

压强对脉冲激光沉积 ZnSe:Co 薄膜性质的影响研究

李树锋^{1*} 王丽² 高东文²

(1. 中国警察大学警务装备技术学院 河北 065000; 2. 北京工业大学理学部物理与光电工程系 北京 100124)

Influence of Pressure on Propagation of Plasma Plume and Properties of ZnSe:Co Thin Film Prepared by Pulsed Laser Deposition

LI Shufeng^{1*}, WANG Li², GAO Dongwen²

(1. College of Police Equipment Technical, Chinese People's Police University, Hebei 065000, China; 2. College of Physics and Optoelectronics, Faculty of Science, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract ZnSe:Co thin films were deposited on sapphire substrates at various ambient pressures by pulsed laser deposition. The influence of pressure on the propagation of plume, microstructure, surface morphology, and optical properties of films were investigated in this experiment. With the increase of ambient pressure, the propagation distance of the plasma plume decreased, the deposition type transformed from sputter to adsorption, and then the crystalline quality was promoted substantially. The optical band gap decreases with increasing deposition pressure, which may be associated with the quantum confinement effect. Excellent crystalline quality and (111) preferred oriented thin film was grown at the pressure of 10 Pa.

Keywords Pulsed laser deposition, ZnSe:Co, Thin film, Pressure

摘要 采用脉冲激光沉积技术在真空腔中制备了 ZnSe:Co 薄膜。研究了沉积压强对等离子体羽辉传播、薄膜表面形貌、微结构以及光学性质的影响。结果表明,随着压强的增大,等离子体羽辉在空间的传播距离减小,薄膜沉积方式由溅射式沉积转变为吸附式沉积,薄膜的结晶质量得到大幅提升。此外,薄膜的光学带隙随压强的增大而减小,低压条件下制备的薄膜具有较大的带隙值,这与量子限域效应有关。当压强增大到 10 Pa 时,得到了沿(111)方向择优生长且结晶质量优秀的微晶薄膜。

关键词 脉冲激光沉积 硫化锌掺钴 薄膜 压强

中图分类号:O484

文献标识码:A

doi: [10.13922/j.cnki.cjvst.202304001](https://doi.org/10.13922/j.cnki.cjvst.202304001)

ZnSe 是一种重要的Ⅱ-VI族半导体材料,更是一种重要的红外窗口材料,具有宽禁带(禁带宽度约为 2.7 eV)、带隙直接跃迁、高透红外以及高折射率等优点。ZnSe 晶体材料一系列优异的光电特性使其在发光与显示装置^[1-2],激光与探测器件^[3-4],红外与非线性^[5-6],光化学催化^[7]与光电转换(太阳能电池)^[8]等领域拥有广阔的应用前景。

研究表明,在 ZnSe 中掺杂 Mn²⁺,Ni²⁺,Cr²⁺ 和 Co²⁺ 等过渡金属离子,可以达到调节宿主材料光学、电学、磁学等性能的目的,从而获得物理性能可控的新型材料。莫延宏等^[9]采用微波辅助溶剂热反应合成 ZnSe:Mn 纳米片并研究了光催化问题,发现掺

杂后材料表现出很强的光催化效率。广西大学邹炳锁团队^[10]采用化学气相沉积技术制备了 ZnSe:Ni 稀磁半导体纳米带,发现离子间的铁磁耦合是导致自旋极化激子和铁磁性的主要原因。在过渡金属离子中,Co²⁺(0.745 Å) 半径与 Zn²⁺ (0.74 Å) 半径最为接近,使得 Co²⁺ 在 ZnSe 中更易产生替代掺杂,并且对 ZnSe 原始晶格影响较小,由此, ZnSe 掺钴得到了人们的广泛关注与研究。S. T. Pawar 等^[11]采用化学方法在玻璃基片上制备了 Zn_{1-x}Co_xSe 薄膜,并研究了其光学与电学性质。发现掺杂后薄膜为 n 型导电结构,并且光学带隙减小,导电性能增加。

脉冲激光沉积是一种物理气相薄膜沉积技术,

相比于其他薄膜沉积技术,具有无污染、纯度高、沉积速率快,成膜质量优,过程参数方便可调等优点,尤其是能保证薄膜成分与靶材成分一致。本文采用脉冲激光沉积技术,在蓝宝石基片上制备了ZnSe:Co薄膜,通过调节薄膜沉积过程中真空室压强,探讨了沉积压强对等离子体羽辉传输、薄膜微结构及光学性质的影响。

1 实验过程

实验装置如图1所示。采用调Q Nd:YAG激光器(GCR-170, Spectra Physics)355 nm三次谐波作为烧蚀激光,其脉冲宽度10 ns,重复频率10 Hz,单脉冲能量为30 mJ。将ZnSe:Co(ZnSe与Co的摩尔比为9:1)陶瓷靶材固定于真空室靶材托上,蓝宝石基片与靶材平行放置,两者之间的距离保持4.5 cm不变。首先利用机械泵与离子泵两级联接抽真空系统将真空室内本底真空度抽至 4×10^{-4} Pa。然后关闭分子泵,向真空腔内通入氩气,使真空腔内压强稳定在设定值。将脉冲激光器产生的高能脉冲激光束通过透镜聚焦到靶材上,从而生成沿靶材法线方向传播的高温高压等离子体羽辉,等离子体羽辉向外定向传输,最后达到基片表面,沉积形成薄膜。实验中在真空室压强分别为1 Pa、2 Pa、3 Pa……10 Pa时研究了压强对等离子体羽辉空间传输的影响,在0.4 Pa、2 Pa、4 Pa、6 Pa、8 Pa和10 Pa时沉积制备了ZnSe:Co薄膜,每个薄膜样品的沉积时间为30 min,基片温度为25℃。利用膜厚仪(Filmetrics F20)、X射线衍射(Bruker D8 Advance)、原子力显微镜(AFM, Veeco Multimode)以及紫外-可见-近红外光谱仪(U-4100)对薄膜的结构及光学性质进行了分析。

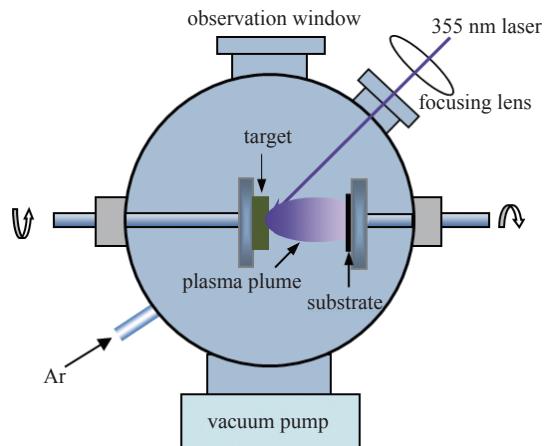


图1 脉冲激光沉积装置图

Fig. 1 Experimental setup for pulsed laser deposition

2 结果与讨论

2.1 等离子体羽辉传输与薄膜厚度

将真空室压强设定为从1 Pa到10 Pa变化,步长为1 Pa,用相机对不同压强下等离子体羽辉的外貌进行拍照,如图2所示,可以看出,当压强为1 Pa-3 Pa时,等离子体羽辉为锥状,且发散顶角随压强的增大而增大。当压强增加到4 Pa-5 Pa时,羽辉的发散角继续增大且边缘开始变得弥散。当压强增加到6 Pa-7 Pa时,羽辉的外形由圆锥状变成扇形或半球形。此后,随压强的进一步增大,等离子体羽辉的发散角增加不明显而半球形羽辉的径向尺度开始逐步减小。

图3给出了等离子体羽辉散射角 α 以及薄膜厚度随压强 p 的变化关系。可以看出,随沉积压强的增大,薄膜厚度的总体变化为下降趋势。在沉积时间不变时,薄膜越薄,则沉积速率越慢。等离子体羽辉(烧蚀粒子)在从靶材向基片传输的过程中,

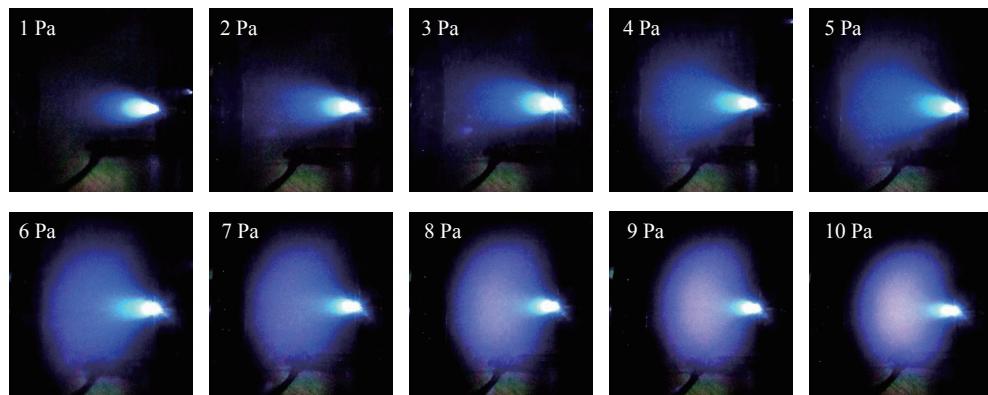


图2 等离子体羽辉在不同压强条件下的照片

Fig. 2 The images of plasma plume at various argon pressures

会与空间的气体分子发生碰撞, 这使得烧蚀粒子动能减小, 真空室压强越大, 烧蚀粒子与气体分子碰撞的概率就越大, 粒子向基片运动的动能就越低, 从而降低了沉积速率, 使得薄膜厚度减小。

此外, 由图 3 可以看出, 当沉积压强由 1 Pa 增大到 10 Pa 时, 羽辉散射角 α 由 55° 增大到 170°, 也即羽辉的空间散射范围增大。由于实验中基片的面积和靶基距(靶材到基片的距离)不变, 所以基片上能接收到烧蚀粒子的相对比例减小, 这是造成薄膜厚度随压强增大而减小的另一个原因。当压强从 5 Pa 增加到 6 Pa 时, 羽辉散射角出现跃变。而图 3 中膜厚的变化也出现了跃变, 只是膜厚减小的跃变提前出现在 2 Pa~4 Pa 的压强范围内。这可能是羽辉散射角增大、传输动能减小及沉积方式改变综合作用的结果。

据 Fähler S 及 Amoruso 等研究报道, 烧蚀粒子(等离子体羽辉)由靶材向基片的传输过程中, 存在

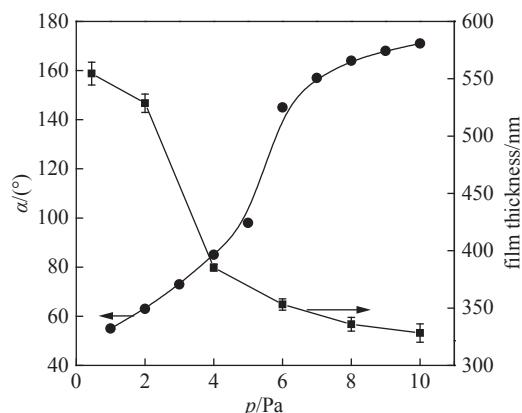


图3 等离子体羽辉散射角及膜厚随压强的变化关系

Fig. 3 The divergence angles of plasma plume and film thickness versus pressure

一个自由飞行距离, 粒子的自由飞行距离会随真空室压强的增大而减小^[12-13]。本实验中, 膜厚出现跃变的原因, 应该是在压强较小时(≤ 2 Pa), 烧蚀粒子的自由飞行距离大于靶基距, 此时烧蚀粒子直接喷射到基片表面, 沉积方式主要为溅射沉积, 沉积速率较快, 薄膜较厚。当压强增大后(≥ 4 Pa), 烧蚀粒子的自由飞行距离减小到靶基距以内, 此时, 此时烧蚀粒子不能直接喷射到达基片表面, 沉积过程以吸附沉积为主。由于吸附沉积速率远远小于溅射沉积速率, 所以膜厚出现快速降低的现象。

2.2 薄膜的表面形貌

实验利用原子力显微镜(AFM)对不同沉积压强条件下制备的 ZnSe:Co 薄膜的表面形貌进行了观测, 扫描面积为 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 。结果如图 4 所示。可以看出, 沉积压强为 0.4 Pa 和 2 Pa 时制备的薄膜表面比较粗糙, 压强增加到 4 Pa 后, 薄膜表面变的较为平整, 呈现一些细小颗粒, 压强增大到 6 Pa 时, 薄膜表面出现了少量的岛状晶粒。而当压强增加到 8 Pa 和 10 Pa 以后, 薄膜表面布满较大岛状晶粒, 形貌又变得较为粗糙。

图 5 给出了薄膜表面方均根粗糙度 R_q 及平均粗糙度 R_a 随沉积压强的变化曲线。可以看到, 随着沉积压强的升高, 薄膜的方均根粗糙度与平均粗糙度变化趋势一致, 均为先减小后增大, 在沉积压强为 4 Pa 时薄膜的粗糙度达到最小值。

如前所述, 在沉积压强为 0.4 Pa 和 2 Pa 时, 烧蚀粒子的自由飞行距离大于靶基距, 此时趁机方式为溅射式沉积, 即烧蚀粒子直接喷射到基片表面, 使薄膜中存在大量的缺陷和空隙, 所以薄膜表面比

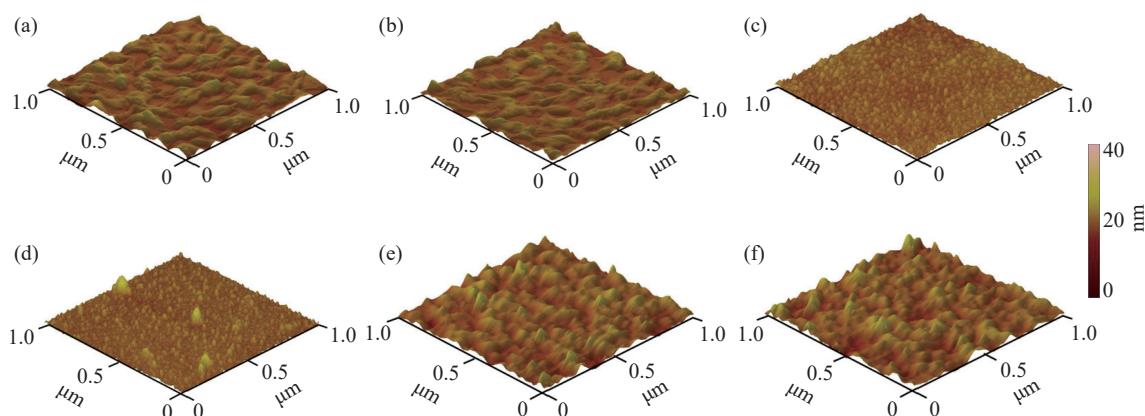


图4 不同沉积压强下薄膜的 AFM 图像。(a)0.4 Pa, (b)2 Pa, (c)4 Pa, (d)6 Pa, (e)8 Pa, (f)10 Pa

Fig. 4 AFM images of films with deposition pressures of 0.4 Pa (a), 2 Pa (b), 4 Pa (c), 6 Pa (d), 8 Pa (e) and 10 Pa (f)

较粗糙。当沉积压强增加到 4 Pa 和 6 Pa 时, 烧蚀粒子的自由飞行距离减小到靶基距以内, 薄膜的沉积方式由溅射式沉积转变为吸附式沉积, 薄膜中的缺陷和空隙减少, 于是薄膜变得较为平整。当沉积压强继续增加到 8 Pa 和 10 Pa 以后, 由于烧蚀粒子与空间气体分子碰撞加剧, 其动能进一步降低, 结果, 吸附沉积粒子聚集到一起, 在薄膜表面出现了一些大的岛状晶粒结构, 使得表面粗糙度升高。

此外, 图 5 中还给出了薄膜方均根粗糙度与平均粗糙度的比值 R_q/R_a 。根据统计理论, 薄膜在实际应用中该比值应为 1.31 左右^[14]。由图中可以看出, 实验中压强为 4 Pa、8 Pa 和 10 Pa 时, 所制备的薄膜样品的 R_q/R_a 参数分别为 1.27、1.29 和 1.31, 与该值相近, 可见在该压强下制备的薄膜更具实际意义。

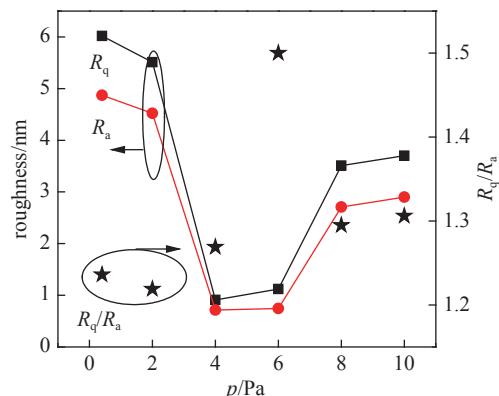


图 5 ZnSe:Co 薄膜的方均根粗糙度 R_q 、平均粗糙度 R_a 及两者比值随沉积压强的变化

Fig. 5 The root mean square roughness R_q , average roughness R_a and R_q/R_a of ZnSe:Co thin films versus deposition pressure

2.3 XRD 分析

实验中对 ZnSe:Co 薄膜及其靶材做了 X 射线衍射(XRD)测试, 结果如图 6 所示。

从图中可以看出, 靶材 XRD 图谱在 $2\theta=27.3^\circ$, 45.2° , 53.6° , 65.9° 和 72.3° 处出现五个衍射峰, 分别为闪锌矿结构的 (111), (220), (311), (400) 和 (331) 峰。薄膜与靶材具有相同的晶体结构。0.4 Pa 和 2 Pa 压强条件下沉积的薄膜, 明显能看到 (111)、(220) 和 (311) 三个较宽的衍射峰, 表明薄膜接近于非晶态。而在 4 Pa、6 Pa 和 8 Pa 条件下制备的薄膜, 其 XRD 图谱存在一个较强的 (111) 尖峰和很弱的 (220) 和 (311) 峰。沉积压强增加到 10 Pa 后, 薄膜的 XRD 图谱上基本只存在一个 (111) 衍射尖峰。这表明压

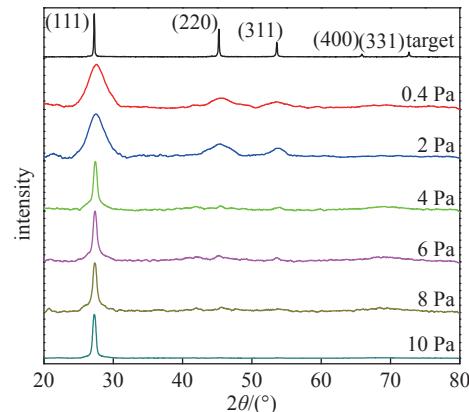


图 6 ZnSe:Co 靶材及不同沉积压强下薄膜的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of ZnSe:Co target and thin films at various deposition pressures

强升高到 4 Pa 以后, 薄膜为晶态结构, 其结晶质量得到明显提升。如前所述, 烧蚀粒子与空间气体分子的碰撞概率随压强的增加而增大。结果导致沉积类型由溅射沉积转变为吸附沉积, 吸附沉积使得薄膜中缺陷减少, 有利于结晶成膜。因此, 薄膜的结晶质量在沉积方式转变以后得到明显提升。

图 7 为 ZnSe:Co 薄膜 XRD 图谱中的 (111) 峰放大图。可以看出, 随着沉积压强的增大, 薄膜的 (111) 峰向小角度方向移动并趋近于靶材的 (111) 峰位, 这是薄膜的晶格微结构变化造成的。由此分别对薄膜的晶格常数、位错密度、晶格失配度、内应力、方向因子以及晶粒尺寸进行了计算分析。

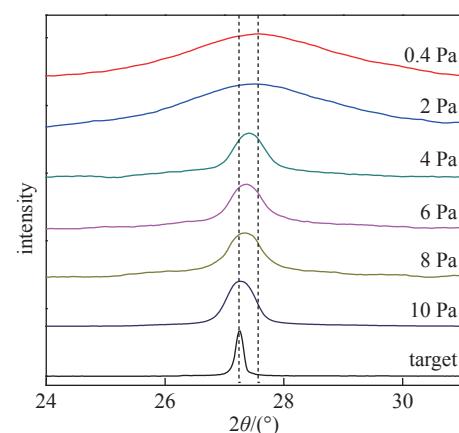


图 7 ZnSe:Co 靶材及薄膜 XRD 图谱的 (111) 峰放大图
Fig. 7 The enlarged (111) peaks of ZnSe:Co target and thin films

根据 Scherrer 公式^[15]

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

作者可以由 XRD 衍射峰的半峰全宽计算薄膜

中的平均晶粒尺寸, 其中 $\lambda=0.15406\text{ nm}$ 为实验中所用的 X 射线波长, β 为衍射峰的半峰全宽。

晶格常数可由式(2)计算得到, 其中 $d_{(hkl)}=\lambda/2\sin\theta$ 为晶面间距^[16]。

$$a = d_{(hkl)} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2)$$

由式(3)、(4)可以计算得到薄膜的内应力 ε 和位错密度 δ ^[17]

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (3)$$

$$\delta = \frac{15\beta \cos \theta}{4aD} \quad (4)$$

根据计算得到的各薄膜及靶材中的晶格常数, 进而可由式(5)计算出薄膜中的晶格失配度^[18]

$$\sigma = \frac{a_{\text{bulk}} - a_{\text{film}}}{a_{\text{bulk}}} \quad (5)$$

衍射峰的相对强度代表了薄膜晶粒沿某方向择优生长的性质, 通常用方向因子来描述晶体材料的择优特性。根据 Lotgering 方程, 方向因子可以如下定义^[19]

$$P = \frac{\sum I_{(abc)}}{\sum I_{(hkl)}} \quad (6)$$

$$F = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \quad (7)$$

式中 P 为某衍射峰(abc)强度与所有衍射峰总强度的比值。 P_0 为晶粒方向随机分布时的比值, 可以由靶材的 XRD 图谱计算得出。 F 即为晶粒沿(abc)方向生长的方向因子。 F 的取值范围为 0 到 1 之间, $F=0$ 代表完全随机的结晶取向, $F=1$ 则代表仅朝某方向择优生长。

根据式(1)-(7)计算得到的薄膜微观结构参数如表 1 所示。可以发现随沉积压强的增大, 薄膜的晶粒尺寸增大, 并逐渐趋于沿(111)方向择优生长, 薄膜的内应力、位错密度、晶格失配度等参数随之减小, 而且各结构参数在沉积压强由 2 Pa 增加到 4 Pa 过程中出现大幅跃变。

当压强较低时, 溅射为主要的沉积方式, 此时在高速粒子的冲击下, 很难形成较大的结晶颗粒, 而且会在薄膜中形成大量的孔隙与缺陷, 从而造成薄膜内应力、位错密度和晶格失配度较大, 薄膜呈现非晶态特性。在沉积压强增大到 4 Pa 时, 吸附沉积效应开始起作用, 这有利于结晶的形成, 因此薄膜中出现较大的晶粒, 薄膜内应力、位错密度和晶格失配度也出现大幅降低。从 4 Pa 到 10 Pa, 溅射

表 1 根据(111)衍射峰计算得到的薄膜晶体微结构参数

Tab. 1 List of parameters of films calculated according to (111) diffraction peak

压强 p/Pa	峰位 $2\theta/(^\circ)$	晶粒 尺寸 D/nm	晶格 常数 $a/\text{\AA}$	内应力 $\varepsilon/(10^{-3})$	位错 密度 $\delta/(10^{15}\text{cm}^{-2})$	晶格 失配度 $\sigma/\%$	方向 因子 $F(111)$
0.4	27.57	2.87	5.599	11.929	11.136	1.14	0.31
2	27.52	3.19	5.609	10.752	9.013	0.95	0.40
4	27.42	17.16	5.629	1.996	0.310	0.60	0.68
6	27.37	20.16	5.639	1.698	0.224	0.42	0.75
8	27.32	20.26	5.650	1.691	0.222	0.23	0.79
10	27.27	25.02	5.659	1.370	0.145	0.07	0.98

效应越来越弱, 吸附沉积效应越来越明显, 从而薄膜中的晶粒也越来越大。在闪锌矿结构中, (111)面具有最低的表面能, 根据最小能量原理, 薄膜结晶会朝(111)方向择优生长。需要注意的是, 0.4 Pa 和 2 Pa 时, 由 XRD 计算得出的晶粒尺寸很小, 而 AFM 观察到的表面形貌却很粗糙, 原因是两者观察的并不是同一现象, 粗糙的表面形貌是因为溅射沉积过程, 沉积粒子对薄膜表面冲击导致许多缺陷与孔隙从而造成凹凸不平的结果。

2.4 薄膜光学性质

实验利用紫外-可见-近红外分光光度计测试了 ZnSe:Co 薄膜的透射光谱。结果如图 8 所示, 插图为薄膜在 700 nm 以上的平均透射率 T_m 随沉积压强的变化。可见 0.4 Pa 和 2 Pa 条件下制备薄膜的平均透射率明显低于 4 Pa-10 Pa 时的平均透射率, 且吸收边较之出现蓝移现象。薄膜透射率受膜厚、

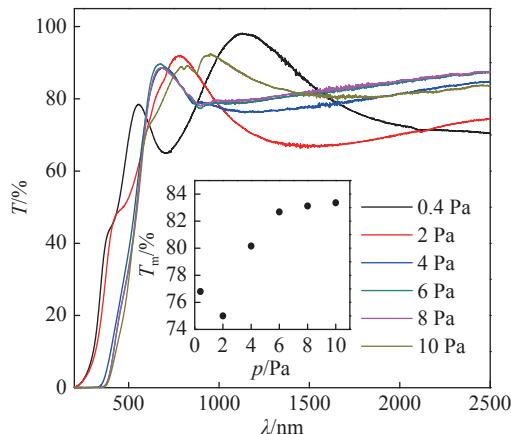


图 8 ZnSe:Co 薄膜的透射光谱。插图为薄膜在 700 nm 到 2500 nm 平均透射率 T_m 随沉积压强的变化

Fig. 8 The transmission spectra of ZnSe:Co thin films. The inset is the mean transmittance of films from 700

表面形貌及结晶形态等多种因素影响,而吸收边与光学带隙直接相关。

根据 Tauc 关系式可以由透射或吸收光谱来估算薄膜的光学带隙。对于直接跃迁的半导体,薄膜吸收系数 α 与光学带隙 E_g 之间的关系为^[20-21]

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (8)$$

根据式(8),做出 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的曲线图,将曲线的线性部分延长,与能量轴的交点即为光学带隙值。图 9 给出了 ZnSe:Co 薄膜的 Tauc 关系图以及光学带隙随沉积压强的变化。可以看到,随着沉积压强的增大,ZnSe:Co 薄膜的光学带隙由 3.52 eV 降低到 2.58 eV,而且 0.4 Pa 和 2 Pa 时制备的薄膜的光学带隙明显高于其它薄膜,这可能来源于量子限域效应。该效应认为纳米晶材料的光学带隙 E_g 和晶粒半径 r 之间的关系可由 Brus 方程描述^[22]

$$E_g = E_{g0} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu r^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon_r r} - 0.248E_R \quad (9)$$

式中 h 为普朗克常量, $\mu \approx 0.13 m_0$ 为电子-空穴对的约化质量, m_0 为自由电子的质量, e 是电子电量, ϵ_r 为样品的介电常数。式中第一项 E_{g0} 为相应体材料的光学带隙,第二项为量子限域效应项,与晶粒尺寸 r^2 成反比,该项使得材料光学带隙增大。第三项为库伦作用项,与 r 成反比。第四项为里德堡能量项,一般可以忽略。由方程可以看出,晶粒尺寸越小,量子限域效应越明显,材料光学带隙越大。尤其当晶粒尺寸小于材料玻尔激子直径时,量子限域效应将起到主导作用。0.4 Pa 和 2 Pa 时,薄膜的平

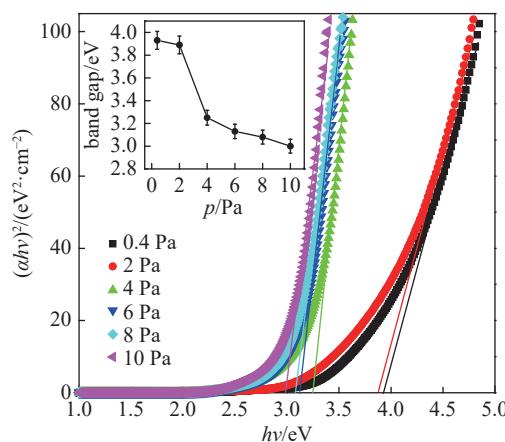


图9 各薄膜样品的 Tauc 关系图,插图为薄膜光学带隙随沉积压强的变化

Fig. 9 The relationship between $(\alpha h\nu)^2$ and $h\nu$ corresponds to the transmission spectra of thin films. The inset is the variation of the band gap with deposition pressure

均晶粒尺寸仅为 2.87 nm 和 3.19 nm,远小于 ZnSe 材料的玻尔激子直径 9 nm,所以其光学带隙值较大。

3 结论

采用脉冲激光沉积技术在蓝宝石基片上制备了 ZnSe:Co 薄膜,研究了沉积压强对等离子体羽辉传播、薄膜表面形貌、结构及其光学性质的影响。结果表明,随着沉积压强增大,等离子体羽辉传播的扩散角增大,同时羽辉的自由传播距离减小。实验中,当沉积压强由 2 Pa 增大到 4 Pa 的过程中,由于等离子体羽辉的自由传播距离的减小,使得薄膜的沉积方式由溅射式沉积转变为吸附式沉积。在此压强变化区间内,薄膜的结晶质量、表面形貌及微结构均出现大幅跃变,薄膜由非晶薄膜转变为晶态薄膜。当沉积压强增大到 10 Pa 时,得到了沿(111)方向择优生长且结晶质量优秀的微晶薄膜。各薄膜样品的红外透过率均在 80% 左右,其光学带隙随压强的增大而减小,0.4 Pa 和 2 Pa 压强条件下制备的薄膜的光学带隙明显高于其它薄膜,这与晶粒尺寸变化导致的量子限域效应有关。综合考虑,4 Pa 为实验中 ZnSe:Co 薄膜的最佳压强生长条件,此时制备的薄膜,表面粗糙度的较小,结晶质量较高,700 nm 以上平均透射率达到 80%,其综合性能较优。

参 考 文 献

- [1] Karadza B, Avermaet H V, Mingabudinova L, et al. Efficient, high-CRI white LEDs by combining traditional phosphors with cadmium-free InP/ZnSe red quantum dots[J]. *Photonics Research*, 2022, 10(1): 155–165
- [2] Zhao F Q, Hao J H, Wang K. Cadmium-free and lead-free environment-friendly blue quantum dots and light-emitting diodes[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(1): 203–215 (赵芳青, 郝建华, 王恺. 无镉无铅环保型蓝光量子点及其发光二极管器件 [J]. 液晶与显示, 2021, 36(1): 203–215(in chinese))
- [3] Butaev M R, Kozlovsky V I, Skasyrsky Y K. Semiconductor laser based on a CdS/ZnSe heterostructure with longitudinal optical pumping by a laser diode[J]. *Quantum electronics*, 2022, 52(4): 359–361
- [4] Sunaina, Ganguli A K, Mehta S K. High performance ZnSe sensitized ZnO heterostructures for photo-detection applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 894: 162263.
- [5] Cheng Y Z, Zhang X B, Song H X. C⁵⁺ ion irradiated

- ZnSe optical waveguide operating from near-infrared to mid-infrared wavelength band[J]. Optik, 2022, 255: 168715.
- [6] Sharaf E R, Yahia I S, Mohammed M I, et al. High refractive index and third-order nonlinear optical susceptibility of nanostructured ZnSe/FTO thin films: Towards smart multifunctional optoelectronic materials[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2021, 602: 412595
- [7] Yin H, Bao K, Wang Y, et al. Photocatalytic Properties of Zinc Selenide and Cobalt Selenide Nanocomposite[J]. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 2022, 44(2): 89–97
- [8] Elsaeedy H I, Hassan A A, Yakout H A, et al. The significant role of ZnSe layer thickness in optimizing the performance of ZnSe/CdTe solar cell for optoelectronic applications[J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 141: 107139
- [9] Mo Y H, Zhang G Q, Sun P T. Synthesis and photocatalytic properties of ZnSe: Mn nanosheets[J]. *China Manganese Industry*, 2022, 40(2): 15–20 (莫延宏, 张钢强, 孙朋涛. ZnSe: Mn 纳米片的合成及光催化性能研究 [J]. 中国锰业, 2022, 40(2): 15–20(in chinese))
- [10] Zou M, Wang J, Khan M S, et al. Spin-related optical behaviors of dilute magnetic semiconductor ZnSe: Ni(II) nanobelts[J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(32): 325002
- [11] Pawar S T, Chavan G T, Prakshale V M, et al. Probing into the optical and electrical properties of hybrid Zn_{1-x}Co_xSe thin films[J]. *J Mater Sci:Mater Electron*, 2018, 29: 3704–3714
- [12] Fähler S, Sturm K, Krebs H U. Resputtering during the growth of pulsed-laser-deposited metallic films in vacuum and in an ambient gas[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 75(24): 3766–3768.
- [13] Amoruso S, Sambri A, Vitiello M, et al. Propagation of LaMnO₃ laser ablation plume in oxygen gas[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252: 4712–4716
- [14] Hasabeldaim E, Ntwaeborwa O M, Kroon R E, et al. Effect of substrate temperature and post annealing temperature on ZnO: Zn PLD thin film properties[J]. *Optical Materials*, 2017, 74: 139–149
- [15] Cui X Y, Wu W J, Lu X L, et al. Structure and photoelectric performance of Al-doped copper nitride thin films prepared by magnetron sputtering[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2022, 42(2): 104–109 (崔馨予, 吴文静, 卢学良, 等. 磁控溅射制备铝掺杂氮化铜薄膜的结构及光电性能研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2022, 42(2): 104–109(in Chinese))
- [16] Zhao G Y, Xu L, Fan J, et al. Influence of substrate temperature on properties of ZnSe thin films deposited by electron-beam evaporation[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2021, 50(6): 0631001 (赵广宇, 徐莉, 范杰, 等. 衬底温度对电子束沉积 ZnSe 薄膜性能影响研究 [J]. 光子学报, 2021, 50(6): 0631001(in chinese))
- [17] Venkatachalam S, Mangalaraj D, Narayandass S K, et al. Structure, optical and electrical properties of ZnSe thin films[J]. *Physica B*, 2005, 358: 27–35
- [18] Singh J, Srivastava P K, Siwach P K, et al. PLD deposited ZnO films on different substrates and oxygen pressure: a study of surface morphology and optical properties[J]. *Science of Advanced Materials*, 2012, 4: 467–474
- [19] Zhang X H, Ren W, Shi P, et al. Effect of oxygen pressure on structure and properties of Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5}O₇ pyrochlore thin films prepared by pulsed laser deposition[J]. *Appl Surf Sci*, 2010, 256: 1861–1866
- [20] Jiang K, Li Y J, Mao Y Z. Influence of oxygen flow-rate on properties of magnetron-sputtered InGaZnO coatings[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2015, 35(10): 1180–1184 (江凯, 李远洁, 毛玉政. 磁控溅射氧气流量对非晶 InGaZnO 薄膜特性的影响研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2015, 35(10): 1180–1184(in chinese))
- [21] Dang Z X, Zhang R G, Zhang P. Effect of different sulfur pressure annealing on properties of sputtering-deposited ZnS thin films[J]. *Acta Phys. Sin.*, 2023, 72(3): 034207 (党新志, 张仁刚, 张鹏, 等. 不同硫压退火对溅射沉积 ZnS 薄膜性能的影响 [J]. 物理学报, 2023, 72(3): 034207(in chinese))
- [22] Brus L E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state [J]. *J. Chem. Phys.*, 1984, 80: 4403–4409