

脉冲激光沉积制备卤化物钙钛矿薄膜研究进展

曹丙强¹, 李兴牧¹, 魏浩铭², 单衍苏¹

(1. 济南大学 材料科学与工程学院, 济南 250002; 2. 曲阜师范大学 物理工程学院, 曲阜 273165)

摘要: 脉冲激光沉积(Pulsed Laser Deposition, PLD)是一种清洁且用途广泛的薄膜制备技术,该方法可精确控制薄膜厚度、结晶取向及实现精确的化学计量比转移,常用于制备各种复杂组分的功能薄膜材料。卤化物钙钛矿材料因其优异的光电特性而备受关注,已在太阳能电池、光电探测器、发光二极管等领域取得巨大进展。然而,传统多晶薄膜的高缺陷密度严重制约了器件性能的进一步提升。本文系统综述了利用 PLD 技术制备卤化物钙钛矿薄膜的最新研究进展,重点探讨了如何通过外延生长策略克服多晶薄膜的固有缺陷获得高质量薄膜及相关光电器件。文章首先概述了 PLD 的基本原理及其在钙钛矿多晶薄膜沉积中的工艺调控与器件应用,随后着重聚焦于 PLD 外延生长单晶钙钛矿薄膜的前沿进展,围绕晶格匹配、应力调控与低缺陷界面构筑等关键科学问题,阐述了在不同衬底上实现高质量钙钛矿薄膜外延生长的策略及应用。最后,分析了 PLD 在面向钙钛矿半导体薄膜在光电集成、叠层电池及柔性器件等方面面临的挑战与未来发展方向,希望能为相关研究工作者提供一些帮助与指导。

关键词: 脉冲激光沉积; 卤化物钙钛矿薄膜; 外延生长; 光电转换器件; 综述

中图分类号: TB43

文献标志码: A

Advances in the Preparation of Halide Perovskite Thin Films by Pulsed Laser Deposition

CAO Bingqiang¹, LI Xingmu¹, WEI Haoming², SHAN Yansu¹

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250002, China; 2. School of Physics and Physical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

Abstract: Pulsed Laser Deposition (PLD) is a clean and versatile technique for thin film fabrication. This method provides precise control over film thickness and crystalline orientation, while ensuring accurate transfer of chemical stoichiometry. It is commonly used to fabricate various functional thin film materials with complex compositions. Halide perovskite materials have attracted significant attention due to their exceptional optoelectronic properties, leading to remarkable progress in applications such as solar cells, photodetectors, and light-emitting diodes. However, the high defect density in conventional polycrystalline perovskite films severely limits further improvements in device performance. This review systematically summarizes recent progress in preparing halide perovskite thin films *via* PLD, with a particular focus on epitaxial growth strategies designed to overcome the intrinsic limitations of polycrystalline films. First, the basic principles of PLD and their application in depositing polycrystalline perovskite films are outlined, including process control and device integration. Next, the article concentrates on advanced research in the epitaxial growth of single-crystal perovskite films using PLD. Key issues such as lattice matching, strain engineering, and the construction of low-defect interfaces are discussed, along with strategies for achieving high-quality epitaxy on various substrates. Finally, we analyze the challenges and future directions of PLD for applications in integrated optoelectronics, tandem solar cells, and flexible devices, with the aim of providing assistance and guidance for relevant researchers.

Key words: pulsed laser deposition; halide perovskite thin films; epitaxial growth; optoelectronic devices; review

收稿日期: 2025-11-06; 收到修改稿日期: 2025-12-18; 网上出版日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 国家自然科学基金(52572168); 国家重点研发计划(2022YFC3700801); 山东省重点研发计划(2024CXGC010302)
National Natural Science Foundation of China (52572168); National Key R&D Program of China (2022YFC3700801); Shandong Provincial Key R&D Program (2024CXGC010302)

作者简介: 曹丙强(1978-), 教授. E-mail: mse_caobq@ujn.edu.cn.

CAO Bingqiang (1978-), professor. E-mail: mse_caobq@ujn.edu.cn

脉冲激光沉积(Pulsed Laser Deposition, PLD)是一种简单快速、适应性强且高效的物理化学气相沉积技术,常用于从多元靶材中得到高质量、结构可控的薄膜材料。PLD起步于20世纪60年代中期,以1965年Smith首次利用红宝石激光器沉积半导体和介电薄膜为标志^[1]。自此,科研工作者们一直在探索PLD的薄膜生长应用。随着脉冲激光技术的逐步成熟,该技术在80年代后期得到迅速发展,比如1987年贝尔实验室利用PLD制备出具有高温超导特性的Y-Ba-Cu-O薄膜^[2]。从此,PLD在薄膜制备领域重要地位得以确立并得到迅速发展。如今,PLD技术已成为最重要的薄膜生长技术之一,在超导体、半导体、铁电体及有机薄膜的制备中得到广泛应用^[3-4]。

与其他物理化学气相薄膜制备方法相比,PLD最引人关注的优势是可以由单一固体靶材沉积出具有复杂成分的化合物薄膜^[5]。比如,多源共蒸发气相方法通常需要使用两个以上源,一些多阳离子成分化合物薄膜甚至需要三到四个以上的蒸发升华源,这极大地提高了控制薄膜产物化学计量比的难度^[6]。而PLD不仅可以精准地控制成分复杂薄膜的化学计量比,而且还可以通过改变气相沉积参数和衬底来调节薄膜的晶体结构和物理特性,在多层沉积方面具有较高灵活性,更容易获得结晶良好且取向一致的薄膜,甚至是外延薄膜或超晶格结构^[7-10]。

1 卤化物钙钛矿半导体

1.1 晶体结构与基本性质

作为一种新兴的化合物半导体,卤化物钙钛矿半导体(本文简称钙钛矿)凭借低成本、制备工艺简单、优异的光物理特性,在高效率光伏电池、可调谐发光二极管/激光器和宽波长光电探测器等光电转换器件应用领域得到了广泛研究^[11-15]。本文中钙钛矿特指一类具有 ABX_3 化学通式的卤化物材料,具有如图1所示的晶体结构^[16]。其中,“A”代表阳离子,如有机阳离子甲基铵($CH_3NH_3^+$, MA^+)或甲脒($HC(NH_2)_2^+$, FA^+),以及金属阳离子铯(Cs^+)或铷(Rb^+);“B”代表二价金属阳离子,如铅离子(Pb^{2+})或锡离子(Sn^{2+});“X”代表卤素阴离子,包括氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)或碘离子(I^-)^[17]。根据A位阳离子化学成分,可分为有机-无机杂化钙钛矿材料和全无机钙钛矿材料,典型代表分别有

$CH_3NH_3PbI_3$ 和 $CsPbBr_3$ 。如图1(a)所示,六个卤素离子 X^- 和一个金属离子 B^{2+} 形成一个八面体 $[BX_6]^{4-}$, B^{2+} 位于八面体 $[BX_6]^{4-}$ 的中心, X^- 位于八面体 $[BX_6]^{4-}$ 的顶点。这些八面体通过共享顶点延伸成三维空间结构,其中 A^+ 占据着八面体共享角之间的空位,因而其赋予钙钛矿材料理想的带隙宽度和光吸收能力。钙钛矿结构的稳定性和变形程度可以通过容忍因子 t 和八面体因子 μ 来预测,分别通过公式(1)和(2)计算得出:

$$t = \frac{(r_A + r_B)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad (2)$$

其中, r_A 、 r_B 和 r_X 分别代表钙钛矿结构中 A^+ 、 B^{2+} 和 X^- 离子的离子半径。理想钙钛矿具有如图1(b)所示的结构,容忍因子趋近于1。当容忍因子满足 $0.81 \leq t \leq 1.10$ 时,钙钛矿可保持稳定的立方晶体结构^[17]。受 A^+ 离子尺寸的约束,当 $t < 0.8$ 时, $[BX_6]^{4-}$ 八面体会因晶格畸变引发正交或四方相变;当 $t > 1.0$ 时,八面体通过共享面形成六方密堆积结构。因此, A^+ 离子尺寸过小或过大均会形成非钙钛矿相。八面体因子 μ 用于评估形成稳定规则八面体 $[BX_6]^{4-}$ 结构的可能性,当 μ 满足 $0.44 \leq \mu \leq 0.90$ 时,可形成稳定的八面体几何结构^[18]。将两个B位离子替换成两种过渡金属离子,保持其在晶格中的有序排列,构建了稳定的双钙钛矿体系,拓展了材料的性能调控空间,呈现出丰富的物理性质。

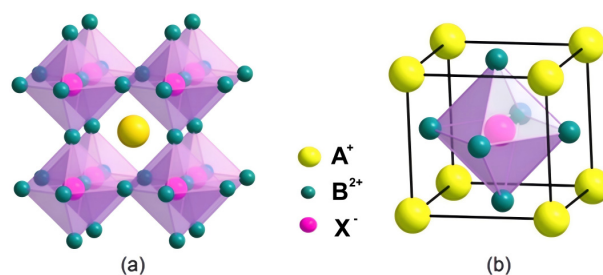


图1 典型钙钛矿晶体结构示意图^[16]

Fig. 1 Schematic diagram of a typical perovskite crystal structure^[16]

(a) Crystal structure of a 3D perovskite lattice; (b) Crystal structure of the cubic perovskite phase

源于其独特的晶体结构与微观结构,钙钛矿展现出卓越的光电物理特性:极高的光吸收系数(较硅材料高出约2个数量级)、微秒量级的载流子寿命、较高的载流子迁移率以及独特的带隙可调性等优异物理性质^[19]。因而,钙钛矿太阳能电池的光电转换效率在十余年间从3.8%提升至26%以上,快速逼近单结电池理论极限^[20-21]。钙钛矿半导体带隙可通过调节B、X

位离子的组成直接调控, 或通过 A 位离子间接影响, 进而实现在 1.2~3.0 eV 范围内的精确调控^[22]。这一特性与单元素硅半导体(1.12 eV)较固定带隙形成鲜明对比, 可为制备叠层电池、宽光谱光电器件等应用提供了巨大潜力。另外, 相比于硅所需的高温熔炼提拉制备工艺, 钙钛矿制备可在 100 °C 左右低温环境下实现, 能耗低了数个量级, 有望为低成本、高性能光电器件的开发带来革命性突破。

1.2 卤化物钙钛矿薄膜制备方法概述

钙钛矿薄膜的结晶质量直接决定其光电特性。因此, 生长均匀、覆盖率高且厚度合适的薄膜是获得高性能光电子器件的先决条件, 这很大程度上取决于钙钛矿薄膜的制备方法^[23]。目前, 钙钛矿晶体形态主要集中在纳米晶体(量子点)和多晶薄膜体系。目前, 已有多种合成方法被用于生长卤化物钙钛矿多晶薄膜, 如溶液法、真空气相法和气液两步法等。但是, 相较于单晶或外延薄膜材料体系, 多晶薄膜固有的高缺陷密度在一定程度上制约了器件性能的突破^[24-25]。

溶液法因操作简便、成本低、成膜速度快, 被广泛用于实验室制备钙钛矿薄膜^[26]。包括旋涂、刮涂、喷涂和印刷等工艺, 得到的多晶薄膜的质量受多种因素影响, 如衬底类型、旋涂过程中气氛环境、溶剂性质、前驱液浓度以及转速和时间等。如图 2(a)所示, 早期钙钛矿薄膜的制备主要通过一步旋涂法。将前驱体溶解于极性有机溶剂形成均匀溶液, 然后旋涂到衬

底上, 最后经退火处理得到钙钛矿薄膜。该方法得到的薄膜覆盖率低, 难以控制溶剂蒸发时钙钛矿薄膜的快速结晶行为, 不可避免地引入缺陷, 进而降低器件性能和重复性^[27]。如图 2(b)所示, 在一步法的基础上发展了两步旋涂法^[28]。通过分阶段旋涂不同前驱体溶液来制备更加致密的钙钛矿薄膜, 但两步法的工艺复杂性与重复性仍是挑战, 而且界面反应与渗透问题仍值得深入探索。

气相法通常在真空腔室内进行, 涉及金属卤化物等前驱体的升华过程, 已被证实是制备高质量钙钛矿薄膜的有效手段, 具有均匀性高、重现性好以及工业制备设施成熟等优势^[29]。气相沉积法通常分为化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, CVD)和物理气相沉积法(Physical Vapor Deposition, PVD), 包括真空蒸发镀膜法^[30-31]、真空溅射法、分子束外延法(Molecular Beam Epitaxy, MBE)^[32]以及 PLD 等多种工艺(图 2(c-d))。与溶液法相比, 气相法制备的薄膜表面均匀、光滑且致密, 缺陷密度更低, 从而提高了钙钛矿薄膜的结晶度和器件效率及稳定性。此外, 气相法无需使用溶剂, 从而避免了溶剂对底层薄膜可能造成的损害^[33]。气相生长的初始成核阶段决定了薄膜的微观结构^[34]。控制钙钛矿的成核与生长, 对于形成稳定的多晶型结构、调控晶粒取向, 甚至实现外延生长都至关重要。

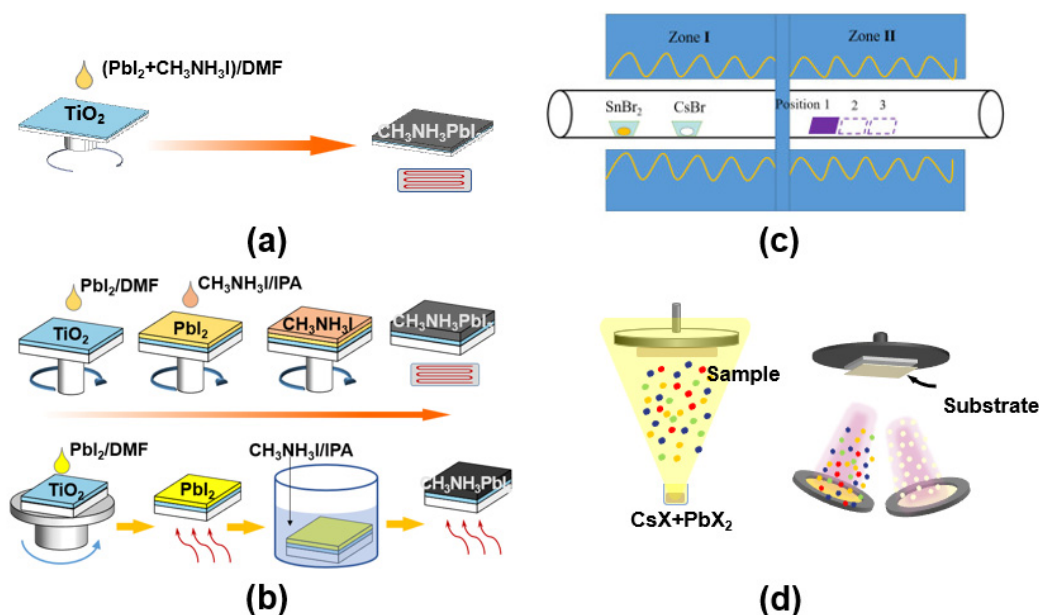


图 2 典型的钙钛矿薄膜制备方法^[27-35]

Fig. 2 Typical preparation methods for perovskite thin films^[27-35]

(a) One-step spin-coating method; (b) Two-step spin-coating method; (c) Chemical vapor deposition method^[35]; (d) Single-source and dual-source thermal evaporation methods

近年来, 随着 Si、Ge 以及化合物半导体外延薄膜、异质结构及超晶格在相关领域的巨大成功, 人们不断尝试在卤化物钙钛矿中开展类似的研究。从钙钛矿材料制备的角度看, PLD 与溶液法所制备钙钛矿薄膜的缺陷类型存在本质区别, 这主要源于二者完全不同的成膜机制。溶液法在近平衡条件下结晶, 其缺陷以晶界缺陷和有机组份分布不均匀为主, 易形成卤素空位和溶剂残留相关的深能级态; 而 PLD 作为高动能、非平衡沉积过程, 缺陷则更多表现为点缺陷(如阳离子空位)和应力诱导的位错或层错。且由于等离子体羽辉中不同组分传输行为的差异, 可能在薄膜纵向引起轻元素偏聚。这种缺陷机制的差异直接影响器件的性能, 溶液法薄膜的载流子复合常受晶界支配, 而 PLD 薄膜(尤其是外延薄膜)的性能则更易受界面缺陷与点缺陷调控。生长出可精确控制各层电子能级的卤化物钙钛矿薄膜结构, 有望突破卤化物钙钛矿基器件在光电性能工程化方向的应用。

1.3 PLD 与卤化物钙钛矿材料特性耦合

PLD 利用短脉冲激光瞬时烧蚀靶材, 产生高温高压等离子体羽辉, 随后经历快速膨胀、冷却并在衬底上沉积成膜。这一过程具有极强的非平衡性与瞬态性, 与热蒸发、MBE 等近平衡或准平衡气相技术存在本质区别。当 PLD 应用于卤化物钙钛矿材料体系时, 其独特的工艺特性与钙钛矿材料的结构敏感性、组分复杂性及有机-无机杂化特性深度耦合, 展现出多方面的独特优势。首先, 在亚稳态相与结构调控方面, PLD 展现出卓越的能力。许多卤化物钙钛矿(如 CsPbI_3)具有丰富的结晶相行为, 其中某些亚稳相(如四方相)也具备优秀的光电性能, 但在热力学上不稳定。PLD 的瞬时沉积与非平衡淬冷特性, 使沉积过程能够有效绕过热力学能垒, 通过快速“冻结”原子排列, 实现亚稳相的可控生长与室温稳定, 为获得纯相钙钛矿薄膜提供了关键途径。其次, 卤化物钙钛矿常涉及多元组分(如混合阳离子 $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ 或混合卤素 $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$), 其光电性能严格依赖于精确的化学计量

比。PLD 通过烧蚀化学计量比匹配的单一复合靶材, 能够在等离子体羽辉中保持各组分的化学计量关系, 并借助其定向性、高能粒子流实现向衬底的转移, 有效避免了多源共蒸发中因各组分蒸汽压差异导致的化学计量比偏离。再者, 在有机-无机杂化钙钛矿的温和沉积与界面耦合方面, PLD 有望提供有效的解决方案。有机组分(如 MA^+ 、 FA^+)的热稳定性与化学稳定性较差, 传统高温工艺易导致其分解。PLD 可通过精确调控激光能量密度、脉冲频率与背景气体, 在实现无机骨架高质量沉积的同时, 显著降低衬底温度、缩短有机组分的热暴露时间。其非平衡沉积过程还有利于促进有机-无机界面处的原位反应与键合, 从而增强杂化结构的整体稳定性与界面质量。因此, PLD 与卤化物钙钛矿的结合, 不仅是一种高效的薄膜制备手段, 更是一个在非平衡条件下研究钙钛矿结构、探索组分-结构-性能关联、实现高性能异质界面构筑的重要平台。

2 PLD 生长卤化物钙钛矿薄膜: 从多晶沉积到单晶外延

2.1 PLD 沉积多晶薄膜

通过 PLD 沉积钙钛矿薄膜的过程可表现为三种模式: 单源一步沉积^[36]、双源共沉积^[37]以及双源顺序沉积^[38]。如图 3 所示, 双源共沉积是指激光同时烧蚀两个独立靶材, 产生的等离子体羽辉在传输过程中或到达衬底表面后共同沉积成膜。双源顺序沉积同样使用两个独立靶材, 采用分步策略, 通常先沉积一层无机框架(如 PbI_2), 再引入另一组分(如 MAI)进行后续固相反应, 或结合旋涂等辅助工艺来完成钙钛矿结构的转化。相比之下, 单源一步沉积利用烧蚀过程的非平衡特性, 实现单一靶材的近化学计量比转移, 这也是 PLD 相比于其他 PVD 方法的核心优势。无论采用何种沉积策略, PLD 均展现出在复杂纹理表面实现保形覆盖的优异能力, 这对于硅/钙钛矿叠层电池等应

用尤为重要^[39-40]。

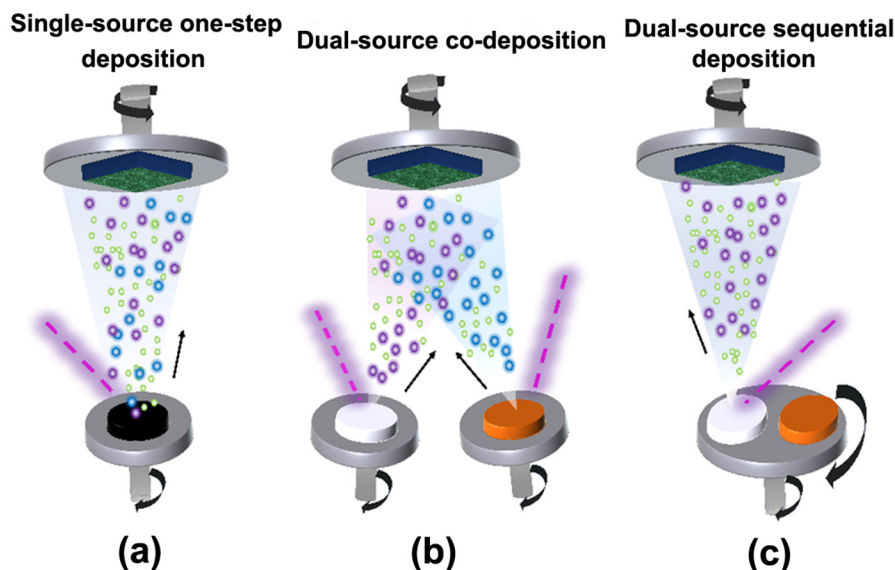


图 3 PLD 沉积钙钛矿薄膜示意图^[36-38]

Fig. 3 Schematic diagram of PLD deposition of perovskite films^[36-38]

(a) Single-source one-step deposition; (b) Dual-source co-deposition; (c) Dual-source sequential deposition

2015 年, Ogale 团队^[41]首次将 PLD 应用于混合卤化物钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{A}_x$ ($\text{A}=\text{Cl}/\text{F}$) 薄膜的沉积。如图 4(a)所示, 采用 KrF 准分子激光器, 在室温下通过“离轴”生长方式于玻璃衬底上成功制备钙钛矿薄膜, 即将衬底平行于等离子体羽流方向放置, 区别于传统“同轴”生长。制备的太阳能电池器件实现了 7.7% 的光电转换效率, 证明 PLD 可以用于制备高质量钙钛矿薄膜, 引起了学术界广泛的关注(图 4(b, c))。次年 Takeuchi 团队^[42]提出了一种将 PLD 与溶液法结合的顺序沉积工艺, 如图 4(d)所示, 该方法首先通过 PLD 沉积 PbI_2 层, 再旋涂 MAI 溶液, 在 Si 和 FTO 衬底上均获得了高结晶质量的 MAPbI_3 薄膜。X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD) 图谱对比显示, 该混合法制备的薄膜表现出更强的(110)衍射峰, 显示出明显的择优取向(图 4(e)), 表明 PLD 衍生工艺在钙钛矿成膜控制方面具备良好的应用前景。此外, PLD 具有优异的保形生长能力, Morales-Masis 等^[43]通过 PLD 实现了 $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ 薄膜的生长。在 4~16 Hz 的激光频率范围内, 在平面和纹理化硅片上均制备出覆盖均匀且纯相的钙钛矿薄膜(图 4(f))。

通过调控 PLD 参数, 如脉冲频率、激光能量、沉积温度和腔内气压等, 可以得到不同形态、厚度和质量的薄膜, 以适配多样化的应用需求^[44-46]。脉冲频率直接影响烧蚀粒子的能量分布与沉积速率, 进而影响薄膜的化学计量比。

2017 年, Liu 等^[36]研究发现在 8 Hz 条件下沉积的 MAPbI_3 薄膜为纯相, 而在其他频率下则出现 MAPbI_3 与 PbI_2 的混合相, 表明频率对相纯度具有关键调控作用。背景气体的种类与气压显著影响等离子体羽辉中粒子的动能与空间分布, Ogale 团队^[38]采用 $\text{Ar}/\text{H}_2(9:1)$ 混合气体来缓冲等离子体羽辉中产生的自由基或离子的动量, 成功生长出高质量的有机-无机杂化钙钛矿薄膜。靶材的密度与纯度同样至关重要, 高密度、高纯度的靶材有助于避免喷射大颗粒、提升薄膜结晶质量。Xu 等^[47]通过逆温结晶法生长 CsPbBr_3 单晶粉末制备靶材, 产生的等离子体能够均匀渗透到介孔 TiO_2 层中, 实现了良好的界面接触与材料分布。此外, 衬底的材料类型与晶向也对薄膜的晶体结构及取向具有决定性影响, 可引导生成单晶、多晶以及非晶薄膜, Zhang 等^[48]在 Si 衬底上生长了 CsPbBr_3 多晶

薄膜。羽辉传输的方向性与空间分布会影响薄膜均匀性, 通过优化背景气压可有效调控粒子输运行为。Soto-Montero 等^[49]通过优化靶材成分、腔内压力和光斑面积, 在 Si 衬底上成功制备出光电性能优异的高质量多晶 MAPbI₃ 薄膜。如图 5(a)所示, 较高气压下羽辉扩散范围受限、物质转移更为均匀; 而低压条件下则易发生选择性散射, 导致有机组分损失。XRD 结

果表明, 通过调节靶材化学计量比与沉积气压, 可显著改善多晶薄膜的结晶质量(图 5(b))。扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)和原子力显微镜(Atomistic Force Microscopy, AFM)图像进一步表明, PLD 在不同衬底(包括绒面 Si)上均能实现保形性、均匀的高质量薄膜生长, 展现出其在钙钛矿/硅叠层电池等新兴光电子器件中的应用潜力(图 5)。

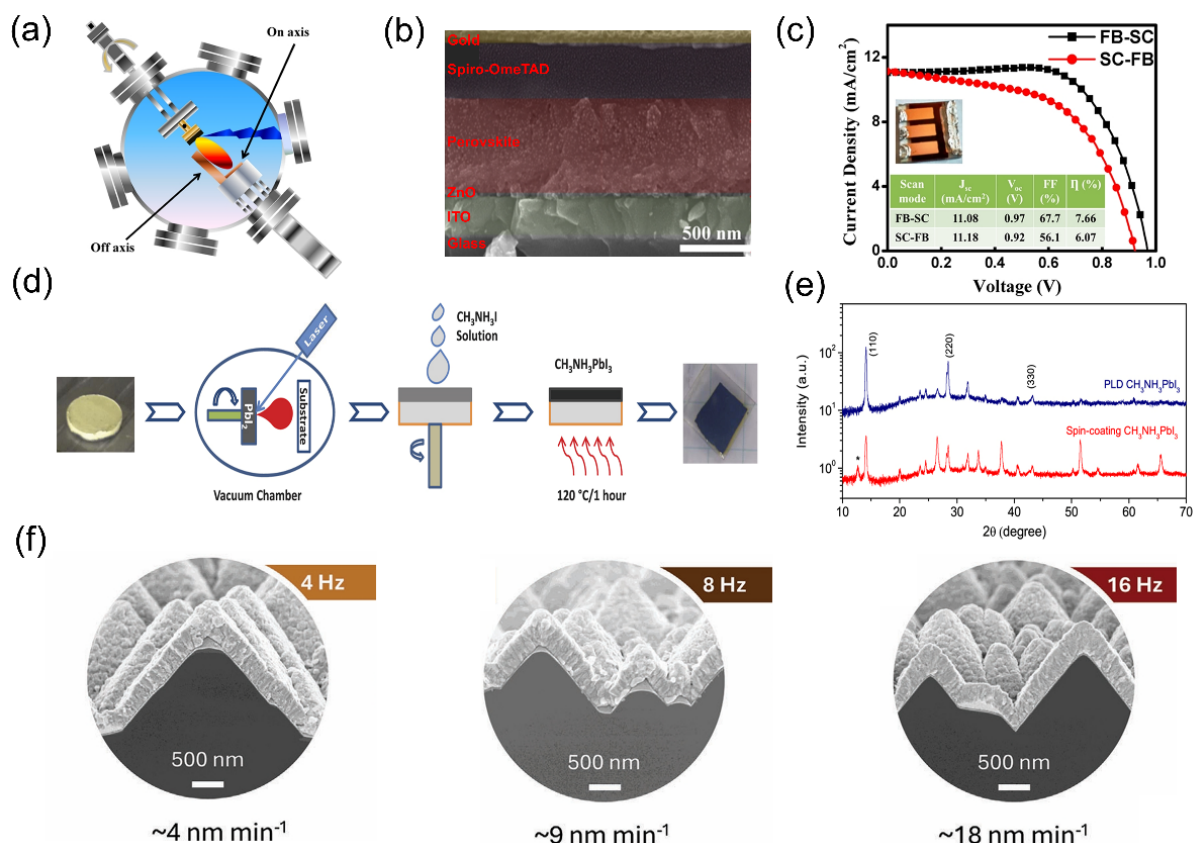


图 4 通过 PLD“离轴”沉积 MAPbI₃ 薄膜、PLD 与旋涂法结合制备 MAPbI₃ 薄膜及在纹理化硅片上生长的 Cs_xFA_{1-x}PbI₃ 薄膜^[41-43]
Fig. 4 Fabrication of MAPbI₃ films via off-axis PLD, MAPbI₃ films by hybrid PLD/spin-coating, and Cs_xFA_{1-x}PbI₃ films on textured silicon substrates^[41-43]

(a) Schematic illustration of the "off-axis" substrate arrangement in PLD deposition; (b) Schematic of the perovskite solar cell structure; (c) J - V curves of the perovskite solar cell under forward and reverse scans; (d) Schematic of the hybrid PLD and spin-coating method for MAPbI₃ film fabrication; (e) XRD patterns of MAPbI₃ films prepared by the hybrid PLD method (blue) and conventional spin-coating (red); (f) Top-view and cross-sectional SEM images of MAPbI₃ in solar cell devices fabricated by the hybrid PLD method (left) and conventional spin-coating (right); (g) SEM images of Cs_xFA_{1-x}PbI₃ films grown on textured silicon wafers at different laser frequencies

2023 年, Xu 等^[50]通过 PLD 依次制备了 CsPbBr₃ 光吸收层与 NiO_x 空穴传输层, 成功构建了 n-i-p 型全无机钙钛矿太阳能电池。PLD 规避了传统旋涂法中溶剂对底层材料的侵蚀问题, 显著改善了层间界面质量与器件的热稳定性。最终电池实现了 5.47% 的光电转换效率, 未封装的器件在 30% 相对湿度环境中经历 1200 h 后, 仍能保持 95% 的初始效率, 有力的证明了

PLD 在攻克钙钛矿器件稳定性瓶颈方面的独特优势与应用潜力。2024 年, 本团队^[51]利用 PLD 设计了一种具有快响应速度和低暗电流的垂直金属-半导体-金属(MSM)结构的 CsPbBr₃ 薄膜光电探测器(图 6(a))。通过垂直结构缩短了载流子渡越时间, 并引入 TiO₂ 界面层以增强电荷分离效率与界面物理钝化。与平面结构器件相比, 垂直结构器件的响应速度提高了一个数

量级以上, 光照条件下电流-电压(I - V)曲线的零点漂移现象得到显著抑制(图 6(b-d))。如图 6(e)所示, 在 CsPbBr_3 与 Ag 电极间加入电荷传输层后, 器件暗电流降低了 2 个数量级以上, 充分证明了该结构对暗电

流的有效抑制能力。通过 Sentaurus TCAD 模拟, 从物理机制上揭示了电荷传输层降低暗电流的作用机理, 其结果与实验数据相吻合, 为器件性能的优化提供了理论依据(图 6(f-h))。

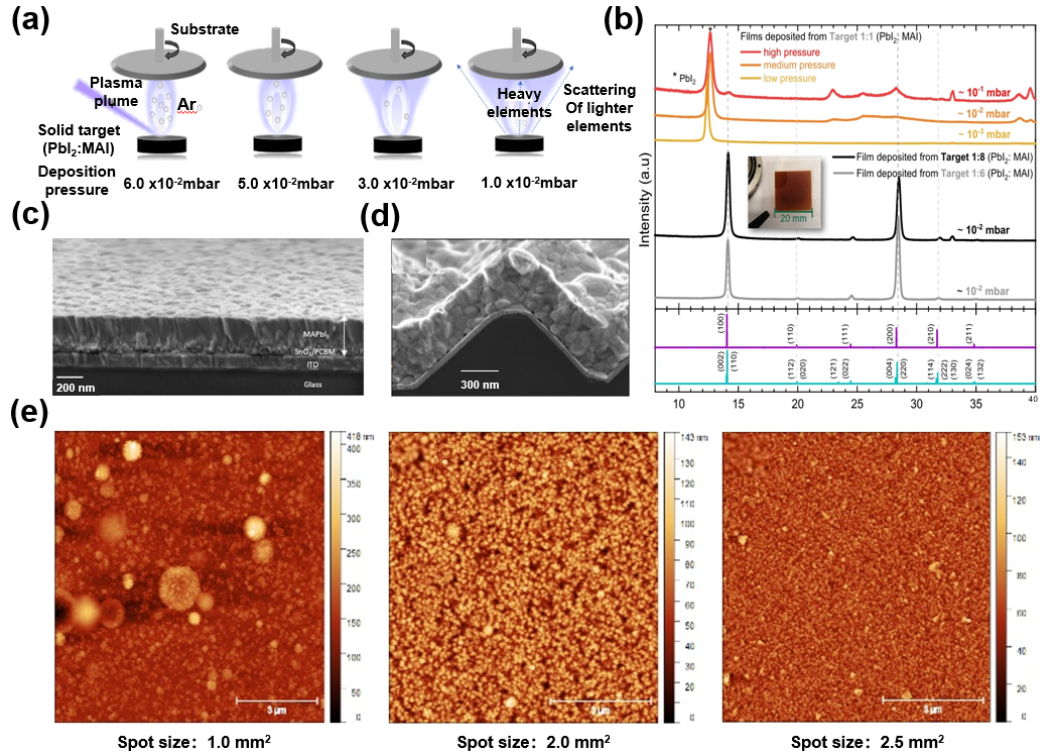
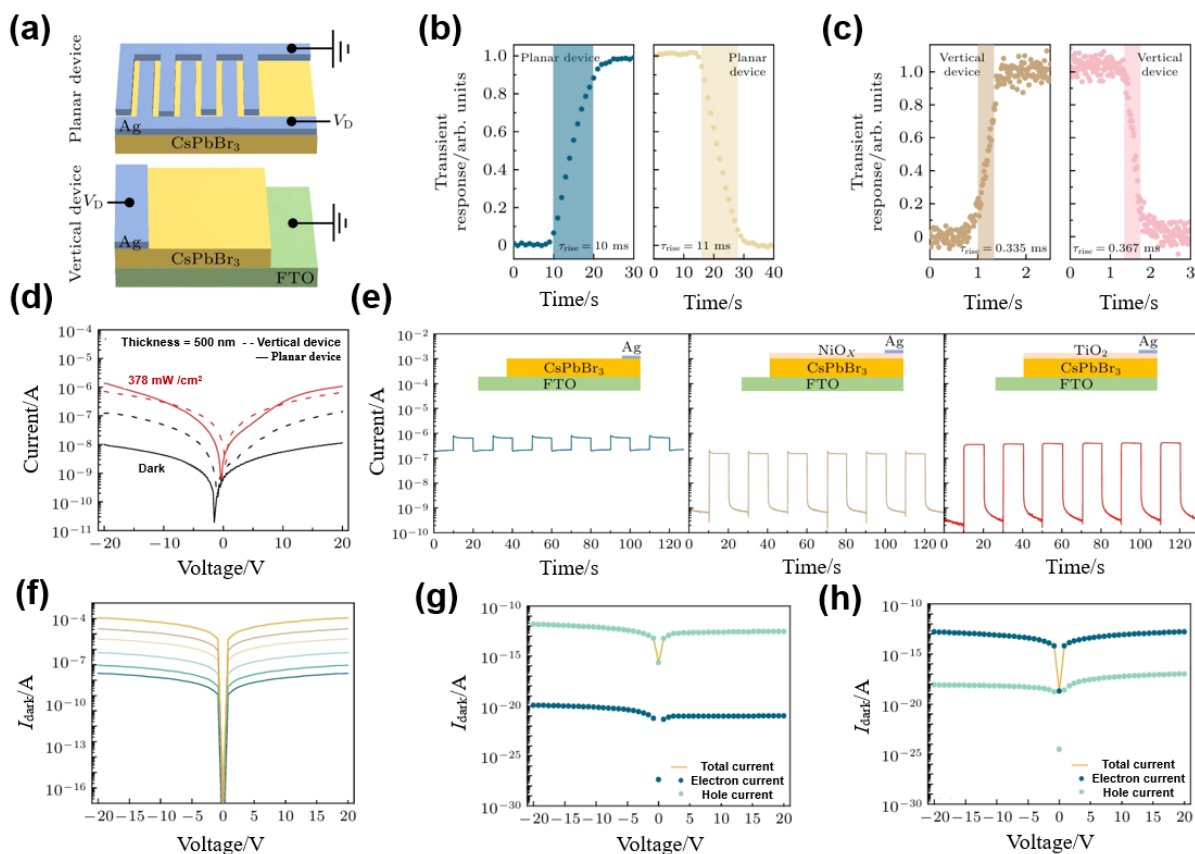


图 5 不同工艺参数下 PLD 生长的 MAPbI₃ 薄膜^[49]

Fig. 5 MAPbI₃ thin films grown by PLD with different parameters^[49]

(a) Schematic illustration of plume morphologies during PLD at different deposition pressures; (b) XRD patterns of films fabricated from targets with PbI₂ to MAI ratios of 1:1, 1:6, and 1:8; (c) Cross-sectional SEM image of a glass/ITO/SnO₂/PCBM device; (d) Conformal growth of MAPbI₃ film on textured silicon substrate; (e) AFM images of films deposited with different laser spot sizes: RMS roughness of 33.9 nm (1.0 mm²), 18.7 nm (2.0 mm²), and 12.4 nm (2.5 mm²)

图6 垂直型 MSM 结构 CsPbBr₃ 薄膜光电探测器结构及性能^[51]Fig. 6 Structure and performance of a vertical MSM photodetector based on a CsPbBr₃ thin film^[51]

(a) Schematic diagram of MSM-type CsPbBr₃ thin film photodetectors with different structures; (b, c) Response time graph of planar/vertical MSM-type CsPbBr₃ thin film photodetector; (d) Photocurrent and dark current graph of vertical/planar MSM-type CsPbBr₃ thin film photodetector under 450 nm laser illumination; (e) Comparison of the device I - T curves for corresponding devices under a -20 V bias; (f) Simulated dark current curves of vertical structure CsPbBr₃ thin film photodetectors under different interface defect state densities; (g) After adding a layer of NiO_x, simulated I - V curves showing total current, electron current, and hole current for CsPbBr₃/NiO_x thin film devices; (h) After adding a layer of TiO₂, simulated I - V curves showing total current, electron current, and hole current for CsPbBr₃/TiO₂ thin film devices

2.2 卤化物钙钛矿薄膜外延生长

与多晶薄膜相比, 外延单晶薄膜的晶体结构和光电性质更加均匀优异。因此, 卤化物钙钛矿薄膜的外延生长是获得高性能光电子器件的关键途径。截至目前, 基于溶液法和气相法的钙钛矿外延生长均有报道。液相外延在接近室温的溶液环境中通过界面能调控实现生长, 具有成本低、可大面积制备的优势, 但其外延机理仍存在争议^[52], 本文不做赘述。气相外延通常在较高温度和真空环境下进行, 能实现薄膜结晶质量与厚度的精确控制。

2.2.1 气相外延单晶薄膜

气相外延技术已被证实能可靠地生长高质量的氧化物钙钛矿(ABO₃)薄膜和超晶格结构^[53]。受此启发, 2017 年, Jin 等^[54]首次通过化学气相外延法在 SrTiO₃(STO)单晶衬底上外延生长出厚度可控的

CsPbBr₃ 单晶薄膜。从晶体结构匹配来看, 2 个 CsPbBr₃ 单胞与 3 个 STO 单胞以非共格方式匹配, 晶格失配度低至 0.47%。光学显微镜图像显示, 衬底上生长的矩形薄片状结构具有良好的晶体取向性(图 7(b-c))。尽管通过 CVD 得到的 CsPbBr₃ 外延薄膜, 但呈现出随生长方向和温度梯度的厚度不均匀性, 且薄膜连续性较差, 但薄膜结晶性和光学性质均优于多晶薄膜。2025 年, Shi 等^[55]实现了远程外延机制的重要突破, 通过位错介导的长程静电相互作用来突破传统认知中“远程外延作用距离小于 1 nm”的限制。如图 7(d)所示, 利用 PLD 在 NaCl 衬底上制备了非晶碳, 并在 a-C/NaCl 上通过 CVD 生长了 CsPbBr₃ 外延薄膜。SEM 与高分辨透射电子显微镜(High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM)等表征结果清晰地揭示了钙钛矿薄膜与衬底之间良好的外延关系(图

7(e-g))。该工作展示了 PLD 与 CVD 技术的协同潜力, 首先利用 PLD 制备能诱导长程静电作用的功能中间层, 从而为后续 CVD 实现“超远程”外延奠定了基础。

通过长程相互作用跨越中间层实现取向外延生长, 有望实现跨尺度、跨材料的超远程外延, 极大地拓展高性能单晶薄膜的异质集成能力。

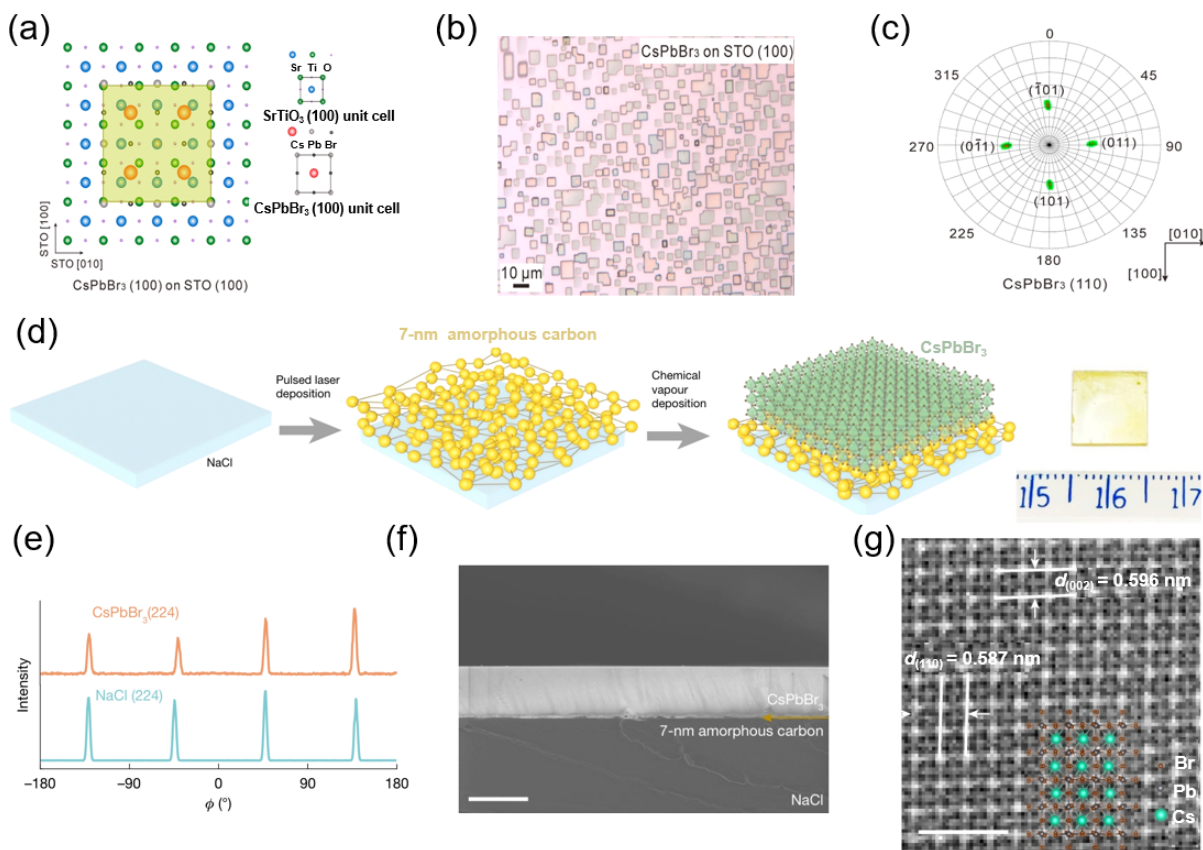


图 7 通过 CVD 在 STO(100)衬底上外延生长 CsPbBr₃(100)薄膜、CVD 远程外延生长 CsPbBr₃ 薄膜^[54-55]

Fig. 7 Epitaxial growth of CsPbBr₃ (100) on STO (100) by CVD and remote epitaxial growth of CsPbBr₃ via CVD^[54-55]

(a) Lattice matching between CsPbBr₃ (100) and STO (100) crystallographic planes; (b) Optical microscopy image of the CsPbBr₃ film grown on the STO substrate; (c) The (110) pole figure of the 7 μm CsPbBr₃ SCTF sample; (d) Deposition process of the CsPbBr₃ film: Amorphous carbon is deposited on NaCl via PLD, and then CsPbBr₃ film is epitaxially grown on a-C/NaCl. The right inset shows a photograph of the as-grown CsPbBr₃ film on a-C/NaCl; (e) X-ray ϕ scan of CsPbBr₃ (224) and NaCl (224) reflections; (f) SEM images of cross-sectional CsPbBr₃/a-C/NaCl; (g) HRTEM image of as-grown CsPbBr₃ film. Inset shows corresponding fast Fourier transform results

2019 年, Caporali 团队^[56]首次利用一步射频磁控溅射(RF-magnetron sputtering)方法, 在玻璃衬底上生长了 CsPbBr₃ 无机钙钛矿薄膜, 验证了磁控溅射技术在无机钙钛矿沉积中的可行性。Xu 等^[57]进一步通过一步射频磁控溅射技术, 成功制备出大面积全无机 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜(最大面积 100 cm²), 其电学性能呈典型热激活行为且接近本征半导体特性, 为 CsPbBr₃ 钙钛矿在电子领域应用提供关键技术支撑。然而, 卤化物钙钛矿脆弱的晶格和有机组分极易被溅射过程中的高能粒子破坏, 这使得其难以实现高质量外延生长^[58-59]。目前, 磁控溅射在该领域的主要应用与价值, 更多体现在为钙钛矿器件制备空穴传输层(如

NiO_x)和透明电极等功能性组件, 从而在组件级别推动高性能器件的集成与产业化进程^[60]。

分子束外延(MBE)凭借卓越的界面控制能力在卤化物钙钛矿外延领域取得了一系列突破。2023 年, Fauster 等^[61]利用 MBE 在 Au(001)衬底上分别生长了 (100)取向的 CsPbBr₃ 和 CsSnBr₃ 外延薄膜, 首次实现了表面终止层的逐层调控, 为深入探索钙钛矿薄膜界面处的表面电子结构开辟了新路径。次年, Di Carlo 等^[62]报道了在 Si(111)衬底上通过超高真空分子束外延(Ultra-High Vacuum Molecular Beam Epitaxy, UHV-MBE)制备 CsPbBr₃ 外延薄膜。利用一层极薄的无定形 SiO₂ 缓冲层, 有效缓解了薄膜与衬底之间高达 7%

的晶格失配, 实现了有序正交相 CsPbBr_3 薄膜的稳定生长。一个 CsPbBr_3 单胞与两个 Si 单胞匹配, 清洁 Si 表面呈现出 $(-1/7, 1/7)$ 条纹, 沉积 CsPbBr_3 薄膜后, 出现了由薄膜生长诱导的 $(-1/2, 1/2)$ 斑点(图 8(a,b))。图 8(c)展示了薄膜的 HAADF 图像及对应的 Pb、Br、Cs 元素的能量色散 X 射线光谱(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX)分布图, 清晰显示出三种元素

在整个薄膜中呈高度均匀分布。SEM 图像可观测到在衬底与薄膜之间存在一层约 2 nm 厚的无定形 SiO_2 缓冲层, 生长的 CsPbBr_3 薄膜为高度有序的异质外延薄膜, 几乎无缺陷或位错(图 8(d-g))。外延技术已成为获得高性能钙钛矿薄膜及异质结构的有效途径, 为钙钛矿材料在光电子器件中的应用提供了重要材料基础^[63]。

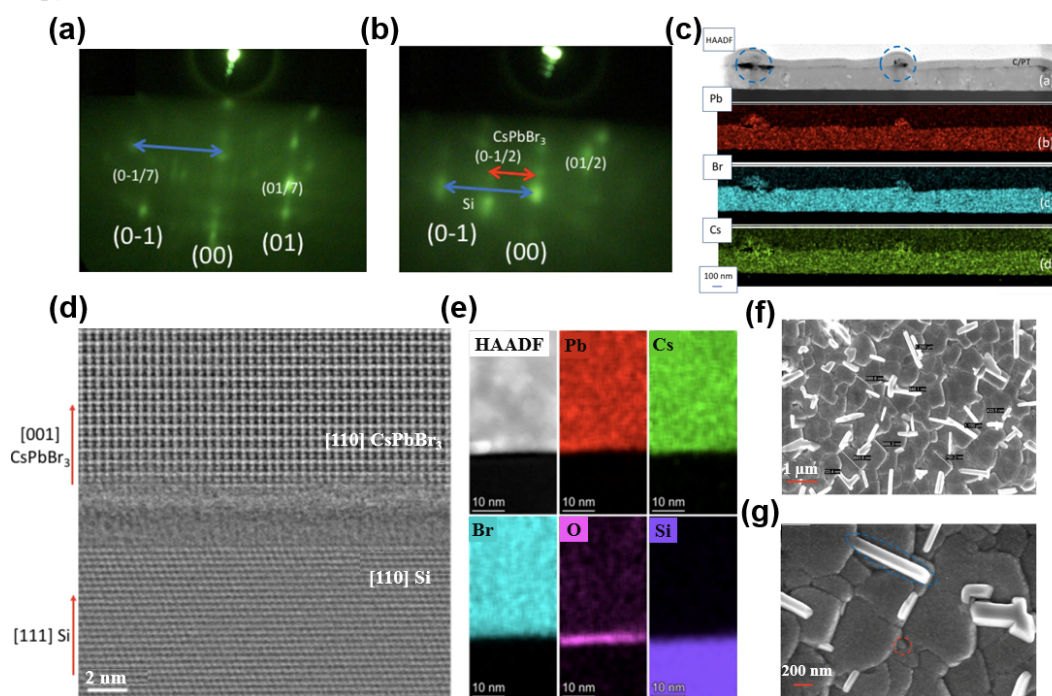


图 8 MBE 外延生长 CsPbBr_3 薄膜^[62]

Fig. 8 MBE epitaxial growth of CsPbBr_3 ^[62]

(a, b) RHEED patterns collected on clean Si(111), and after the deposition of ~ 10 nm of CsPbBr_3 ; (c) HAADF image (a) and Pb (b), Br (c), and Cs (d) EDX elemental maps of 300 nm CsPbBr_3 MBE film grown on $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ substrate; (d,e) Cross-sectional HAADF-STEM image and elemental maps of the CsPbBr_3 MBE film; (f,g) SEM images of the epitaxial CsPbBr_3 film. In (f) markers indicate the size of terraces and other surface features. In (g) the red dashed circle and ellipse mark a small interstitial grain and a 1D structure respectively

2.2.2 PLD 外延单晶钙钛矿薄膜

在晶格匹配或失配较小的衬底上进行外延生长, 不仅加深了对半导体材料的理解, 还催生了诸如基于 III-V 族材料的发光二极管等高性能光电器件的发展^[64-66]。拓展卤化物钙钛矿薄膜的异质外延生长, 有利于促进其在新应用领域的发展。外延生长可表现为岛状(Volmer-Weber)生长、层状(Frank-Van der Merwe)生长或层状-岛状结合(Stranski-Krastanov)生长, 岛状生长会形成相对于晶格匹配衬底呈单一取向的外延晶粒, 而层状生长则会形成单晶薄膜^[67-70]。层状-岛状结合生长属于两者的中间模式, 当存在一到两层原子层后, 原子间的结合力增强呈现岛状生长倾向^[71-72]。图

9 展示了利用 PLD 在晶格匹配的衬底上外延生长 ABX_3 型钙钛矿薄膜示意图。

PLD 凭借对材料成分与结构的精准调控能力, 能够在原子尺度上精确构筑具有优异物理性质的氧化物异质结与超晶格结构, 在复杂钙钛矿氧化物、氮化物等外延生长领域已臻于成熟^[73-74]。在卤化物钙钛矿领域, Shi 团队^[75]首次通过 PLD 分别在白云母和石墨烯缓冲蓝宝石衬底上实现了 LiNbO_3 薄膜的范德华外延与远程外延。随后 Salvadora 等^[76]利用 PLD 在低温($<500^\circ\text{C}$)下沉积非晶态薄膜后, 通过退火处理使非晶膜转化为晶态薄膜, 成功得到 BiMnO_3 外延薄膜。Oka 等^[77]通过氮等离子体辅助 PLD 方法, 在 $\text{STO}(100)$ 衬

底上实现了 CaTaO_2N 钙钛矿氮化物薄膜的异质外延生长。这些研究结果证实 PLD 在应对复杂材料体系外延生长挑战时, 同样具备强大适应性^[78-80]。因此, PLD 同样适用于对组分和结晶性要求极高的卤化物钙钛矿外延生长, 这已然成为一个极具前景且必然的研究领域。表 1 对比汇总了钙钛矿薄膜多种外延生长方法及相关器件性能报道。其中, PLD 制备的钙钛矿

外延薄膜在光电探测器中呈现出的高探测率与快响应特性, 直接源于其对薄膜关键属性的精准调控, 通过外延生长实现的高结晶质量与低缺陷密度, 显著抑制非辐射复合, 从而降低暗电流、提升探测灵敏度。原子级陡峭的界面接触与良好的能带对齐, 保障了载流子的高效分离与提取, 进而提高响应度与量子效率。

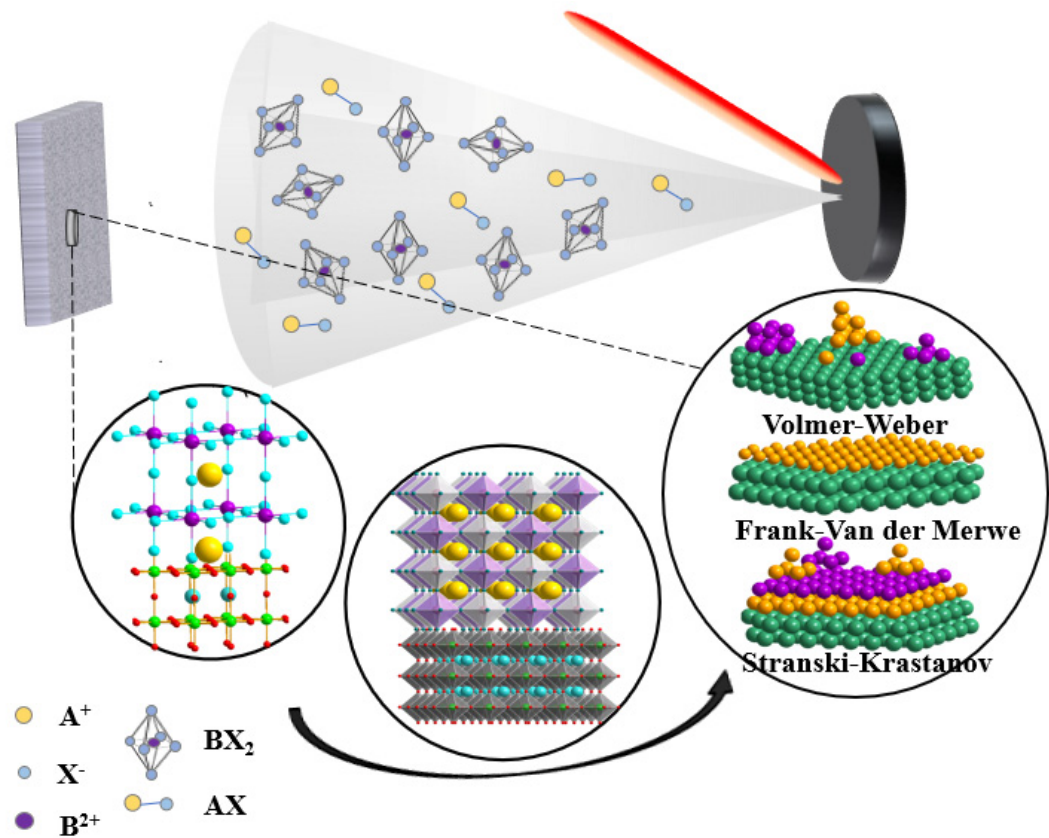


图 9 通过 PLD 在晶格匹配的衬底上外延生长卤化物钙钛矿薄膜的示意图^[73-74]

Fig. 9 Schematic diagram of the epitaxial growth of halide perovskite thin films on lattice-matched substrates *via* PLD^[73-74]

表1 外延生长钙钛矿薄膜及相关文献总结

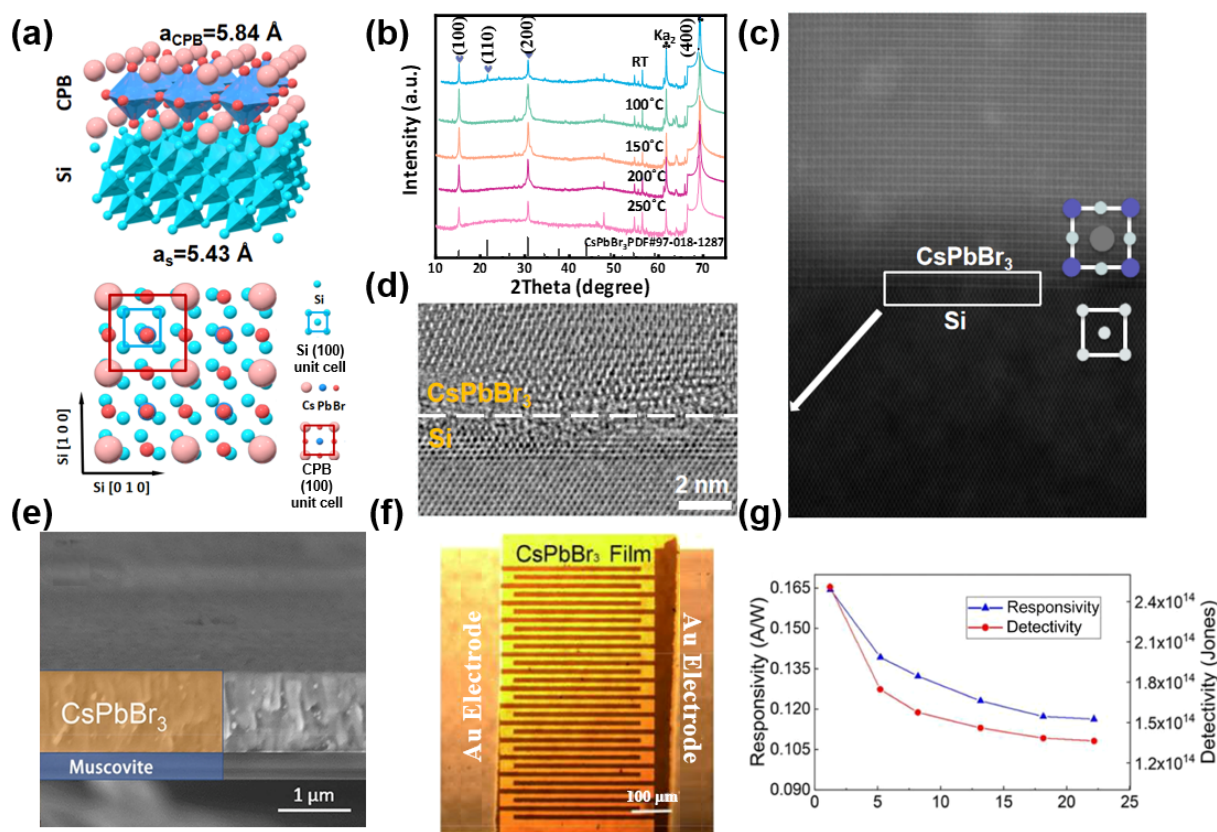
Table 1 A Literature Survey of Epitaxially Grown Perovskite Thin Films and related Devices						
Preparation process	Material	Substrate	Mismatch ratio	Film properties	Device structure; performance	Ref.
Spin coating	MAPbI ₃	KCl	0.3%	Pseudomorphic epitaxy	KCl/MAPbI ₃ /Au; R:20.7 A/W D*:6.5x10 ¹³ Jones	[52]
Spin coating	α-FAPbI ₃	MAPbCl ₄ Br _{3-x}	6.3%	Incommensurate epitaxy	—	[81]
Spin coating	MAPbBr ₃	MAPbBr ₃ single-crystal	—	Homoepitaxial growth	—	[82]
CVD	CsPbBr ₃	SrTiO ₃	0.47%	Pseudomorphic epitaxy	STO/CsPbBr ₃ /Au	[54]
CVD	CsSnBr ₃	NaCl	2.8%	Incommensurate epitaxy	—	[83]
CVD	CsPbBr ₃	a-C/NaCl	—	Remote epitaxy	—	[55]
Magnetron sputtering	BaTiO ₃	MgAl ₂ O ₄ /Si	2.37%	Incommensurate epitaxy	—	[84]
Magnetron Sputtering	BiFeO ₃	SrTiO ₃	—	Incommensurate epitaxy	—	[85]

MBE	CsPbBr ₃	Au	1.9%	Pseudomorphic epitaxy	—	[61]
MBE	CsSnBr ₃	Au	0.9%	Pseudomorphic epitaxy	—	[61]
MBE	CsPbBr ₃	Si	7%	Incommensurate epitaxy	—	[62]
PLD	α -MAPbI ₃	KCl	0.16%~0.60%	Pseudomorphic epitaxy	—	[86]
PLD	CsPbBr ₃	Si	6.8%	Incommensurate epitaxy	Al/p-Si/n-CsPbBr ₃ /Au; <i>R</i> :780 mA/W <i>D</i> *:2.41×10 ¹⁴ Jones	[87]
PLD	CsPbBr ₃	SrTiO ₃	0.12%	Pseudomorphic epitaxy	—	[88]
PLD	CsPbBr ₃	Muscovite	—	Van der Waals epitaxy	Muscovite/CsPbBr ₃ /Au; <i>D</i> *:2.41×10 ¹⁴ Jones	[89]
PLD	Cs ₂ Ag-BiBr ₆	SrTiO ₃	3.9%	Incommensurate epitaxy	STO/Cs ₂ AgBiBr ₆ /Au; <i>R</i> :1.2 A/W <i>D</i> *:4.63×10 ¹² Jones	[90]
PLD	CsSnBr ₃	Si	6.3%	Incommensurate epitaxy	Al/n-Si/p-CsSnBr ₃ /Au; <i>R</i> :0.125 mA/W <i>D</i> *:2.1×10 ⁹ Jones	[91]

*Note: *R*: Responsivity; *D**: Specific Detectivity

凭借氧化物钙钛矿薄膜与超晶格 PLD 外延制备经验, 2021 年本课题组^[92]首次报道了利用 PLD 在 STO 衬底上生长高结晶质量、相结构稳定性的全无机 CsPbX₃ 钙钛矿外延薄膜。基于此外延薄膜制备的 MSM 结构的光电探测器展现了优异的性能, 具有超低暗电流和创纪录的探测率(3.38×10^{14} Jones), 充分体现了 PLD 在组分精准调控方面的独特优势。随后, 本课题组^[87]进一步克服了大晶格失配度带来的挑战, 在 p 型 Si 衬底上成功外延生长出具有(100)取向的 CsPbBr₃ 全无机钙钛矿薄膜, 并构建了 p-Si/n-CsPbBr₃ 异质结光电探测器。如图 10(a)所示, p 型 Si 衬底与 CsPbBr₃ 薄膜界面间的晶格失配度约为 6.8%, 属于非共格外延。XRD 和透射电子显微镜(TEM)图像清晰显示出 CsPbBr₃ 薄膜与衬底间形成了良好的外延关系,

界面晶格结合紧密(图 10(b-d))。基于这种高质量外延半导体异质结构制备的器件, 展现出宽谱响应特性, 其界面处的量子隧穿效应使器件的最高响应度达到了 780 mA/W。Li 等^[89]通过 PLD 在柔性云母衬底上实现了高质量、厘米级 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜的范德华外延生长。基于此外延薄膜制备的平面型光电探测器, 在 405 nm 光照及 10 V 偏压条件下, 光电流开关比达 1.1×10^5 , 比探测率达 2.41×10^{14} Jones, 彰显出极高的探测灵敏度(图 10(g))。该器件在无封装条件下表现出优异的实用化潜力: 良好长期稳定性(30 d 衰减仅 6%)和机械稳定性(弯曲 500 次性能无明显退化), 突出了 PLD 在高性能、柔性光电子器件制备领域的巨大应用前景。为规避卤化铅钙钛矿的环境毒性和不稳定性, 拓展该类器件的应用范围。

图 10 PLD 生长 CsPbBr₃ 外延薄膜^[87, 89]Fig. 10 Epitaxial growth of CsPbBr₃ by PLD^[87, 89]

(a) Schematic illustration of the epitaxial CsPbBr₃ thin film on Si (100) substrate and the crystal lattice matching between CsPbBr₃ and Si; (b) XRD patterns of CsPbBr₃ films grown on Si substrates at different temperatures; (c,d) HAADF-STEM and iDPC-STEM images of the CsPbBr₃/Si interface, revealing an interfacial transition layer of approximately 2 nm thickness; (e) Cross-sectional SEM image of the CsPbBr₃ film in false color; (f) Photo of the CsPbBr₃ photodetector; (g) Responsivity, and specific detectivity of the photodetector under various light intensity values

本课题组^[91]通过 PLD 在 Si 衬底上成功外延出具有 (100) 取向的 CsSnBr₃ 薄膜 (图 11(a, b))。该 CsSnBr₃/Si 异质结构展现出优异的自驱动光电探测性能, 包括高达 10^4 的开关比与毫秒级响应速度, 证明无铅钙钛矿在快速灵敏光电探测中具有巨大应用潜力。

PLD 技术在全无机钙钛矿体系的成功促使其拓展至有机-无机杂化钙钛矿体系的外延生长, 同样展现出独特优势。其瞬时非平衡沉积过程有助于在一步生长中实现分子级别的有机-无机界面耦合。通过精确调控激光能量密度与沉积气氛, 可在高质量构筑无机骨架的同时, 有效抑制高能烧蚀对热敏有机组分 (如 MA⁺、FA⁺) 的降解^[12, 93]。然而, 该过程面临一个核心科学问题, 即实现有机-无机杂化钙钛矿的“低温、无损”外延。其本质是在非平衡沉积中协同满足两个关键条件: 避免有机组分受损的同时, 为无机亚晶格

提供足够的表面迁移率以实现长程有序生长。解决这一矛盾需从激光与物质相互作用机理出发, 深入研究羽辉中有机前驱体的状态与反应动力学, 并综合靶材设计、气体工程与温控策略, 实现两组分在原子尺度上的有序组装。2025 年, Morales-Masis 团队^[86]首次报道了在室温下通过 PLD 在晶格匹配的 KCl 衬底 ($\Delta = 0.16\% \sim 0.60\%$) 上外延生长不同厚度的有机无机杂化钙钛矿薄膜。如图 11(c, d) 所示, α -MAPbI₃ 薄膜与 KCl 衬底的晶格参数高度匹配。KCl 作为理想的衬底有效维持了界面处 [PbI₆]⁴⁻ 八面体网络的连续性, 实现了从应变状态到逐渐弛豫的不同厚度外延薄膜的可控生长。通过 X 射线倒易空间映射等手段, 证实了外延薄膜的晶体质量和结构稳定性 (图 11(e))。该工作不仅展示了 PLD 在室温下外延生长有机-无机杂化钙钛矿的可行性, 也证实了通过衬底晶格匹配与界面工程来缓解生长应力、实现有机无机组分兼容的重要途径, 为

该类钙钛矿薄膜“低温、无损”外延生长提供了重要指导。

PLD 在双钙钛矿外延薄膜领域中也展现出显著潜力。2024 年, Shan 等^[90]通过 PLD 在 STO 衬底上生长了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 外延薄膜(图 11(f, g))。基于此薄膜

制备的光探测器展现出卓越性能, 响应度达 12.1 A/W , 比探测率为 $4.63 \times 10^{12} \text{ Jones}$, 在空气环境中表现出优异的稳定性, 进一步凸显了 PLD 在复杂组分钙钛矿材料外延生长中的应用前景。

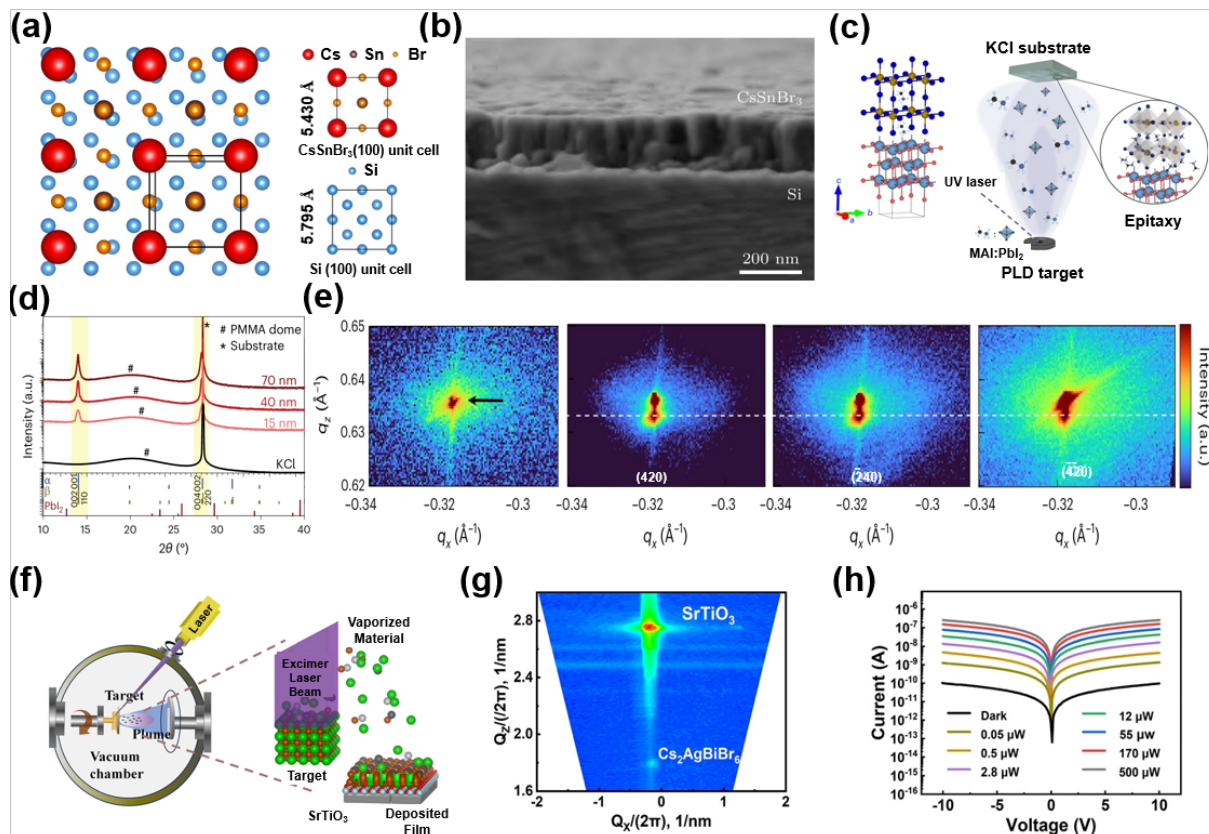


图 11 通过 PLD 生长 $\text{CsSnBr}_3(100)$ 、 $\alpha\text{-MAPbI}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 外延薄膜^[86, 90-91]

Fig. 11 Epitaxial thin films of $\text{CsSnBr}_3(100)$, $\alpha\text{-MAPbI}_3$, and $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ were grown by PLD^[86, 90-91]

(a) Lattice mat ching between single-crystal Si (100) substrate and $\text{CsSnBr}_3(100)$ epitaxial thin films; (b) SEM image of CsSnBr_3 on Si substrate; (c) Schematic illustration of $\alpha\text{-MAPbI}_3$ epitaxy on KCl substrate; (d) Specular XRD patterns of MAPbI_3 films with different thicknesses on KCl substrate; (e) Structural insights from X-ray reciprocal space mapping (RSM): Left to right—RSM of bare KCl substrate (420) asymmetric plane (black arrow indicates substrate position), RSM of 70 nm-thick MAPbI_3 film on KCl, and RSMs of 70 nm film along $\phi = 90^\circ$ ((240) reflection) and $\phi = 180^\circ$ ((420) reflection) directions; (f) Schematic diagram of the PLD epitaxial growth process of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ epitaxial films; (g) RSM pattern of the $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ epitaxial film corresponding to the (100) direction; (h) I - V curves of device at varying irradiation power densities

2.2.3 PLD 外延过程中的界面反应与互扩散

在 PLD 外延卤化物钙钛矿薄膜过程中, 薄膜与衬底之间的界面反应与元素互扩散是影响外延质量与器件稳定性的关键因素^[94]。首先, 激光脉冲烧蚀产生的高能粒子流可诱导瞬态界面反应。例如, 在 Si 衬底上沉积 CsPbBr_3 时, Pb^{2+} 与 Br^- 可能与表面 Si 层发生反应, 引入深能级缺陷, 成为载流子复合中心, 直接影响器件开路电压与效率。其次, 衬底类型对外延行为具有显著影响。例如, 在晶格匹配的单晶衬底(如 KCl)上, MAPbI_3 可实现直接外延生长, 界面处 $[\text{PbI}_6]^{4-}$

八面体网络连续性好; 而在非晶或晶格失配衬底(如氧化物或非晶硅)上, 沉积初期往往先形成富 PbI_2 过渡层, 随后才通过气相反应逐步转化为钙钛矿相。这说明界面化学相容性与晶格匹配度决定 PLD 外延能否实现原子级陡峭界面。此外, PLD 工艺参数可动态调控界面行为。通过调节背景气体压力, 可控制等离子体羽辉中粒子的热化程度与空间分布。未来若能结合原位表征与多物理场耦合调控, 将有望在原子尺度上“设计界面”, 从而推动 PLD 从一种沉积技术, 发展为操控钙钛矿异质结功能与稳定性的核心手段。

3 总结与展望

本文从 PLD 的基本原理与应用背景出发,系统阐述了其在卤化物钙钛矿薄膜制备及器件应用潜力,总结了从多晶沉积到单晶外延钙钛矿薄膜的发展路径,重点探讨了钙钛矿薄膜 PLD 外延过程中的界面工程。总体而言,PLD 凭借其优异的工艺可控性与组分精确调控能力,能够实现高质量薄膜生长,已经被证明是一种极具前景的钙钛矿外延制备技术。然而,目前关于 PLD 制备高质量卤化物钙钛矿单晶薄膜的报道仍相对有限,这不仅是受限于薄膜与衬底之间晶格匹配的要求较高,还涉及界面结合、应力控制与热稳定性等多重复杂因素。在特殊衬底上实现结构完整、组分稳定的单晶钙钛矿薄膜仍面临较大挑战,但相关研究对深入理解钙钛矿的本征物理性质和推进其器件应用具有重要意义。

值得注意的是,大多数 PLD 外延钙钛矿研究中所采用的衬底(如 NaCl、KCl、STO 等)为绝缘体,而卤化物钙钛矿本身实现高效、稳定的电导率调控(如有效掺杂)仍面临挑战,大多呈现高阻特性,缺乏合适的导电衬底或缓冲层结构限制了功能性器件实现有效的利用。并且,PLD 在大面积沉积效率、设备成本与长期运行效益方面仍存在明显瓶颈。比如传统准分子激光器成本高、维护较复杂,沉积速率通常低于热蒸发与溅射等成熟工艺;晶圆级均匀镀膜需依赖精密扫描系统与动态工艺调控,技术复杂度高。此外,诸如添加剂工程、界面修饰等已在溶液法钙钛矿太阳能电池中广泛应用的优化策略难以直接移植至 PLD 生长,故目前基于 PLD 制备的钙钛矿光伏器件在效率方面仍落后于其他工艺。

未来,钙钛矿薄膜 PLD 外延技术的发展应围绕性能提升、成本控制与工艺集成三个维度展开。一是聚焦于开发新型导电衬底或缓冲层结构,以实现钙钛矿薄膜的外延集成与电学性能调控。探索与 PLD 兼容的界面修饰与组分梯度调控策略,突破现有钙钛矿光电器件在效率和稳定性方向的瓶颈。二是发展原位实时监测与控制策略,实现 PLD 外延过程的原子级精确调控,推进钙钛矿与典型半导体或氧化物的多功能异质结集成,拓展 PLD 与现有半导体产线兼容性,

探索其在叠层光伏、集成光电及柔性电子等领域的特色应用。三是寻找低成本激光源、优化靶材利用效率与薄膜沉积速率,提升该生长技术经济性。总之,PLD 有望成为探索钙钛矿半导体本征物理、开发新材料体系及攻克高性能器件技术瓶颈的关键生长途径,具有广泛的研究价值。

参考文献:

- [1] SMITH H M, TURNER A J A O. Vacuum deposited thin films using a ruby laser. *Applied Optics*, 1965, **4**(1): 147.
- [2] DIJKKAMP D, VENKATESAN T, WU X, *et al.* Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material. *Applied Physics Letters*, 1987, **51**(8): 619.
- [3] WAGNER G, LANGE U, BENTE K, *et al.* Defect structure of monocrystalline (001)-oriented $\text{Zn}_{0.62}\text{Cu}_{0.19}\text{In}_{0.19}\text{S}$ films grown on GaP by pulsed laser deposition (PLD). *Journal of Crystal Growth*, 2000, **209**(1): 68.
- [4] LU X Y, FAN X J, ZHANG H, *et al.* Review on preparation of perovskite solar cells by pulsed laser deposition. *Inorganics*, 2024, **12**(5): 128.
- [5] SHEPELIN N A, TEHRANI Z P, OHANNESSIAN N, *et al.* A practical guide to pulsed laser deposition. *Chemical Society Reviews*, 2023, **52**(7): 2294.
- [6] MOMBLONA C, GIL-ESCRIG L, BANDIELLO E, *et al.* Efficient vacuum deposited pin and nip perovskite solar cells employing doped charge transport layers. *Energy Environ. Sci.*, 2016, **9**(11): 3456.
- [7] KREBS H-U, WEISHEIT M, FAUPEL J, *et al.* Advances in Solid State Physics: Pulsed Laser Deposition (PLD)-a Versatile Thin Film Technique. Springer, 2003: 505-518.
- [8] HUANG Y, ZHANG L C, WANG J B, *et al.* Enhanced photoresponse of n-ZnO/p-GaN heterojunction ultraviolet photodetector with high-quality CsPbBr_3 films grown by pulse laser deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **802**: 70.
- [9] SINGH R K, NARAYAN J J P R B. Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: physics and theoretical model. *Physical Review B*, 1990, **41**(13): 8843.
- [10] WILLMOTT P, HUBER J J R O M P. Pulsed laser vaporization and deposition. *Reviews of Modern Physics*, 2000, **72**(1): 315.
- [11] AHMADI M, WU T, HU B J A M. A review on organic-inorganic halide perovskite photodetectors: device engineering and fundamental physics. *Advanced Materials*, 2017, **29**(41): 1605242.
- [12] STYLIANAKIS M M, MAKSDOV T, PANAGIOTOPOULOS A, *et al.* Inorganic and hybrid perovskite based laser devices: a review. *Materials*, 2019, **12**(6): 859.
- [13] WANG H L, LIU H C, LI W P, *et al.* Inorganic perovskite solar cells based on carbon electrodes. *Nano Energy*, 2020, **77**: 105160.
- [14] BARTEL C J, SUTTON C, GOLDSMITH B R, *et al.* New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Science Advances*, 2019, **5**(2): 693.
- [15] QIAO H W, YANG S, WANG Y, *et al.* A gradient heterostructure based on tolerance factor in high-performance perovskite solar cells with 0.84 fill factor. *Advanced Materials*, 2019, **31**(5): 1804217.
- [16] CHEN Y, LI F Q, ZHANG M, *et al.* Recent progress on boosting the perovskite film quality of all-inorganic perovskite solar cells. *Coatings*, 2023, **13**(2): 281.

- [17] WANG Y, WANG Y, DOHERTY T A S, *et al.* Octahedral units in halide perovskites. *Nature Reviews Chemistry*, 2025, **9(4)**: 261.
- [18] KIM H S, SEO J Y, PARK N G. Material and device stability in perovskite solar cells. *ChemSuschem*, 2016, **9(18)**: 2528.
- [19] STRANKS S D, EPERON G E, GRANCINI G, *et al.* Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 2013, **342(6156)**: 341.
- [20] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131(17)**: 6050.
- [21] LI F Z, DENG X, SHI Z S, *et al.* Hydrogen-bond-bridged intermediate for perovskite solar cells with enhanced efficiency and stability. *Nature Photonics*, 2023, **17(6)**: 478.
- [22] GREEN M A, HO-BAILLIE A, SNAITH H J. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 2014, **8(7)**: 506.
- [23] BAI D, BIAN H, JIN Z, *et al.* Temperature-assisted crystallization for inorganic CsPbI₂Br perovskite solar cells to attain high stabilized efficiency 14.81%. *Nano Energy*, 2018, **52**: 408.
- [24] UNGER E L, HOKE E T, BAILIE C D, *et al.* Hysteresis and transient behavior in current-voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7(11)**: 3690.
- [25] CORREA-BAENA J P, SALIBA M, BUONASSISI T, *et al.* Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science*, 2017, **358(6364)**: 739.
- [26] AN B, MA Y, CHU F, *et al.* Growth of centimeter scale Nb_{1-x}W_xSe₂ monolayer film by promoter assisted liquid phase chemical vapor deposition. *Nano Research*, 2022, **15(3)**: 2608.
- [27] DING X H, CHEN H B, WU Y H, *et al.* Triple cation additive NH₃⁺C₂H₄NH₂⁺C₂H₄NH₃⁺-induced phase-stable inorganic α -CsPbI₃ perovskite films for use in solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8(24)**: 12177.
- [28] WAN X J, YU Z, TIAN W M, *et al.* Efficient and stable planar all-inorganic perovskite solar cells based on high-quality CsPbBr₃ films with controllable morphology. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, **46**: 8.
- [29] HSIAO S Y, LIN H L, LEE W H, *et al.* Efficient all-vacuum deposited perovskite solar cells by controlling reagent partial pressure in high vacuum. *Advanced Materials*, 2016, **28(32)**: 7013.
- [30] BECKER P, MÁRQUEZ J A, JUST J, *et al.* Low temperature synthesis of stable γ -CsPbI₃ perovskite layers for solar cells obtained by high throughput experimentation. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9(22)**: 1900555.
- [31] SHAHIDUZZAMAN M, YONEZAWA K, YAMAMOTO K, *et al.* Improved reproducibility and intercalation control of efficient planar inorganic perovskite solar cells by simple alternate vacuum deposition of PbI₂ and CsI. *ACS Omega*, 2017, **2(8)**: 4464.
- [32] FISSEL A, SCHRÖTER B, RICHTER W J A P L. Low-temperature growth of SiC thin films on Si and 6H-SiC by solid-source molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 1995, **66(23)**: 3182.
- [33] TONG G, CHEN T, LI H, *et al.* Phase transition induced recrystallization and low surface potential barrier leading to 10.91%-efficient CsPbBr₃ perovskite solar cells. *Nano Energy*, 2019, **65**: 104015.
- [34] YAN S, PATEL J B, LEE J E, *et al.* A templating approach to controlling the growth of coevaporated halide perovskites. *ACS Energy Letters*, 2023, **8(10)**: 4008.
- [35] HE T, DONG N, YAO Y, *et al.* Systematic study on CsSnBr₃ perovskite microcrystals: chemical vapor deposition growth, structure, stability and optical properties. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2023, **36(4)**: 477.
- [36] LIU D D, LI X L, SHI C W, *et al.* CH₃NH₃PbI₃ thin films prepared by pulsed laser deposition for optoelectronic applications. *Materials Letters*, 2017, **188**: 271.
- [37] MIYADERA T, SUGITA T, TAMPO H, *et al.* Highly controlled codeposition rate of organolead halide perovskite by laser evaporation method. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8(39)**: 26013.
- [38] BANSODE U, OGALE S. On-axis pulsed laser deposition of hybrid perovskite films for solar cell and broadband photo-sensor applications. *Journal of Applied Physics*, 2017, **121(13)**: 133107.
- [39] SOTO-MONTERO T, MORALES-MASIS M J A E L. Laser deposition of metal halide perovskites. *ACS Energy Letters*, 2024, **9(8)**: 4199.
- [40] BHANDARI S, HAO B Y, WATERS K, *et al.* Two-dimensional gold quantum dots with tunable bandgaps. *ACS Nano*, 2019, **13(4)**: 4347.
- [41] BANSODE U, NAPHADE R, GAME O, *et al.* Hybrid perovskite films by a new variant of pulsed excimer laser deposition: a room-temperature dry process. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119(17)**: 9177.
- [42] LIANG Y G, YAO Y Y, ZHANG X H, *et al.* Fabrication of organic-inorganic perovskite thin films for planar solar cells via pulsed laser deposition. *AIP Advances*, 2016, **6(1)**: 015001.
- [43] KRALJ S, ARTUK K, WIECZOREK A, *et al.* Template-Assisted growth of Cs_xFA_{1-x}PbI₃ with pulsed laser deposition for single junction perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2025, **15(24)**: 2406033.
- [44] MOHD ZUBIR N S, ZHANG H, ZOU G, *et al.* Large-area die-attachment sintered by organic-free Ag sintering material at low temperature. *Journal of Electronic Materials*, 2019, **48(11)**: 7562.
- [45] CAI J X, LI F X, ZHANG X S, *et al.* Application of pulsed laser deposition (PLD) technology in the preparation of two-dimensional (2D) film materials. *Materials*, 2025, **18(13)**: 2999.
- [46] YANG J, YAN D J C S R. Weak epitaxy growth of organic semiconductor thin films. *Chemical Society Reviews*, 2009, **38(9)**: 2634.
- [47] WANG H, WU Y, MA M Y, *et al.* Pulsed laser deposition of CsPbBr₃ films for application in perovskite solar cells. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, **2(3)**: 2305.
- [48] HUANG Y, ZHANG L C, WANG J B, *et al.* Growth and optoelectronic application of CsPbBr₃ thin films deposited by pulsed-laser deposition. *Optics Letters*, 2019, **44(8)**: 1908.
- [49] SOTO-MONTERO T, SOLTANPOOR W, KRALJ S, *et al.* Single-source pulsed laser deposition of MAPbI₃. 2021 IEEE 48th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2021: 1318-1323.
- [50] SONG Q L, ZHANG H, JIN X, *et al.* Highly stable all-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells based on pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, 2023, **123(9)**: 092103.
- [51] CHENG X M, CUI W Y, ZHU L, *et al.* Vertical MSM-type CsPbBr₃ thin film photodetectors with fast and low dark current. *Acta Physica Sinica*, 2024, **73(20)**: 208501.
- [52] JI L, HSU H Y, LEE J C, *et al.* High-performance photodetectors based on solution-processed epitaxial grown hybrid halide perovskites. *Nano Letters*, 2018, **18(2)**: 994.
- [53] TSUKAZAKI A, OHTOMO A, ONUMA T, *et al.* Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. *Nature Materials*, 2005, **4(1)**: 42.
- [54] CHEN J, MORROW D J, FU Y P, *et al.* Single-crystal thin films of cesium lead bromide perovskite epitaxially grown on metal oxide perovskite (SrTiO₃). *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139(38)**: 13525.
- [55] JIA R, XIN Y, POTTER M, *et al.* Long-distance remote epitaxy. *Nature*, 2025, **646(8085)**: 584.

- [56] BORRI C, CALISI N, GALVANETTO E, *et al.* First proof-of-principle of inorganic lead halide perovskites deposition by magnetron-sputtering. *Nanomaterials*, 2019, **10**(1): 60.
- [57] XU F, LI Y J, YUAN B L, *et al.* Large-area CsPbBr₃ perovskite films grown with effective one-step RF-magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 2021, **129**(24): 245303.
- [58] MA X Y, ZHENG H F, WANG Y L, *et al.* Plasma sputtering halide perovskite for photovoltaic applications. *ACS Materials Letters*, 2024, **6**(11): 5076.
- [59] JUNG S Y, HAN D H, NING R, *et al.* Extreme sputtering: Epitaxy of multifunctional oxides heterostructures. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, **13**(12): 1919.
- [60] JIA C M, ZHAO X Y, LAI Y H, *et al.* Highly flexible, robust, stable and high efficiency perovskite solar cells enabled by van der Waals epitaxy on mica substrate. *Nano Energy*, 2019, **60**: 476.
- [61] RIEGER J, KISSLINGER T, RAABGRUND A, *et al.* Epitaxial inorganic metal-halide perovskite films with controlled surface terminations. *Physical Review Materials*, 2023, **7**(3): 035403.
- [62] DE PADOVA P, OTTAVIANI C, OLIVIERI B, *et al.* The role of SiO₂ buffer layer in the molecular beam epitaxy growth of CsPbBr₃ perovskite on Si (111). *Scientific Reports*, 2024, **14**(1): 23618.
- [63] MARKOV I, STOYANOV S J C P. Mechanisms of epitaxial growth. *Contemporary Physics*, 1987, **28**(3): 267.
- [64] ROYER L J B D M. Recherches expérimentales sur l'épitéaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes. *Bulletin de Minéralogie*, 1928, **51**(1): 7.
- [65] LUNT R R, SUN K, KRÖGER M, *et al.* Ordered organic-organic multilayer growth. *Physical Review B*, 2011, **83**(6): 064114.
- [66] DONG J C, ZHANG L N, DAI X Y, *et al.* The epitaxy of 2D materials growth. *Nature Communications*, 2020, **11**(1): 5862.
- [67] CAO L, XU Y, ZHAO B, *et al.* A structural investigation of high-quality epitaxial thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1997, **30**(10): 1455.
- [68] EASON R. Materials Science, Engineering, Physics. Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-led Growth of Functional Materials. John Wiley & Sons, 2006.
- [69] WANG B, ZHANG B Z, ZHONG S P, *et al.* Recent progress in high-performance photo-detectors enabled by the pulsed laser deposition technology. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, **8**(15): 4988.
- [70] HU Y, JIANG J, ZHANG L, *et al.* Epitaxy and strain engineering of halide perovskites. *Halide Perovskite Semiconductors*, 2024: 351-375.
- [71] CAO H, ZHANG J, BAI W, *et al.* Molecular beam epitaxy, photoluminescence from Mn²⁺ multiplets and self-trapped exciton states of γ -MnTe single-crystalline thin films. *Applied Surface Science*, 2023, **611**: 155733.
- [72] LO Y J A P L. New approach to grow pseudomorphic structures over the critical thickness. *Applied Physics Letters*, 1991, **59**(18): 2311.
- [73] OHNISHI T, KOINUMA H, LIPPMAA M J A S S. Pulsed laser deposition of oxide thin films. *Applied Surface Science*, 2006, **252**(7): 2466.
- [74] CHRISTEN H M, ERES G J J O P C M. Recent advances in pulsed-laser deposition of complex oxides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, **20**(26): 264005.
- [75] JIA R, KUM H S, SUN X, *et al.* Van der Waals epitaxy and remote epitaxy of LiNbO₃ thin films by pulsed laser deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2021, **39**(4): 040405.
- [76] HAVELIA S, WANG S, SKOWRONSKI M, *et al.* Controlling the Bi content, phase formation, and epitaxial nature of BiMnO₃ thin films fabricated using conventional pulsed laser deposition, hybrid pulsed laser deposition, and solid state epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 2009, **106**(12): 123509.
- [77] OKA D, HIROSE Y, FUKUMURA T, *et al.* Heteroepitaxial growth of perovskite CaTaO₂N thin films by nitrogen plasma-assisted pulsed laser deposition. *Crystal Growth & Design*, 2014, **14**(1): 87.
- [78] WANG L L, CHEN P, KUTTIPIILLAI P S, *et al.* Epitaxial stabilization of tetragonal cesium tin iodide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(35): 32076.
- [79] YUAN S Q, GAN B, QIAN L, *et al.* Gradient nanotwinned CrCoNi medium-entropy alloy with strength-ductility synergy. *Scripta Materialia*, 2021, **203**: 114.
- [80] WANG Y, SUN X, CHEN Z, *et al.* High-temperature ionic epitaxy of halide perovskite thin film and the hidden carrier dynamics. *Advanced Materials*, 2017, **29**(35): 1702643.
- [81] CHEN Y M, LEI Y S, LI Y H, *et al.* Strain engineering and epitaxial stabilization of halide perovskites. *Nature*, 2020, **577**(7789): 209.
- [82] ZHANG J S, GUO Q, LI X, *et al.* Solution-Processed Epitaxial Growth of Arbitrary Surface Nanopatterns on Hybrid Perovskite Monocrystalline Thin Films. *Acs Nano*, 2020, **14**(9): 11029-11039.
- [83] WANG L, CHEN P, THONGPRONG N, *et al.* Unlocking the single - domain epitaxy of halide perovskites. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, **4**(22): 1701003.
- [84] MATSUBARA S, MIURA S, MIYASAKA Y, *et al.* Preparation of epitaxial ABO₃ perovskite-type oxide thin films on a (100) MgAl₂O₄/Si substrate. *Journal of Applied Physics*, 1989, **66**(12): 5826.
- [85] ZHU H F, MA H F, ZHAO Y Y. In-situ growth of high-quality epitaxial BiFeO₃ thin film via off-axis RF magnetron sputtering. *Vacuum*, 2018, **157**: 428.
- [86] SOLOMON J S, SOTO-MONTERO T, BIRKHÖLZER Y A, *et al.* Room-temperature epitaxy of α -CH₃NH₃PbI₃ halide perovskite by pulsed laser deposition. *Nature Synthesis*, 2025, **4**(4): 432.
- [87] CUI W Y, ZHOU Y, CHENG X M, *et al.* Epitaxial p-Si/CsPbBr₃ heterostructure photodetector with enhanced green responsivity. *Applied Physics Letters*, 2024, **125**(18): 182102.
- [88] ZHOU Y, YUAN B L, WEI H M, *et al.* Stable CsPbX₃ mixed halide alloyed epitaxial films prepared by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, 2022, **120**(11): 112109.
- [89] XING R F, SHI P, WU Z F, *et al.* Van der waals epitaxial deposition of CsPbBr₃ films for flexible optoelectronic applications. *ACS Applied Electronic Materials*, 2022, **4**(3): 1351.
- [90] SHAN Y, CUI W, ZHOU Y, *et al.* Lead-free perovskite Cs₂AgBiBr₆ epitaxial thin films for high-performance and air-stable photodetectors. *Journal of Materials Chemistry C*, 2025, **13**(18): 9072.
- [91] WANG A-W, ZHU L-P, SHAN Y-S, *et al.* High-performance CsSnBr₃/Si PN heterojunction photodetectors prepared by pulsed laser deposition epitaxy. *Acta Physica Sinica*, 2024, **73**(5): 058503.
- [92] ZHU L P, CHENG X M, WANG A W, *et al.* High performance CsPbBr₃ epitaxial film photodetector with ultralow dark current and record detectivity. *Applied Physics Letters*, 2023, **123**(21): 212105.
- [93] BRENNER P, STULZ M, KAPP D, *et al.* Highly stable solution processed metal-halide perovskite lasers on nanoimprinted distributed feedback structures. *Applied Physics Letters*, 2016, **109**(14): 141106.
- [94] LU Y, JUNG Y K, DUBAJIC M, *et al.* Layer-by-layer epitaxial growth of perovskite heterostructures with tunable band offsets. *Science*, 2025, **390**(6774): 716.