激光能量密度下, 发射光谱测量的温度值与理论计算温度值吻合良好。此外, Maxwell 等<sup>[191]</sup>使用 Si 光电探测器对  $\text{C}_2\text{H}_4$  热解沉积过程中的发射光谱进行监测, 用来判断材料的速率沉积, 通过该速率测量方法可通过实时改变激光功率, 实现了沉积速率的反馈控制。Iida 等<sup>[192]</sup>还提出通过对碳薄膜沉积过程中产生的声信号进行原位监测来了解 LCVD 沉积机理。

2012 年, Fan 等<sup>[181]</sup>利用光发射光谱研究了红外激光辅助燃烧化学气相沉积制备金刚石中的前驱气体分子化学反应与激光共振激发过程, 试验装置见图 18(a)。从图 18(b) 所示, 作者表征了 OH、 $\text{C}_2$ 、CH、CN 四种活性基团随共振解离激光波长的演变规律, 并发现所有活性基团的发射峰强度随着共振解离激光

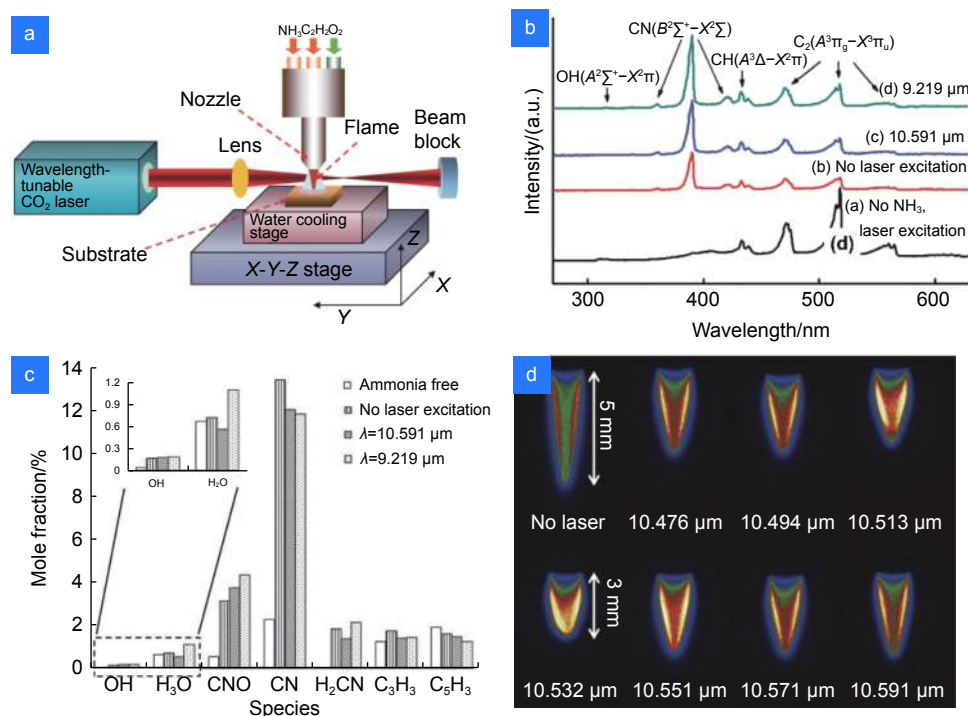


图 18 (a) CO<sub>2</sub> 激光辅助燃烧化学气相沉积实验装置与不同激光激励下 NH<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 火焰的 (b) 发射光谱和 (c) 质谱分析所得到的火焰中离化基团的相对摩尔分数<sup>[181]</sup>; (d) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 火焰的光学图像<sup>[184]</sup>

Fig. 18 (a) Experimental setup for the CO<sub>2</sub> laser-assisted CCVD and (b) optical emission spectra and (c) mole fractions of the species of NH<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> flames under different laser excitations measured using mass spectrometer<sup>[181]</sup>; (d) Optical images of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> flames<sup>[184]</sup>

吸收效率的增大而提高, 在 10.591 μm 和 9.219 μm 红外光的激励下, 整个光谱的强度分别增加了 41.0% 和 107.6%, 表明燃烧火焰反应速率的加速和反应, 表现了激发共振激光对 CVD 合成金刚石的增强作用。在此基础上, 他们<sup>[184]</sup> 使用发射光谱成像技术获得了不同激光波长作用下, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 燃烧火焰图像, 如图 18(d) 所示, 在红外激光照射下, 火焰长度收缩、直径增大、内部变得更加明亮, 由此可以看出激光能量耦合加速了燃烧反应过程, 在 10.532 μm 时耦合作用最强。

时间分辨质谱是化学分析的主要技术之一, 它能够识别高能气氛中带电粒子及其团簇的分布和含量, 灵敏度高。Fan 等<sup>[181]</sup> 同时采用了时间高分辨率大气质谱技术研究了红外激光辅助燃烧化学气相沉积制备金刚石中的离化粒子的分布情况以及演变趋势。如图 18(c) 所示, 作者发现, 在激光共振激发氮源 NH<sub>3</sub> 分子的条件, 大部分含氮基团的相对含量都有所提高, 但是 CN 含量却有所下降。由于 CN 是一种易于聚合生成链大分子的活性基团, 是诱导二次结晶、破坏金刚石结晶路径的主要因素, 作者提出激光共振

激发作用选择性抑制 CN 的生成是提高掺氮金刚石生长的可能原因之一。该工作验证了 LCVD 实时监测与分析技术对于加深理解激光作用机制以及激光在材料生长过程中的作用具有重要意义。

## 6 展望

LCVD 技术是一种极具发展潜力的新技术, 它克服了常规 CVD 的反应温度高、物理气相沉积的绕镀性差和等离子化学气相沉积杂质含量高等一系列缺点, 成功应用于半导体、光学、高熔点材料等方面。随着激光技术的快速发展以及新型功能器件的层出不穷, LCVD 技术已从单材料沉积、单光源辅助向多材料复合、多光源协同制备的方向发展。但还存在着诸多问题有待更深入的研究: 1) 缺乏完善的激光化学气相沉积材料生长的理论体系; 2) 缺乏适用于功能材料的低温激光化学气相沉积制造系统。

CVD 是建立在大规模气体分子体系的化学反应基础上的, 涉及广泛的时空尺度、复杂的化学反应机理、多种物理/化学过程、复杂的活性分子表面迁移动力学过程以及伴随其产生的大规模能量传递过程。

在这样一个复杂体系中, 激光-物质相互作用受到整个能量和物质体系的严重扰动, 目前仍缺乏一个针对激光化学气相沉积过程的完善理论体系。为了完善激光化学气相沉积材料生长的理论体系, 需要从激光物质相互作用理论和规律出发, 建立激光能量耦合/传递机制的理论基础, 这就需要发展 LCVD 的实时检测技术。对 LCVD 过程的实时检测与分析, 能够极大地促进对激光在气相反应中所扮演角色的理解, 有助于最终对沉积薄膜的生长速率、均匀性、结晶度和物理化学特性的定向调控。目前常见的 LCVD 过程检测手段包括光学干涉测量<sup>[185]</sup>、光学发射光谱<sup>[193]</sup>、激光诱导击穿光谱<sup>[63]</sup>、热测量<sup>[194]</sup>和高速相机拍照<sup>[195]</sup>。利用实时检测技术可以分析 LCVD 过程中, 激光化学调控作用下的反应物气相演变规律以及识别影响材料生长的关键化学气相因素, 可以更好地对 LCVD 材料生长的理论体系建立进行动态过程的表征分析, 实现激光对气相化学反应进程的控制。

LCVD 可将 GaN 的生长温度从 600 °C 降低到 250 °C, 这对微器件制备意义重大。硅基半导体器件可承受的最高工作温度在 250 °C 左右。GaN 生长温度的降低意味着有望尽快实现硅基半导体材料和宽带半导体材料的可兼容制备。然而, 功能材料体系广阔, 目前基于 LCVD 围绕功能性材料的低温生长研究还比较少, 发展空间仍很广阔。尽管 LCVD 技术相对于传统 CVD 技术在材料沉积效率上得到了巨大的提升, 依然存在难以大规模生产和商业化的问题, 但其可以精准控制化学反应进程的优势是传统气相化学沉积技术不可比拟的。随着激光气相化学沉积技术的不断发展, 其在多层功能器件的制备上将必不可少。随着越来越多的研究人员进入该领域, 相信该研究方向会有更加光明的未来。

## 参考文献

- [1] Moore C A, Yu Z Q, Thompson L R, et al. Laser and electron beam assisted processing[M]/Seshan K. *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques: Principles, Methods, Equipment and Applicatios*. Norwich: William Andrew Publishing, 2001: 349–379.
- [2] Mazumder J, Kar A. *Theory and Application of Laser Chemical Vapor Deposition*[M]. New York: Plenum Press, 1995.
- [3] Tan S T, Chen B J, Sun X W, et al. Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition[J]. *J Appl Phys*, 2005, **98**(1): 013505.
- [4] Chhowalla M, Teo K B K, Ducati C, et al. Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. *J Appl Phys*, 2001, **90**(10): 5308–5317.
- [5] Hawaldar R, Merino P, Correia M R, et al. Large-area high-throughput synthesis of monolayer graphene sheet by Hot Filament Thermal Chemical Vapor Deposition[J]. *Sci Rep*, 2012, **2**: 682.
- [6] Liu Y, Koep E, Liu M L. Highly sensitive and fast-responding SnO<sub>2</sub> sensor fabricated by combustion chemical vapor deposition[J]. *Chem Mater*, 2005, **17**(15): 3997–4000.
- [7] Goto T. A review: structural oxide coatings by laser chemical vapor deposition[J]. *J Wuhan Univ Technol-Mater Sci Ed*, 2016, **31**(1): 1–5.
- [8] Liu L, Wei J J, Wu W D, et al. Technology of thin films by LCVD[C]// Proceedings of 2011 China Functional Materials Technology and Industry Forum, 2011: 232–235.  
刘丽, 韦建军, 吴卫东, 等. 激光诱导化学气相沉积(LCVD)制膜技术[C]//2011中国功能材料科技与产业高层论坛论文集(第三卷), 2011: 232–235.
- [9] Sun K, Zhao Y, Zhang C B. Pulsed Nd: YAG laser induced chemical deposition of Ag and Au[J]. *Appl Laser*, 2002, **22**(1): 15–18.  
孙克, 赵岩, 张彩霞. 脉冲Nd: YAG激光诱导化学沉积金属Ag和Au[J]. *应用激光*, 2002, **22**(1): 15–18.
- [10] Park B S, Malshe A P, Muyschondt A, et al. The effects of substrate properties on metal coatings from liquid medium by reactive laser deposition[J]. *Surf Coat Technol*, 1999, **115**(2-3): 201–207.
- [11] Chen Q J, Allen S D. Laser direct writing of aluminum conductor lines from a liquid phase precursor[J]. *MRS Online Proc Lib*, 1995, **397**(1): 637–642.
- [12] Armstrong J V, Burk A A Jr, Coey J M D, et al. Wavelength control of iron/nickel composition in laser induced chemical vapor deposited films[J]. *Appl Phys Lett*, 1987, **50**(18): 1231–1233.
- [13] Ehrlich D J, Osgood R M Jr, Deutsch T F. Spatially delineated growth of metal films via photochemical prenucleation[J]. *Appl Phys Lett*, 1981, **38**(11): 946–948.
- [14] Popovici D, Piyakis K, Sacher E, et al. Terraced copper growth deposited onto teflon AF1600 by the excimer laser irradiation of Cu(hfac)Tmvs[J]. *MRS Online Proc Lib*, 1995, **397**(1): 643–648.
- [15] Okoshi M, Toyoda K, Murahara M. Open air fabrication process of Cu thin films on Teflon surface using ArF excimer laser irradiation[J]. *MRS Online Proc Lib*, 1995, **397**(1): 655–660.
- [16] Allen S D, Tringubo A B. Laser chemical vapor deposition of selected area Fe And W films[J]. *J Appl Phys*, 1983, **54**(3): 1641–1643.
- [17] Liu Z Z, Xu Q F, Sun Q Y, et al. Effect of hydrogen flow on microtwins in 3C-SiC epitaxial films by laser chemical vapor deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2019, **678**: 8–15.
- [18] Xu Q F, Deng Z, Sun Q Y, et al. Electrically conducting graphene/SiC(111) composite coatings by laser chemical vapor deposition[J]. *Carbon*, 2018, **139**: 76–84.
- [19] Zhu P P, Xu Q F, Chen R Y, et al. Structural study of β-SiC(001) films on Si(001) by laser chemical vapor deposition[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, **100**(4): 1634–1641.
- [20] Xu Q F, Zhu P P, Sun Q Y, et al. Elimination of double position domains (DPDs) in epitaxial <111>-3C-SiC on Si(111) by laser CVD[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, **426**: 662–666.
- [21] Cheng H, Tu R, Zhang S, et al. Preparation of highly Oriented β-SiC bulks by halide laser chemical vapor deposition[J]. *J Eur*

- Ceram Soc*, 2017, **37**(2): 509–515.
- [22] Zhang S, Xu Q F, Tu R, et al. Growth mechanism and defects of <111>-oriented  $\beta$ -SiC films deposited by laser chemical vapor deposition[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, **98**(1): 236–241.
- [23] Zhang S, Tu R, Goto T. High-speed epitaxial growth of  $\beta$ -SiC film on Si(111) single crystal by laser chemical vapor deposition[J]. *J Am Ceram Soc*, 2012, **95**(9): 2782–2784.
- [24] Wan Z F, Chen X, Gu M. Laser scribed graphene for supercapacitors[J]. *Opto-Electron Adv*, 2021, **4**(7): 200079.
- [25] Zhang H J, Feng Z C, Zhang H. Preparing films of titanium carbide and nitride on titanium alloy by lcvd[J]. *Ordinance Mater Sci Eng*, 1999, **22**(1): 41–44.  
张鸿俭, 冯钟潮, 张鹤. TiN类薄膜的激光化学气相沉积[J]. *兵器材料科学与工程*, 1999, **22**(1): 41–44.
- [26] Tu R, Hu X, Zhang S, et al. Preparation methods of boron carbide thin films[J]. *Adv Ceram*, 2018, **39**(6): 417–431.  
涂溶, 胡璇, 章嵩, 等. 碳化硼薄膜制备技术研究进展[J]. *现代技术陶瓷*, 2018, **39**(6): 417–431.
- [27] Thirugnanam P, Xiong W, Mahjouri-Samani M, et al. Rapid growth of m-plane oriented gallium nitride nanoplates on silicon substrate using laser-assisted metal organic chemical vapor deposition[J]. *Cryst Growth Des*, 2013, **13**(7): 3171–3176.
- [28] Wang T, Tu R, Zhang C L, et al. Influence of oxygen partial pressure on  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$  film deposited by laser chemical vapor deposition[J]. *J Asian Ceram Soc*, 2021, **9**(1): 197–207.
- [29] Goto T, Kimura T. High-speed oxide coating by laser chemical vapor deposition and their nano-structure[J]. *Thin Solid Films*, 2006, **515**(1): 46–52.
- [30] Chi C, Katsui H, Goto T. Preparation of Na- $\beta$ -alumina films by laser chemical vapor deposition[J]. *Surf Coat Technol*, 2015, **276**: 534–538.
- [31] Zhang C G, Fan Y, Zhao J L, et al. Corrosion resistance of non-stoichiometric gadolinium zirconate fabricated by laser-enhanced chemical vapor deposition[J]. *J Adv Ceram*, 2021, **10**(3): 520–528.
- [32] Yang G, Wang D J, Zhang C, et al. Fabrication of gadolinium zirconate films by laser CVD[J]. *Ceram Int*, 2019, **45**(4): 4926–4933.
- [33] Wang D J, Liu Y C, Zhu C H, et al. Preparation of lanthanum zirconate films With a widely controllable La/Zr ratio by LCVD[J]. *Ceram Int*, 2018, **44**(9): 10621–10627.
- [34] Yang G, Mao X X, Wang D J, et al. Fabrication of columnar structured lanthanum zirconate films by laser CVD[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, **100**(9): 4232–4239.
- [35] Duty C, Jean D, Lackey W J. Laser chemical vapour deposition: materials, modelling, and process control[J]. *Int Mater Rev*, 2001, **46**(6): 271–287.
- [36] Zhang K W. Laser chemical vapour deposition (LCVD) ( I ) [J]. *Heat Treat Met*, 2007, **32**(6): 118–126.  
张魁武. 激光化学气相沉积(连载之一)[J]. *金属热处理*, 2007, **32**(6): 118–126.
- [37] Liu J L, Zou J L. Research progress of laser chemical vapor deposition thin film material technology[J]. *Mater Rep*, 1991, **5**(10): 20–26.  
刘江龙, 邹至荣. 激光化学气相沉积薄膜材料技术的研究进展[J]. *材料导报*, 1991, **5**(10): 20–26.
- [38] Dittrich S, Barcikowski S, Gökce B. Plasma and nanoparticle shielding during pulsed laser ablation in liquids cause ablation efficiency decrease[J]. *Opto-Electron Adv*, 2021, **4**(1): 200072.
- [39] Zhang C Y, Zhou W, Geng D, et al. Laser direct writing and characterizations of flexible piezoresistive sensors with microstructures[J]. *Opto-Electron Adv*, 2021, **4**(4): 200061.
- [40] Graus P, Möller T B, Leiderer P, et al. Direct laser interference patterning of nonvolatile magnetic nanostructures in  $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$  alloy via disorder-induced ferromagnetism[J]. *Opto-Electron Adv*, 2020, **3**(1): 190027.
- [41] Fan L, Constantin L, Wu Z P, et al. Laser vibrational excitation of radicals to prevent crystallinity degradation caused by boron doping in diamond[J]. *Sci Adv*, 2021, **7**(4): eabc7547.
- [42] Xu L F, Ito A, Goto T. High-speed deposition of tetragonal-ZrO<sub>2</sub>-dispersed SiO<sub>2</sub> nanocomposite films by laser chemical vapor deposition[J]. *Mater Lett*, 2015, **154**: 85–89.
- [43] Kadokura H, Ito A, Kimura T, et al. Moderate temperature and high-speed synthesis Of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films by laser chemical vapor deposition using Nd: YAG laser[J]. *Surf Coat Technol*, 2010, **204**(14): 2302–2306.
- [44] Ito A, Kadokura H, Kimura T, et al. Texture and orientation characteristics of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by laser chemical vapor deposition using Nd: YAG laser[J]. *J Alloys Compd*, 2010, **489**(2): 469–474.
- [45] Fan L S, Xiong W, Jiang L J, et al. Fabrication of graphene patterns directly on SiO<sub>2</sub>/Si substrates using laser-induced chemical vapor deposition[J]. *ICALEO*, 2014, **2014**: 1215–1219.
- [46] Zhang G F, Buck V. Diamond films synthesized by pulsed-laser assisted hot-filament CVD At 0.2 mbar pressure[J]. *Adv Eng Mater*, 2001, **3**(1-2): 81–84.
- [47] Zhang W, Chen X Y, Ma Y S, et al. Application of laser chemical vapor deposition in repairing TFT-LCD circuit defects[J]. *Chin J Liq Cryst Displays*, 2019, **34**(8): 755–763.  
张伟, 陈小英, 马永生, 等. 激光化学气相沉积法在TFT-LCD电路缺陷维修中的应用[J]. *液晶与显示*, 2019, **34**(8): 755–763.
- [48] Banerji N, Serra J, Serra C, et al. Comparison of modifications induced by ArF excimer laser irradiation on silicon nitride films deposited by different LCVD methods[J]. *Surf Coat Technol*, 1998, **100–101**: 393–397.
- [49] Morjan I, Soare I, Alexandrescu R, et al. Carbon nanotubes growth from C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> by catalytic LCVD on supported iron-carbon nanocomposites[J]. *Phys E:Low-Dimens Syst Nanostruct*, 2007, **37**(1-2): 26–33.
- [50] Fan L S, Zhou Y S, Wang M M, et al. Seed-free deposition of large-area adhesive diamond films on copper surfaces processed and patterned by femtosecond lasers[J]. *Thin Solid Films*, 2017, **636**: 499–505.
- [51] Molian P A, Waschek A. CO<sub>2</sub> laser deposition of diamond thin films on electronic materials[J]. *J Mater Sci*, 1993, **28**(7): 1733–1737.
- [52] Oliveira M N, do Rego A M B, Conde O. XPS investigation of B<sub>x</sub>N<sub>y</sub>C<sub>z</sub> coatings deposited by laser assisted chemical vapour desposition[J]. *Surf Coat Technol*, 1998, **100–101**: 398–403.
- [53] Golgir H R, Gao Y, Zhou Y S, et al. Effect of laser-assisted resonant excitation on the growth of GaN films[C]// *Proceedings of the 33rd International Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics (ICALEO)*, 2014.
- [54] Golgir H R, Gao Y, Zhou Y S, et al. Low-temperature growth of crystalline gallium nitride films using vibrational excitation of ammonia molecules in laser-assisted metalorganic chemical vapor deposition[J]. *Cryst Growth Des*, 2014, **14**(12): 6248–6253.
- [55] Longtin R, Fauteux C, Pegna J, et al. Micromechanical testing of carbon fibers deposited by low-pressure laser-assisted

- chemical vapor deposition[J]. *Carbon*, 2004, **42**(14): 2905–2913.
- [56] Lindstam M, Boman M, Carlsson J O. Area selective laser chemical vapor deposition of diamond and graphite[J]. *Appl Surf Sci*, 1997, **109–110**: 462–466.
- [57] Maxwell J L, Boman M, Springer R W, et al. Process-structure map for diamond-like carbon fibers from ethene at hyperbaric pressures[J]. *Adv Funct Mater*, 2005, **15**(7): 1077–1087.
- [58] Gao M, Ito A, Goto T. Preparation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films by laser chemical vapor deposition[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, **340**: 160–165.
- [59] Constantin L, Fan L S, Azina C, et al. Effects of laser photolysis of hydrocarbons at 193 and 248 nm on chemical vapor deposition of diamond films[J]. *Cryst Growth Des*, 2018, **18**(4): 2458–2466.
- [60] Zhou Z Z, Zeng Y J, Qiu M X, et al. Lead sulphide and lead oxide films synthesised by laser induced chemical reaction[J]. *Appl Laser*, 1985, **5**(6): 254–256.  
周政卓, 曾永健, 邱明新, 等. 激光诱导化学反应合成硫化铅、氧化铅薄膜[J]. *应用激光*, 1985, **5**(6): 254–256.
- [61] Fan L S, Constantin L, Li D W, et al. Ultraviolet laser photolysis of hydrocarbons for nondiamond carbon suppression in chemical vapor deposition of diamond films[J]. *Light:Sci Appl*, 2018, **7**: 17177.
- [62] Crunteanu A, Cireasa R, Alexandrescu R, et al. Influence of the surface treatment of the substrate in the LCVD of CN<sub>x</sub> films[J]. *Surf Coat Technol*, 1998, **100–101**: 173–179.
- [63] Liu L, Deng L M, Fan L S, et al. Time-resolved resonance fluorescence spectroscopy for study of chemical reactions in laser-induced plasmas[J]. *Opt Express*, 2017, **25**(22): 27000–27007.
- [64] Xu J, Lü X M, Lou Q H. Excimer laser-induced deposition of manganese and tungsten thin film[J]. *Chin J Lasers*, 1992, **19**(5): 357–362.  
徐捷, 吕新明, 楼祺洪. 准分子激光诱导沉积锰和钨薄膜[J]. *中国激光*, 1992, **19**(5): 357–362.
- [65] Qiang Y. Laser chemical vapor deposition[J]. *Vac Cryog*, 1987(1): 44–49.  
强游. 激光化学气相沉积[J]. *真空与低温*, 1987(1): 44–49.
- [66] van de Burgt Y. Laser-assisted growth of carbon nanotubes—a review[J]. *J Laser Appl*, 2014, **26**(3): 032001.
- [67] Conde O, Silvestre A J. Laser-assisted deposition of thin films from photoexcited vapour phases[J]. *Appl Phys A*, 2004, **79**(3): 489–497.
- [68] Nelson L S, Richardson N L. Formation of thin rods of pyrolytic carbon by heating With a focused carbon dioxide laser[J]. *Mater Res Bull*, 1972, **7**(9): 971–976.
- [69] Chizari S, Shaw L A, Behera D, et al. Current challenges and potential directions towards precision microscale additive manufacturing—Part III: energy induced deposition and hybrid electrochemical processes[J]. *Precis Eng*, 2021, **68**: 174–186.
- [70] Spreafico C, Russo D, Degl'Innocenti R. Laser pyrolysis in papers and patents[J]. *J Intell Manuf*, 2022, **33**(2): 353–385.
- [71] Matsumoto S, Kaneda Y, Ito A. Highly self-oriented growth of (020) and (002) monoclinic HfO<sub>2</sub> thick films using laser chemical vapor deposition[J]. *Ceram Int*, 2020, **46**(2): 1810–1815.
- [72] Katsui H, Harada K, Kondo N, et al. Preparation of boron carbon oxynitride phosphor film via laser chemical vapor deposition and annealing[J]. *Surf Coat Technol*, 2020, **394**: 125851.
- [73] Katsui H, Harada K, Kondo N, et al. Preparation of zirconium carbonitride by laser chemical vapor deposition using alkylamide precursor As a single source[J]. *J Ceram Soc Jpn*, 2020, **128**(11): 855–862.
- [74] Chen J C, Ito A, Goto T. High-speed epitaxial growth of SrTiO<sub>3</sub> transparent thick films composed of close-packed nanocolumns using laser chemical vapor deposition[J]. *Vacuum*, 2020, **177**: 109424.
- [75] Sakai T, Kato T, Katsui H, et al. Preparation of Y-doped BaZrO<sub>3</sub> thin film electrolyte by laser chemical vapor deposition[J]. *Mater Today Commun*, 2020, **24**: 101184.
- [76] Ito A, Sekiyama M, Hara T, et al. Self-oriented growth of  $\beta$ -Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and X1/X2-Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> coatings using laser chemical vapor deposition[J]. *Ceram Int*, 2020, **46**(7): 9548–9553.
- [77] Katsui H, Kondo N. Preferred orientations and microstructures of lanthanum phosphate films prepared via laser chemical vapor deposition[J]. *J Cryst Growth*, 2019, **519**: 46–53.
- [78] Merenkov I S, Katsui H, Khomyakov M N, et al. Extraordinary synergetic effect of precursors in laser CVD deposition of SiBCN films[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, **39**(16): 5123–5131.
- [79] Bäuerle D. Laser processing and chemistry [M]. Springer Science & Business Media, 2011.
- [80] Uesugi F, Morishige Y, Shinzawa T, et al. Low resistivity contact formation for Lsi interconnection with short-pulse-laser induced Mo CVD[J]. *MRS Online Proc Lib*, 1987, **101**(1): 61–65.
- [81] Jeong K, Lee J, Byun I, et al. Pulsed laser chemical vapor deposition of a mixture of W, WO<sub>2</sub>, and WO<sub>3</sub> from W(CO)<sub>6</sub> at atmospheric pressure[J]. *Thin Solid Films*, 2017, **626**: 145–153.
- [82] Jeong K, Lee J, Byun I, et al. Synthesis of highly conductive cobalt thin films by LCVD at atmospheric pressure[J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2017, **68**: 245–251.
- [83] Stuke M, Mueller K, Mueller T, et al. Laser-direct-write creation of three-dimensional OREST microcages for contact-free trapping, handling and transfer of small polarizable neutral objects in solution[J]. *Appl Phys A*, 2005, **81**(5): 915–922.
- [84] Ten J S, Sparkes M, O'Neill W. Femtosecond laser-induced chemical vapor deposition of tungsten quasi-periodic structures on silicon substrates[J]. *J Laser Appl*, 2018, **30**(3): 032606.
- [85] Ning B, Xia T, Tong Z X, et al. Experimental and numerical studies of tungsten line growth in laser chemical vapor deposition[J]. *Int J Heat Mass Transf*, 2019, **140**: 564–578.
- [86] Westberg H, Boman M, Norekrans A S, et al. Carbon growth by thermal laser-assisted chemical vapour deposition[J]. *Thin Solid Films*, 1992, **215**(2): 126–133.
- [87] Longtin R, Fauteux C, Coronel E, et al. Nanoindentation of carbon microfibers deposited by laser-assisted chemical vapor deposition[J]. *Appl Phys A*, 2004, **79**(3): 573–577.
- [88] Fauteux C, Longtin R, Pegna J, et al. Raman characterization of laser grown carbon microfibers as a function of experimental parameters[J]. *Thin Solid Films*, 2004, **453–454**: 606–610.
- [89] Fauteux C, Longtin R, Pegna J, et al. Microstructure and growth mechanism of laser grown carbon microrods As a function of experimental parameters[J]. *J Appl Phys*, 2004, **95**(5): 2737–2743.
- [90] Park J B, Xiong W, Xie Z Q, et al. Transparent interconnections formed by rapid single-step fabrication of



- graphene patterns[J]. *Appl Phys Lett*, 2011, **99**(5): 053103.
- [91] Park J B, Xiong W, Gao Y, et al. Fast growth of graphene patterns by laser direct writing[J]. *Appl Phys Lett*, 2011, **98**(12): 123109.
- [92] Um J W, Kim S Y, Lee B H, et al. Direct writing of graphite thin film by laser-assisted chemical vapor deposition[J]. *Carbon*, 2020, **169**: 163–171.
- [93] Lin Z, Huang T, Ye X H, et al. Thinning of large-area graphene film from multilayer to bilayer with a low-power CO<sub>2</sub> laser[J]. *Nanotechnology*, 2013, **24**(27): 275302.
- [94] Tu R, Liang Y, Zhang C, et al. Fast synthesis of high-quality large-area graphene by laser CVD[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, **445**: 204–210.
- [95] Ristić G S, Trtica M S, Miljanić S Š. Diamond synthesis by lasers: recent progress[J]. *Quim Nova*, 2012, **35**(7): 1417–1422.
- [96] Tóth Z, Mechler Á, Heszler P. Local laser-assisted chemical vapor deposition of diamond[J]. *Appl Surf Sci*, 2000, **168** (1-4): 5–8.
- [97] Zhang S, Xu Q F, Tu R, et al. High-speed preparation of <111>- and <110>-oriented β-SiC films by laser chemical vapor deposition[J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, **97**(3): 952–958.
- [98] Li B, Li Q, Katsui H, et al. Effect of the vacuum degree on the orientation and the microstructure Of β-SiC films prepared by laser chemical vapour deposition[J]. *Mater Lett*, 2016, **182**: 81–84.
- [99] Li Y, Katsui H, Goto T. Highly (111)-oriented SiC films on glassy carbon prepared by laser chemical vapor deposition[J]. *J Korean Ceram Soc*, 2016, **53**(6): 647–651.
- [100] Xu Q F, Tu R, Sun Q Y, et al. Morphology controlling of <111>-3C-SiC films by HMDS flow rate in LCVD[J]. *RSC Adv*, 2019, **9**(5): 2426–2430.
- [101] Tu R, Hu Z Y, Xu Q F, et al. Epitaxial growth of 3C-SiC (111) on Si via laser CVD carbonization[J]. *J Asian Ceram Soc*, 2019, **7**(3): 312–320.
- [102] Sun Q Y, Yang M J, Li J, et al. Heteroepitaxial growth of thick 3C-SiC (110) films by laser CVD[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, **102**(8): 4480–4491.
- [103] Sun Q Y, Zhu P P, Xu Q F, et al. High-speed heteroepitaxial growth of 3C-SiC (111) thick films on Si (110) by laser chemical vapor deposition[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, **101**(3): 1048–1057.
- [104] Zhu P P, Yang M J, Xu Q F, et al. Epitaxial growth of 3C-SiC on Si(111) and (001) by laser CVD[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, **101**(9): 3850–3856.
- [105] Goto T, Banal R, Kimura T. Morphology and preferred orientation of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film prepared by high-speed laser CVD[J]. *Surf Coat Technol*, 2007, **201**(12): 5776–5781.
- [106] Zhao P, Su S, Wang Y, et al. High-speed preparation of highly (100)-oriented CeO<sub>2</sub> film by laser chemical vapor deposition[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, **99**(9): 3104–3110.
- [107] Kimura T. Development of electro-spray laser chemical vapour deposition for homogenous alumina coatings[J]. *J Wuhan Univ Technol-Mater Sci Ed*, 2016, **31**(1): 11–14.
- [108] Ito A. Chemical vapor deposition of highly oriented ceramic coatings In a high-intensity laser irradiation[J]. *J Ceram Soc Jpn*, 2021, **129**(11): 646–653.
- [109] Tu R, Huo G S, Kimura T, et al. Preparation of Magneli phases of Ti<sub>17</sub>O<sub>52</sub> and Ti<sub>6</sub>O<sub>11</sub> films by laser chemical vapor deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2010, **518**(23): 6927–6932.
- [110] Goto T. Thermal barrier coatings deposited by laser CVD[J]. *Surf Coat Technol*, 2005, **198**(1-3): 367–371.
- [111] Suehiro S, Kimura T, Yokoe D, et al. Synthesis of Highly c-axis-oriented ZnO thin films using novel laser-enhanced electro-spray CVD under atmospheric pressure[J]. *CrystEngComm*, 2017, **19**(40): 5995–6001.
- [112] Lange A P, Elhadj S, Matthews M J. Formation of nano-volcano structures during atmospheric, laser-driven chemical vapor deposition[J]. *J Phys Chem C*, 2020, **124**(43): 23913–23922.
- [113] Sharma B, Sharma A. Enhanced surface dynamics and magnetic switching of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by laser assisted chemical vapor deposition[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, **567**: 150724.
- [114] Ito A, Endo J, Kimura T, et al. Eggshell- and fur-like microstructures of yttrium silicate film prepared by laser chemical vapor deposition[J]. *Mater Chem Phys*, 2011, **125** (1-2): 242–246.
- [115] Tu R, Kimura T, Goto T. Rapid synthesis of yttria-partially-stabilized zirconia films by metal-organic chemical vapor deposition[J]. *Mater Trans*, 2002, **43**(9): 2354–2356.
- [116] Ito A, Joo H S, Kim T S, et al. Synthesis of pseudobrookite titanium oxynitride Ti<sub>3.6</sub>O<sub>4</sub>N films by laser chemical vapor deposition[J]. *Vacuum*, 2015, **116**: 121–123.
- [117] Ito A, Nishigaki S, Goto T. A feather-like structure of β-Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> film prepared by laser chemical vapor deposition[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2015, **35**(7): 2195–2199.
- [118] Chi C, Katsui H, Goto T. Preparation of Na-Al-O films by laser chemical vapor deposition[J]. *Mater Chem Phys*, 2015, **160**: 456–460.
- [119] Huerta-Flores A M, Chen J C, Torres-Martínez L M, et al. Laser assisted chemical vapor deposition of nanostructured NaTaO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> thin films for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Fuel*, 2017, **197**: 174–185.
- [120] Huerta-Flores A M, Chen J C, Ito A, et al. High-speed deposition of oriented orthorhombic NaTaO<sub>3</sub> films using laser chemical vapor deposition[J]. *Mater Lett*, 2016, **184**: 257–260.
- [121] Chi C, Katsui H, Tu R, et al. Oriented growth and electrical property of LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> film by laser chemical vapor deposition[J]. *J Ceram Soc Jpn*, 2016, **124**(1): 111–115.
- [122] Yu S, Tu R, Goto T. Preparation of SiOC nanocomposite films by laser chemical vapor deposition[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, **36**(3): 403–409.
- [123] Chen J C, Ito A, Goto T. High-speed deposition of highly (001)-oriented SrCO<sub>3</sub> films prepared using laser chemical vapor deposition[J]. *Ceram Int*, 2015, **41**(9): 11810–11814.
- [124] Yang X J, Guo D Y. Preparation of (511)-oriented BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thick film on Pt/MgO(111) substrate by laser chemical vapor deposition[J]. *Sens Mater*, 2021, **33**(7): 2531–2535.
- [125] Chang J Y, Qi Y H, Zhao H Y, et al. Laser chemical vapor deposition of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu scintillation film[J]. *Mater Res Express*, 2019, **6**(8): 086437.
- [126] Chen J C, Ito A, Goto T. High-speed epitaxial growth of (110) SrTiO<sub>3</sub> films on (110) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> substrates using laser chemical vapour deposition[J]. *Mater Today:Proc*, 2017, **4**(11): 11461–11464.
- [127] Chen J C, Ito A, Goto T. High-speed epitaxial growth of SrTiO<sub>3</sub> films on MgO substrates by laser chemical vapor deposition[J]. *Ceram Int*, 2016, **42**(8): 9981–9987.
- [128] Zhao P, Zhang Q, Wu W, et al. Preparation of (110)-oriented SrTiO<sub>3</sub> film on quartz glass by laser chemical vapor deposition[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, **102**(4): 2135–2142.

- [129] Zhao P, Su S, Wang Y, et al. Investigation on influence of deposition rate of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  superconducting film prepared on Hastelloy C276 substrate by spray atomizing and coprecipitating laser chemical vapor deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2016, **599**: 179–186.
- [130] Zhao P, Ito A, Goto T. Effects of film thickness on the electrical properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films grown on a multilayer-coated Hastelloy C276 tape by laser CVD[J]. *J Electroceram*, 2015, **34**(2-3): 137–141.
- [131] Zhao P, Wang Y, Huang Z L, et al. Influence of laser power on orientation, microstructure and electrical performance of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  film prepared on (001)  $\text{SrTiO}_3$  single crystal substrate by spray atomizing and coprecipitating laser chemical vapor deposition[J]. *Ceram Int*, 2015, **41**(3): 3624–3630.
- [132] Tu R, Wang K D, Wang T, et al. Structural study of epitaxial  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films by laser chemical vapor deposition[J]. *RSC Adv*, 2018, **8**(35): 19811–19817.
- [133] Wang T, Wang K T, Tu R, et al. Thickness dependence of structure and superconductivity of the  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  film by laser CVD[J]. *RSC Adv*, 2017, **7**(89): 56166–56172.
- [134] Loho C, Djenadic R, Bruns M, et al. Garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte thin films grown by  $\text{CO}_2$ -laser assisted CVD for all-solid-state batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2017, **164**(1): A6131–A6139.
- [135] Loho C, Djenadic R, Mund P, et al. On processing-structure-property relations and high ionic conductivity in garnet-type  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte thin films grown by  $\text{CO}_2$ -laser assisted CVD[J]. *Solid State Ionics*, 2017, **313**: 32–44.
- [136] Sun Q Y, Tu R, Xu Q F, et al. Nanoforest of 3C-SiC/graphene by laser chemical vapor deposition with high electrochemical performance[J]. *J Power Sources*, 2019, **444**: 227308.
- [137] Guo H, Yang X Y, Xu Q F, et al. Epitaxial growth and electrical performance of graphene/3C-SiC films by laser CVD[J]. *J Alloys Compd*, 2020, **826**: 154198.
- [138] Yu S, Tu R, Ito A, et al. SiC-SiO<sub>2</sub> nanocomposite films prepared by laser CVD using tetraethyl orthosilicate and acetylene as precursors[J]. *Mater Lett*, 2010, **64**(20): 2151–2154.
- [139] Honda A, Kimura T, Ito A, et al. Rh-nanoparticle-dispersed  $\text{ZrO}_2$  films prepared by laser chemical vapor deposition[J]. *Surf Coat Technol*, 2012, **206**(11-12): 3006–3010.
- [140] Ito A, You Y, Ichikawa T, et al. Preparation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  nanocomposite films by laser chemical vapour deposition[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2014, **34**(1): 155–159.
- [141] Yang M J, Bai S N, Xu Q F, et al. Mechanical properties of high-crystalline diamond films grown via laser MPCVD[J]. *Diam Relat Mater*, 2020, **109**: 108094.
- [142] Xu Q F, Zhu P P, Sun Q Y, et al. Fast preparation of (111)-oriented  $\beta$ -SiC films without carbon formation by laser chemical vapor deposition from hexamethyldisilane without  $\text{H}_2$ [J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, **101**(4): 1471–1478.
- [143] Kuk S, Nam H K, Wang Z, et al. Effect of laser beam dimension on laser-assisted chemical vapor deposition of silicon nitride thin films[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2018, **18**(10): 7085–7089.
- [144] Zhang Y B, Chen Z L, Bin R, et al. Study on nickel film on uranium by laser assisted chemical vapor deposition[J]. *At Energy Sci Technol*, 2017, **51**(3): 411–417.  
张永彬, 陈志磊, 宾韧, 等. 轴上激光辅助化学气相沉积镍薄膜研究[J]. *原子能科学技术*, 2017, **51**(3): 411–417.
- [145] Sousa P M, Silvestre A J, Conde O.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  thin films grown at room temperature by low pressure laser chemical vapour deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2011, **519**(11): 3653–3657.
- [146] Ma X X, Kong F A. *Laser Chemistry*[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 1990.  
马兴孝, 孔繁敖. 激光化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1990.
- [147] Ten J S, Sparkes M, O'Neill W. High speed, mask-less, laser controlled deposition of microscale tungsten tracks using 405 nm wavelength diode laser[J]. *Proc SPIE*, 2017, **10091**: 100910C.
- [148] Park J B, Kim C J, Shin P E, et al. Hybrid LCVD of micro-metallic lines for TFT-LCD circuit repair[J]. *Appl Surf Sci*, 2006, **253**(2): 1029–1035.
- [149] Mukaida M, Osato K, Watanabe A, et al. Densification of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  film prepared by KrF excimer laser CVD[J]. *Thin Solid Films*, 1993, **232**(2): 180–184.
- [150] Sousa P M, Silvestre A J, Popovici N, et al. Morphological and structural characterization of  $\text{CrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  films grown by laser-CVD[J]. *Appl Surf Sci*, 2005, **247**(1-4): 423–428.
- [151] Sousa P M, Silvestre A J, Popovici N, et al. KrF laser CVD of chromium oxide by photodissociation of  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ [J]. *Materials Science Forum*, 2004, **455–456**: 20–24.
- [152] Meng Q G, Witte R J, Gong Y J, et al. Thin film deposition and photodissociation mechanisms for lanthanide oxide production from tris(2, 2, 6, 6-tetramethyl-3, 5-heptanedionato) Ln(III) in Laser-Assisted MOCVD[J]. *Chem Mater*, 2010, **22**(22): 6056–6064.
- [153] Chen J C, Meng Q G, May P S, et al. Time-dependent excited-state molecular dynamics of photodissociation of lanthanide complexes for laser-assisted metal-organic chemical vapour deposition[J]. *Mol Phys*, 2014, **112**(3-4): 508–517.
- [154] Mulencko S A, Izvekov A V, Petrov Y N, et al. Laser photodeposition of thin semiconductor films from iron carbonyl vapors[J]. *Appl Surf Sci*, 2005, **248**(1-4): 475–478.
- [155] Dai G R, Jiang X L, Nan J, et al. Study of structure and reaction Mechanism of  $\text{SnO}_2$  thin films prepared by excimer laser-assisted CVD[J]. *Chin J Semicond*, 1998, **19**(6): 427–430.  
戴国瑞, 姜喜兰, 南金, 等. 激光CVD制备 $\text{SnO}_2$ 薄膜的结构及其反应机理研究[J]. *半导体学报*, 1998, **19**(6): 427–430.
- [156] Tsuji M, Sakumoto M, Itoh N, et al.  $\text{SiO}_2$  film growth by ArF laser photolysis of  $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$  mixtures[J]. *Appl Surf Sci*, 1991, **51**(3-4): 171–176.
- [157] Kitahama K, Hirata K, Nakamatsu H, et al. Synthesis of diamond by laser-induced chemical vapor deposition[J]. *Appl Phys Lett*, 1986, **49**(11): 634–635.
- [158] Goto Y, Yagi T, Nagai H. Synthesis of diamond films by laser-induced chemical vapor deposition[J]. *MRS Online Proc Lib*, 1988, **129**(1): 213–217.
- [159] Rebello J H D, Straub D L, Subramaniam V V. Diamond growth from a  $\text{Co}/\text{CH}_4$  mixture by laser excitation of Co: laser excited chemical vapor deposition[J]. *J Appl Phys*, 1992, **72**(3): 1133–1136.
- [160] López E, Chiussi S, Kosch U, et al. Compositional, structural and optical properties of Si-Rich a-SiC: H thin films deposited by ArF-LCVD[J]. *Appl Surf Sci*, 2005, **248**(1-4): 113–117.
- [161] López E, Chiussi S, Kosch U, et al. A growth rate, structure and surface morphology study of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  films deposited by ArF-LCVD in tilted geometry[J]. *Vacuum*, 2008, **82**(12): 1525–1528.
- [162] Chiussi S, López E, Serra J, et al. Influence of laser fluence in

- ArF-excimer laser assisted crystallisation Of a-SiGe: H films[J]. *Appl Surf Sci*, 2003, **208–209**: 358–363.
- [163] López E, Chiussi S, González P, et al. Influence of the substrate temperature on the structure of Ge containing thin films produced by ArF laser induced chemical vapour deposition[J]. *Appl Surf Sci*, 2005, **248**(1-4): 108–112.
- [164] López E, Chiussi S, Serra C, et al. ArF-excimer laser induced chemical vapour deposition of amorphous hydrogenated SiGeC films[J]. *Appl Surf Sci*, 2003, **208–209**: 682–687.
- [165] Kafizas A, Carmalt C J, Parkin I P. CVD and precursor chemistry of transition metal nitrides[J]. *Coord Chem Rev*, 2013, **257**(13-14): 2073–2119.
- [166] Ishihara S, Hanabusa M. Laser-assisted chemical vapor deposition of titanium nitride films[J]. *J Appl Phys*, 1998, **84**(1): 596–599.
- [167] Gong Y S, Tu R, Goto T. Effect of NH<sub>3</sub> on the preparation of TiN<sub>x</sub> films by laser CVD using tetrakis-diethylamido-titanium[J]. *J Alloys Compd*, 2009, **485**(1-2): 451–455.
- [168] Gong Y S, Tu R, Goto T. Laser chemical vapor deposition of titanium nitride films with tetrakis (diethylamido) titanium and ammonia system[J]. *Surf Coat Technol*, 2010, **204**(14): 2111–2117.
- [169] Gong Y S, Zhou W, Tu R, et al. Preparation of stoichiometric TiN<sub>x</sub> films by laser CVD with metalorganic precursor[J]. *Adv Mater Res*, 2011, **239–242**: 318–321.
- [170] Kuk S, Park J, Zhang T, et al. Low temperature deposition of inorganic thin films by ultraviolet laser-assisted chemical vapor deposition[J]. *Nanosci Nanotechnol Lett*, 2016, **8**(7): 586–591.
- [171] Kuk S, Park J, Zhang T, et al. Low temperature deposition of inorganic films by excimer laser assisted chemical vapor deposition[J]. *Proc SPIE*, 2017, **10091**: 1009105.
- [172] An K, Lee H N, Cho K H, et al. Role of a 193 nm ArF excimer laser in laser-assisted plasma-enhanced chemical vapor deposition of SiN<sub>x</sub> for low temperature thin film encapsulation[J]. *Micromachines*, 2020, **11**(1): 88.
- [173] An K, Lee H N, Cho K H, et al. Two-step fabrication of thin film encapsulation using laser assisted chemical vapor deposition and laser assisted plasma enhanced chemical vapor deposition for long-lifetime organic light emitting diodes[J]. *Org Electron*, 2021, **91**: 106078.
- [174] Kim K H, Kim K S, Ji Y J, et al. Silicon nitride deposited by laser assisted plasma enhanced chemical vapor deposition for next generation organic electronic devices[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, **541**: 148313.
- [175] Zhou B, Li X, Tansley T L, et al. Growth mechanisms in excimer laser photolytic deposition of gallium nitride at 500°C[J]. *J Cryst Growth*, 1996, **160**(3-4): 201–206.
- [176] Golgir H R, Li D W, Keramatnejad K, et al. Fast growth of gan epilayers via laser-assisted metal-organic chemical vapor deposition for ultraviolet photodetector applications[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, **9**(25): 21539–21547.
- [177] Golgir H R, Zhou Y S, Li D W, et al. Resonant and nonresonant vibrational excitation of ammonia molecules in the growth of gallium nitride using laser-assisted metal organic chemical vapour deposition[J]. *J Appl Phys*, 2016, **120**(10): 105303.
- [178] Gao Y, Zhou Y S, Park J B, et al. Resonant excitation of precursor molecules in improving the particle crystallinity, growth rate and optical limiting performance of carbon nano-ions[J]. *Nanotechnology*, 2011, **22**(16): 165604.
- [179] Xie Z Q, Zhou Y S, He X N, et al. Fast growth of diamond crystals in open air by combustion synthesis with resonant laser energy coupling[J]. *Cryst Growth Des*, 2010, **10**(4): 1762–1766.
- [180] Xie Z Q, He X N, Hu W, et al. Excitations of precursor molecules by different laser powers in laser-assisted growth of diamond films[J]. *Cryst Growth Des*, 2010, **10**(11): 4928–4933.
- [181] Fan L S, Xie Z Q, Park J B, et al. Synthesis of nitrogen-doped diamond films using vibrational excitation of ammonia molecules in laser-assisted combustion flames[J]. *J Laser Appl*, 2012, **24**(2): 022001.
- [182] Fan L S, Zhou Y S, Wang M X, et al. Resonant vibrational excitation of ethylene molecules in laser-assisted diamond deposition[J]. *Laser Phys Lett*, 2014, **11**(7): 076002.
- [183] Fan L S, Zhou Y S, Wang M X, et al. Mass spectrometric investigation of the roles of several chemical intermediates in diamond synthesis[J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(7): 4822–4830.
- [184] Zhou Y S, Fan L S, Xie Z Q, et al. Laser-assisted vibrational control of precursor molecules in diamond synthesis[J]. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2015, **19**(2): 107–114.
- [185] Zhang Y X, Chen Z Y, Zhang K T, et al. Laser-assisted metal-organic chemical vapor deposition of gallium nitride[J]. *Phys Status Solidi (RRL)-Rapid Res Lett*, 2021, **15**(6): 2100202.
- [186] Papanikolaou A, Tserevelakis G J, Melessanaki K, et al. Development of a hybrid photoacoustic and optical monitoring system for the study of laser ablation processes upon the removal of encrustation from stonework[J]. *Opto-Electron Adv*, 2020, **3**(2): 190037.
- [187] Jean D, Duty C, Johnson R, et al. Carbon fiber growth kinetics and thermodynamics using temperature controlled LCVD[J]. *Carbon*, 2002, **40**(9): 1435–1445.
- [188] Prieske M, Müller S, Woizeschke P. Interaction of methane concentration and deposition temperature in atmospheric laser based CVD diamond deposition on hard metal[J]. *Coatings*, 2019, **9**(9): 537.
- [189] Chen X, Azer M N, Eglund K M, et al. Laser chemical vapor deposition of titanium nitride and process diagnostics with laser induced fluorescence spectroscopy[M]//Mazumder J, Conde O, Villar R, et al. *Laser Processing: Surface Treatment and Film Deposition*. Dordrecht: Springer, 1996: 693–701.
- [190] Landström L, Kokavec J, Lu J, et al. Characterization and modeling of tungsten nanoparticles generated by laser-assisted chemical vapor deposition[J]. *J Appl Phys*, 2004, **95**(8): 4408–4414.
- [191] Maxwell J L, Pegna J, Messia D V. Real-time volumetric growth rate measurements and feedback control of three-dimensional laser chemical vapor deposition[J]. *Appl Phys A*, 1998, **67**(3): 323–329.
- [192] Iida Y, Yeung E S. Acoustic monitoring of carbon film formation by laser-induced chemical vapor deposition[J]. *Appl Spectrosc*, 1993, **47**(4): 523–527.
- [193] Guss G M, Sridharan A K, Elhadj S, et al. Nanoscale surface tracking of laser material processing using phase shifting diffraction interferometry[J]. *Opt Express*, 2014, **22**(12): 14493–14504.
- [194] Landström L, Lu J, Heszler P. Size-distribution and emission spectroscopy of W nanoparticles generated by laser-assisted CVD for different WF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>/Ar mixtures[J]. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(42): 11615–11621.
- [195] Mahjouri M, Zhou Y S, Xiong W, et al. Growth of self-aligned single-walled carbon nanotubes by laser-assisted chemical vapor deposition[J]. *Proc SPIE*, 2008, **6880**: 68800P.

## 作者简介



范丽莎(1986-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 2008年于北京航空航天大学获得学士学位, 2014年于美国内布拉斯加州大学林肯分校获得博士学位, 主要从事先进材料的激光微纳制造、等离子体的无损诊断方面的研究,

E-mail: lfan@zjut.edu.cn



【通信作者】姚建华(1965-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 1987年于浙江大学获得学士学位, 2006年于浙江工业大学获得博士学位, 主要从事多能场复合激光先进制造、激光智能制造方面的研究,

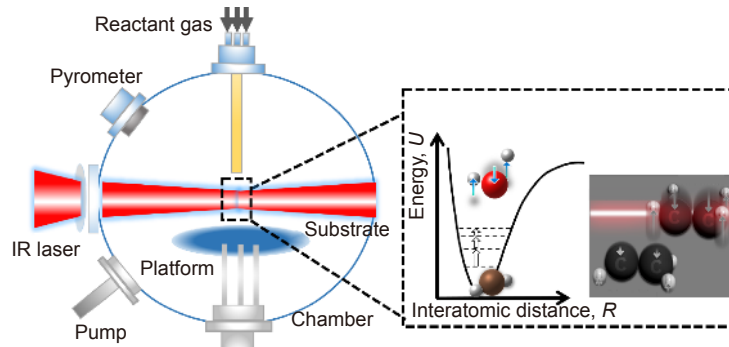
E-mail: laser@zjut.edu.cn

## 团队介绍

姚建华教授所带领的团队围绕激光智能制造、增材制造与再制造、激光微纳制造等先进制造技术的基础前沿、关键工艺与成套装备等开展研究, 开发面向工业应用的激光先进制造技术, 致力于传统制造技术的改造和先进制造技术的前沿发展, 实现自主创新。团队现有教职工 25 人, 在读博士生、硕士生 150 余人, 外聘院士 3 人, 高层次人才 5 人。与英国剑桥大学、乌克兰国立科技大学、美国内布拉斯加林肯大学、加拿大卡尔顿大学和美国先进光波公司建有 5 个国际合作联合实验室及多个地方/企业联合研究机构。承担国家重点研发计划项目、国家自然科学基金重点项目、国家基金-两化融合联合基金、国家重点国际科技合作项目等国家、省部级科研项目 100 余项, 企业委托项目 80 余项, 公开发表学术论文专著 600 余篇(部), 授权专利 100 余项; 以第一完成单位, 获国家科技进步奖二等奖 1 项, 浙江省技术发明奖一等奖 1 项, 浙江省科学技术奖一等奖 1 项, 中国机械工业科学技术奖一等奖 2 项, 浙江省科学技术奖二等奖 1 项、浙江省科学技术奖三等奖 1 项、中国专利优秀奖 1 项, 中国机械工业科学技术奖二等奖 1 项, 浙江省专利金奖 1 项。技术成果已经广泛应用于多个工业领域, 在提升我国高端制造水平、替代传统技术实现转型升级、减少重大装备损失方面为行业做出了重要贡献。

# Research progress of laser-assisted chemical vapor deposition

Fan Lisha<sup>1,2,3</sup>, Liu Fan<sup>1,2,3</sup>, Wu Guolong<sup>1,2,3</sup>, Volodymyr S. Kovalenko<sup>1,2,3,4</sup>, Yao Jianhua<sup>1,2,3\*</sup>



Commonly used experimental setup for laser resonant excitation LCVD

**Overview:** Laser chemical vapor deposition (LCVD) is a promising method for selective deposition of solid materials via localized chemical vapor reaction driven by a laser beam. It has several advantages over traditional CVD processes including decreased deposition temperature, increased deposition rate, higher crystallization quality, superior spatial resolution, site-selective deposition characteristics and the ability to produce a wide range of complex 3D micro- and nanostructures. In this review, LCVD is divided into three types based on the interaction mechanisms of laser and gaseous precursor, i.e., pyrolytic LCVD, photolytic LCVD and vibrational excitation LCVD. In pyrolytic LCVD processes, a focused laser beam triggered by a continuous CO<sub>2</sub> laser or Nd:YAG laser is used to locally heat the surface of the substrate and material deposition occurs when the temperature near the irradiated area reaches the decomposition threshold of the gaseous precursor. This approach is often used to deposit small regions of 2D films with complex and fine patterns. Photolytic LCVD processes use photons from focused laser beams (typically generated by short-wavelength ultraviolet laser light source, such as excimer laser and high frequency output of Nd:YAG laser) to reactant gases, resulting in precise deposition of solid material in either 2D films or 3D structures. Photolytic LCVD processes rely on the photochemical action of the laser beam and the chemical reactants. The precursor gas molecules are directly dissociated by the high-energy photons and subsequently form a solid deposit on the surface of the substrate through recombination/re-decomposition. Photolytic LCVD typically utilizes pulsed lasers as their high peak power levels more effectively to drive the chemical reactions. This method is suitable for large-area film formation. Vibrational excitation LCVD often uses laser sources with adjustable wavelengths, such as infrared CO<sub>2</sub> lasers and OPO lasers. By precisely modulating the laser wavelength, the laser energy is directionally coupled to selected gas molecules to induce efficient dissociation of key reaction molecules, resulting in deposition of solid material in a low ambient temperature. Vibrational excitation LCVD typically offers a higher deposition rate and a better film quality compared to the photolysis of the precursors with a UV laser. In this article, we first introduce the deposition principles and commonly used equipment of the three LCVD processes, and then a comprehensive survey of recent material deposition applications using this three LCVD approaches is presented. Finally, the challenges and opportunities in the application of LCVD for material preparation are summarized, and the development prospects of this technology are prospected.

Fan L S, Liu F, Wu G L, et al. Research progress of laser-assisted chemical vapor deposition[J]. *Opto-Electron Eng*, 2022, 49(2): 210333; DOI: [10.12086/oe.2022.210333](https://doi.org/10.12086/oe.2022.210333)

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (51975533) and 111 Project from Overseas Expertise Introduction Center for Discipline Innovation (D16004)

<sup>1</sup>Institute of Laser Advanced Manufacturing, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China; <sup>2</sup>College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China; <sup>3</sup>Collaborative Innovation Center of High-End Laser Manufacturing Equipment (National 2011 Plan), Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China; <sup>4</sup>Laser Technology Research Institute, National Technical University of Ukraine, Kiev 03056, Ukraine

\* E-mail: [laser@zjut.edu.cn](mailto:laser@zjut.edu.cn)