

基片温度对脉冲激光沉积 ZnS:Co 薄膜微结构及光学性质的影响研究

李树锋^{1*} 王丽² 高东文²

(1. 中国人民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)

Effects of Substrate Temperature on the Structural and Optical Properties of ZnS:Co thin Films 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 ZnS:Co thin films were grown on quartz substrates at different substrate temperatures. Evolutions of the films' microstructure and optical properties as a function of substrate temperature were analyzed. The crystalline quality was promoted, and the films demonstrated increasing (111) preferred orientation with increasing substrate temperature. The band gap decreased when the substrate temperature was increased from 25°C to 400°C, and then further increased to 800°C. The evolution of the band gap is associated with the quantum confinement effect. Moreover, the refractive index, extinction coefficient and dielectric constant of the films present an increasing tendency with the increase of substrate temperature. It is shown that superior microcrystal films can be obtained at temperatures higher than 400°C.

Keywords Pulsed laser deposition, ZnS:Co, Thin film, Substrate temperature

摘要 采用脉冲激光沉积技术在石英基片上制备了 ZnS:Co 薄膜, 改变制备过程中石英基片的温度 T_s , 研究了基片温度对薄膜微结构及光学特性的影响。随着基片温度的升高, 薄膜的厚度减小, 结晶质量得到提升, 并朝着(111)方向择优生长。受量子限域效应的影响, 薄膜的光学带隙在基片温度为 $T_s=25^\circ\text{C}$ 时最大为 3.83 eV, 光学带隙先随基片温度增大而减小, 并在基片温度为 400°C 时取得最小值 3.5 eV, 此后随基片温度增大而增大。此外, 薄膜的折射率、消光系数、介电系数等光学参数随基片温度升高均有增大趋势。实验表明在基片温度达到 400°C 以上时, 可以获得综合性能较好的微晶薄膜。

关键词 脉冲激光沉积 硫化锌掺钴 薄膜 基片温度

中图分类号: O484

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202304014

ZnS 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 3.5 eV)、带隙直接跃迁、高透红外以及高折射率等优点。ZnS 晶体材料一系列优异的光电特性使其在发光显示、波导与探测、红外窗口、光化学催化以及光电转换(太阳能电池)等^[1-9]领域拥有广阔的应用前景。

研究表明, 在 ZnS 材料中掺杂 Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{2+} 和 Co^{2+} 等过渡金属离子^[10-12], 可以达到调节材料

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。

Abdelhak Jrad 等^[13]采用化学浴沉积方法制备了不同掺杂比的 Ni:ZnS 薄膜, 发现随掺杂量的增加, 薄膜中出现 NiS 晶相, 透射率得到提升, 而荧光谱强度呈现先减小再增大的趋势。C.M. Samba Vall^[14]等采用阴极射线溅射的方式制备了 ZnS:Cr 薄膜, 发现随着 Cr 掺杂量的增加, 薄膜光学带隙由 3.68 eV 减小到 3.44 eV, 而电阻率由 $5.2 \times 10^5 \Omega\text{cm}$ 减

小到 $1.1 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ 。

在过渡金属离子中, Co^{2+} 半径 ($0.745 \text{\AA}$) 与 Zn^{2+} 半径 ($0.74 \text{\AA}$) 最为接近, 使得 Co^{2+} 在 ZnS 中更易产生替代掺杂, 且对 ZnS 晶格影响较小, 由此, Co 掺杂 ZnS 材料得到了人们的广泛关注与研究^[15-18]。中科院西安光机所崔晓霞等^[19]采用简单水热法制备了 Co^{2+} : ZnS 纳米晶, 并研究了中红外发光特性, 发现将制备的纳米晶进行 800°C 热处理之后, 其中红外发光强度得到显著提高。

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, 调节薄膜沉积过程中基片温度, 在石英基片上制备了 ZnS:Co 薄膜, 探讨了基片温度对薄膜微结构及光学性质的影响。

1 实验过程

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 ZnS:Co (ZnS 与 Co 的摩尔比为 $9:1$) 陶瓷靶材固定于真空室靶材托上, 石英基片与靶材平行放置, 两者之间的距离保持 4.5 cm 不变。首先将真空室内本底真空度抽至 $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 。然后向真空腔内通入氩气作为保护气氛, 使真空腔内压强稳定在 2 Pa 。

利用基片托的加热功能将石英基片加热至设定温度。将高能脉冲激光束通过透镜聚焦到靶材上, 生成沿靶材法线方向传播的高温高压等离子体, 等离子体羽辉达到基片表面, 沉积形成薄膜。实验中, 在基片温度分别为 25°C (RT), 200°C , 400°C , 600°C 和 800°C 时沉积制备了 ZnS:Co 薄膜, 每个薄膜样品的沉积时间为 30 min 。利用膜厚仪、X 射线衍射、X 射线光子能谱以及紫外-可见-近红外光谱仪对薄膜的结构及光学性质进行了分析。

2 结果与讨论

2.1 薄膜厚度

利用膜厚仪 (Filmetrics F20) 测量了不同基片温度下制备的薄膜厚度, 结果如图 1 所示。随基片温度的升高, 薄膜厚度从 $\sim 900 \text{ nm}$ 降低到 $\sim 300 \text{ nm}$ 。基片温度的升高能有效提高沉积粒子的移动性, 使

得粒子在成膜过程中有更多的能量来调整自己的位置, 从而导致薄膜中缺陷和孔隙的减少。所以在激光功率和沉积时间不变的情况下, 必然会导致薄膜厚度的减小。

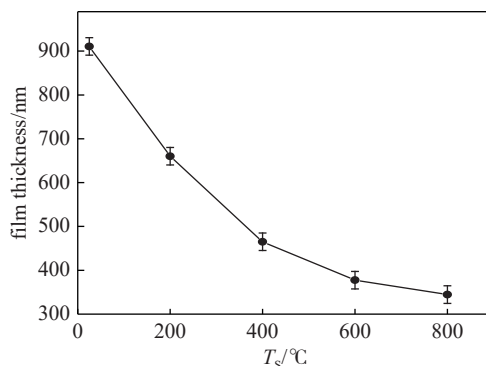


图1 薄膜厚度随基片温度的变化关系

Fig. 1 The film thickness varied with the substrate temperature

2.2 X 射线衍射测试

实验利用 X 射线衍射 (XRD) 对 ZnS:Co 薄膜及其靶材微结构进行了测试, 结果如图 2 所示。靶材 XRD 图谱分别在 $2\theta = 28.56^\circ$, 47.52° , 56.38° , 69.46° 和 76.76° 处出现五个衍射峰, 对应于 ZnS 闪锌矿结构的 (111), (220), (311), (400) 和 (331) 峰。薄膜与靶材具有相同的结晶结构。 25°C (RT), 200°C 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。随着基片温度的升高, (111) 峰的相对强度增加, 并且宽度减小, 可见薄膜由非晶态结构转为晶态结构, 且结晶质量越来越好。当基片温度升高到 800°C 时, 其 XRD 图谱上基本只出现一个尖锐的 (111) 衍射峰。得到了结晶质量优秀的微晶薄膜。

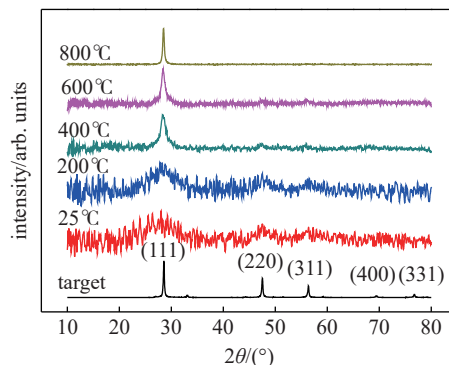


图2 ZnS:Co 靶材及薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of ZnS:Co target and thin films deposited at various substrate temperatures

根据 Scherrer 公式^[20]

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

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。根据 (111) 衍射峰计算得到的平均晶粒尺寸如图 3 所示, 可以看出, 随基片温度由 25°C 升高到 800°C , 薄膜平均晶粒尺寸由约 2.20 nm 增加到约 23.15 nm 。基片温度较低时, 由于沉积粒子的移动性较差, 薄膜中只能生成一些分散的小晶粒。基片温度升高以后, 沉积粒子的移动性得到提升, 这有利于结晶生成及一些小晶粒的相互融合。于是随基片温度的升高, 薄膜中晶体颗粒的尺寸变大。

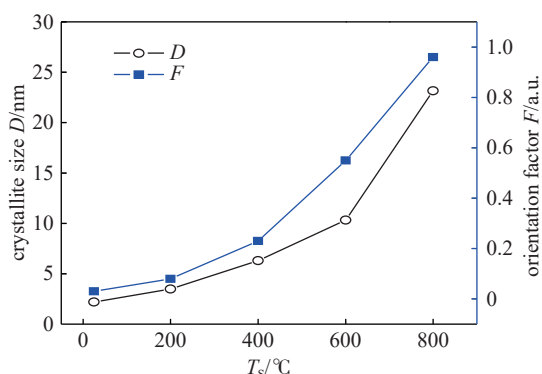


图3 ZnS:Co 薄膜平均晶粒尺寸和结晶方向因子随基片温度的变化曲线

Fig. 3 The crystallite size and orientation factor of ZnS:Co films depending on the substrate temperature

衍射峰的相对强度代表了薄膜晶粒沿某方向择优生长, 通常用方向因子来描述晶体材料的择优特性。根据 Lotgering 方程^[21], 方向因子可以如下定义

$$P = \frac{\sum I_{(abc)}}{\sum I_{(hkl)}} \quad (2)$$

$$F = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \quad (3)$$

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, $F=0$ 代表随机的结晶取向, $F=1$ 则代表完全朝某方向择优生长。

图 3 给出了 ZnS:Co 薄膜沿 (111) 方向的方向因子 $F_{(111)}$ 随基片温度的变化情况。基片温度 $T_s=25^\circ\text{C}$ 时, $F_{(111)}$ 的值为 0.03, 表示此时薄膜晶粒基本接近随机生长。随着基片温度的升高, $F_{(111)}$ 逐渐增大。当基片沉积温度升高到 800°C 时, $F_{(111)}$ 增加到 0.95, 表明此时薄膜沿 (111) 方向高度择优生长。如前所述, 基片温度的升高会增加沉积粒子的移动性, 这使得吸附粒子在结晶过程中有足够的能量调整自己的位置。在闪锌矿结构中, (111) 面属于密排面, 具有最低的表面能, 根据能量最小原理, 吸附粒子在表面移动时会沿着能量最低的 (111) 面进行排列。即沿 (111) 方向择优生长。

2.3 X 射线光电电子能谱

实验用 PHI Quantera SXM 光谱仪测试了 ZnS:Co 薄膜的 X 射线光电电子能谱 (XPS), 结果显示 XPS 能谱随基片温度变化不明显, 图 4 给出了 $T_s=800^\circ\text{C}$ 时制备薄膜的 XPS 能谱。图 4(a) 为 ZnS:Co 薄膜在 0 eV 到 1200 eV 之间的 XPS 全谱, 其中包括了 Zn、S、Co、C 和 O 五种元素的能谱信号, 其中 C 和 O 应该来自样品的表面污染。此外, 能谱中标注 O KLL、Co LMM、S LMM 和 Zn LMM 的峰值代表相应原子的俄歇电子发射。图 4(b) 为 Zn 2p 光电电子能谱, 结合能位于 1021.8 eV 和 1044.8 eV 处分别为 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2} 的电子发射峰, 说明 Zn 在薄膜中以 +2 价存在。图 4(c) 为 S 2p 的光电子能谱, 通过分峰拟合, 可得到两个位于 ~161.2 eV 和 ~162.5 eV 的发射峰, 分别为 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2} 的电子发射峰, 这与文献 [22] 报道的 ZnS 中 S²⁻ 能谱相吻合。图 4(d) 中 Co 2p 的光电子能谱共存在 4 个电子发射峰, 其中结合能为 780.1 eV 和 795.8 eV 为 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 的电子峰, 表明 Co 在薄膜中进入了 ZnS 晶格形成替代掺杂, 且以 +2 价形态存在。两个伴峰则分别位于 785.5 eV 和 801.6 eV 处, 大于 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 的结合能, 说明薄膜中 Co²⁺ 为高自旋态^[22]。

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 ZnS:Co 薄膜的透射光谱, 结果如图 5 所示, 并估算了薄膜在 750 nm–2600 nm 波长范围内的平均透射率 (图 5 中插图)。结果显示随基片沉积温度由 25°C 升高至 800°C , 薄膜的平均透射率由 90% 以上降低

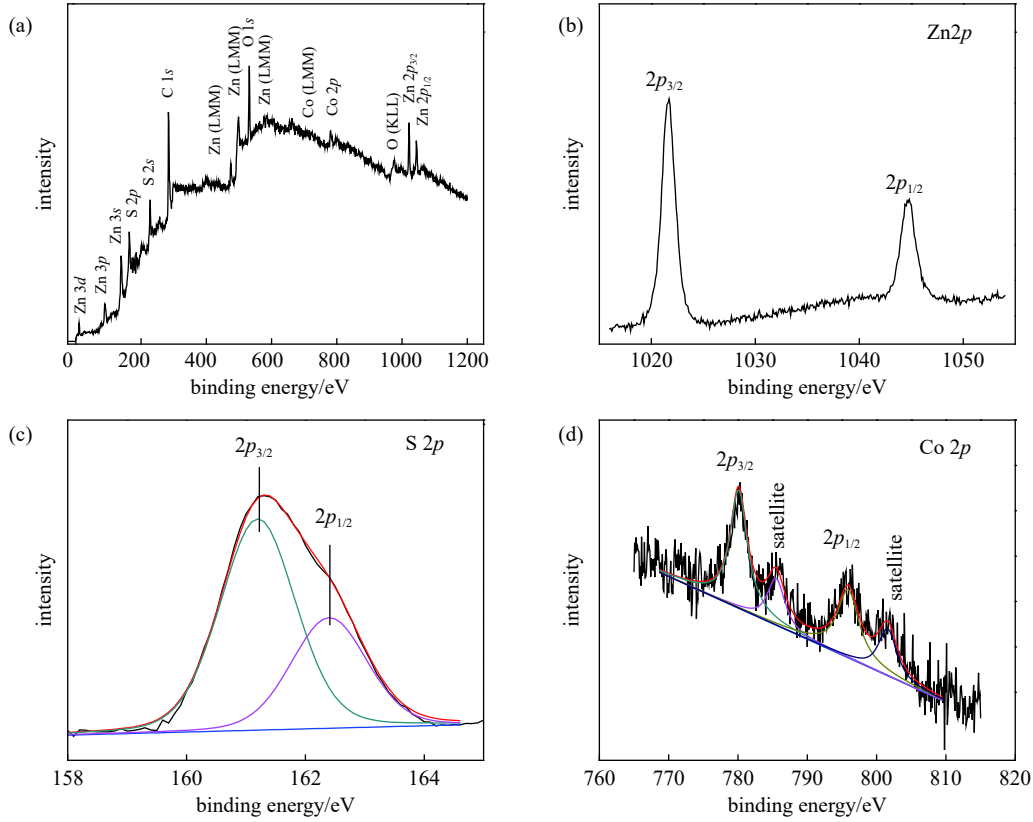


图4 ZnS:Co 薄膜的 XPS 图谱, (a) 扫描全谱, (b) Zn 2p, (c) S 2p, (d) Co 2p

Fig. 4 The XPS spectra of ZnS:Co thin film, (a) survey spectra, (b) Zn 2p, (c) S 2p, (d) Co 2p

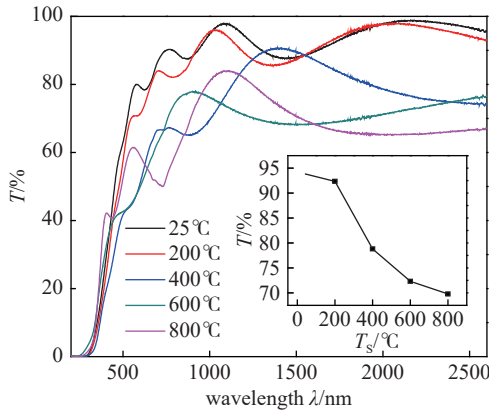


图5 ZnS:Co 薄膜的透射光谱, 插图为薄膜在 750–2600 nm 的平均透射率随基片温度的变化

Fig. 5 The transmittance spectra of ZnS:Co thin films deposited at various substrate temperature. The inset is the variation of the average transmittance within 750–2600 nm with substrate temperature

至 70% 左右。这是由于随基片温度升高, 薄膜结晶质量得到提升, 因而晶粒尺寸变大, 薄膜变得粗糙, 从而增加了薄膜的反射与散射, 降低了薄膜透光率。

在图 5 中, 可以看到 ZnS:Co 薄膜的吸收边随着基片温度的升高略有变化。薄膜吸收边与其光

学带隙直接相关。根据 Tauc 关系式可以由透射或吸收光谱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^[23]

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (4)$$

根据式 (4), 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 6 给出了各薄膜样品的 Tauc 关系图以及光学带隙随基片温度的变化。可以看到, 随着基片温度的升高, 薄膜的光学带隙由 3.83 eV 先减小后增大, 最小值为 3.5 eV 出现在基片温度 $T_s=400^\circ\text{C}$ 处。

光学带隙的变化趋势与量子限域效应有关。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^[24]

$$E_g = E_{g0} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu r^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon_r r} - 0.248E_{Ry} \quad (5)$$

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 r^2 成反

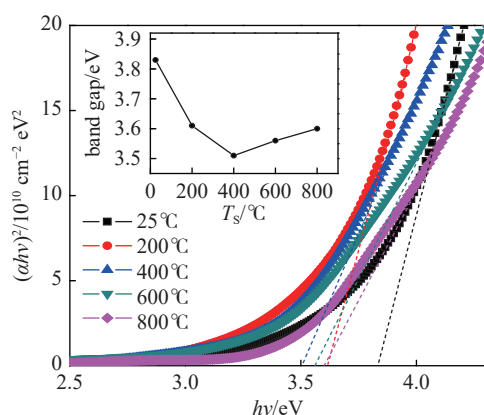


图6 ZnS:Co 薄膜的 Tauc 关系图, 插图为薄膜光学带隙随基片温度的变化

Fig. 6 The relationship between $(ahv)^2$ and $h\nu$ corresponds to the transmission spectra of thin films. The inset is the variation of the band gap with substrate temperature

比, 该项使得材料光学带隙增大。第三项为库伦相互作用项, 与 r 成反比。第四项为等效的里德堡能量项, 一般可以忽略。根据 Brus 方程, 当晶粒尺寸由较大的值减小时, 先是库伦项起作用, 光学带隙先随之减小。颗粒尺寸接近材料玻尔激子直径时, 量子限域效应开始发挥重要作用, 即为光学带隙变化的拐点, 此后晶粒尺寸越小, 量子限域效应越明显, 材料光学带隙就会增大。结合薄膜的晶粒尺寸变化, 基片温度 $T_s=400^\circ\text{C}$ 时, 晶粒尺寸 $D=7.0\text{ nm}$,

接近于 ZnS 材料玻尔激子直径 (5 nm), 光学带隙达到最小值。基片温度 $T_s=25^\circ\text{C}$ 和 200°C 时, 薄膜晶粒尺寸分别为 2.2 nm 和 3.5 nm, 小于玻尔激子直径, 所以其光学带隙值较大。

实验研究了基片温度对薄膜折射率 n 、消光系数 k 及介电系数 ε 等光学参数的影响。材料的折射率 N 一般为复数形式, 可写为

$$N = n + ik \quad (6)$$

实部 n 就是一般意义上的折射率, 虚部 k 为消光系数。实验利用 Elliptop C7512 椭偏仪测量了 ZnS:Co 薄膜样品的折射率色散曲线, 结果如图 7(a) 所示。可以看到, 随基片沉积温度的增加, 薄膜的折射率增加。根据光散射理论, 材料的折射率 n 与其密度 ρ 具有强相关性, 实验中薄膜折射率的增加可能是由于薄膜密度变化引起的。如前所述, 基片温度增加时, 薄膜的厚度减小, 由于试验中沉积时间及激光功率等条件不变, 膜厚的减小必然导致薄膜密度的增加, 于是薄膜的折射率也随基片沉积温度的升高而增加。在 800 nm 处, 对应于 $T_s=25^\circ\text{C}$ 、 200°C 、 400°C 、 600°C 和 800°C , 薄膜的折射率分别为 2.16、2.20、2.28、2.39 和 2.52, 略大于文献 [25] 报道的未掺杂的 ZnS 薄膜折射率。这可能是由于 Co 原子的掺入改变了 ZnS 内部局域场及离子的极化率引起的折射率变化。

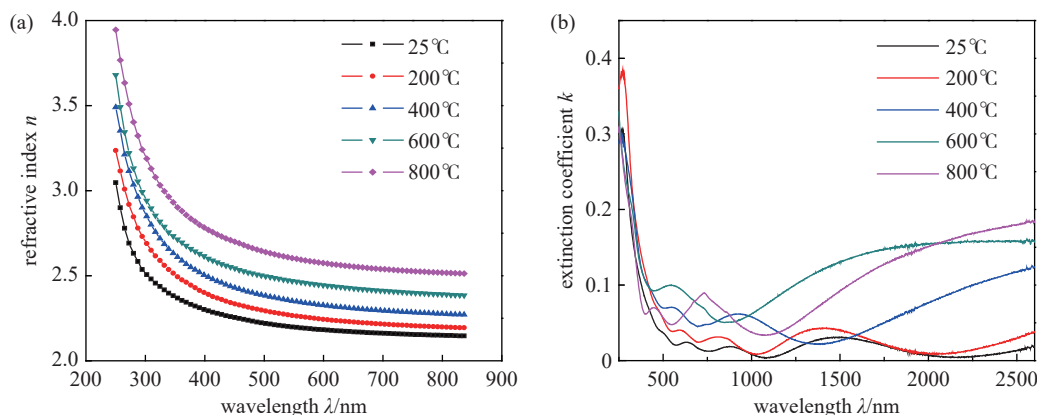


图7 薄膜折射率 n (a) 及消光系数 k (b) 随波长 λ 的色散曲线

Fig. 7 Plot of variation of refractive index n (a) and extinction coefficient k (b) with wavelength λ

薄膜的消光系数 k 可由透射-吸收光谱计算得到

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (7)$$

其中 α 为薄膜的吸收系数

$$\alpha = -\frac{\ln T}{d} \quad (8)$$

其中 d 为薄膜的厚度, 由式 (7)、(8) 计算得到的薄膜消光系数随波长色散曲线见图 7(b), 可见薄膜的消光系数随基片沉积温度的升高有增大的趋势。

材料复介电系数的表达形式为:

$$\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i = (n + ik)^2 \quad (9)$$

由此, 介电系数的实部 ε_r 和虚部 ε_i 可以由下面

两式计算得到

$$\varepsilon_r = n^2 - k^2 \quad (10)$$

$$\varepsilon_i = 2nk \quad (11)$$

图 8 为根据折射率及消光系数曲线计算得到的各薄膜样品介电系数随波长的变化关系, 可见薄膜介电系数的实部大于其虚部, 且实部明显随基片沉积温度的增加而增大, 虚部的变化规律较复杂, 但同样有随基片沉积温度增加而增大的趋势。

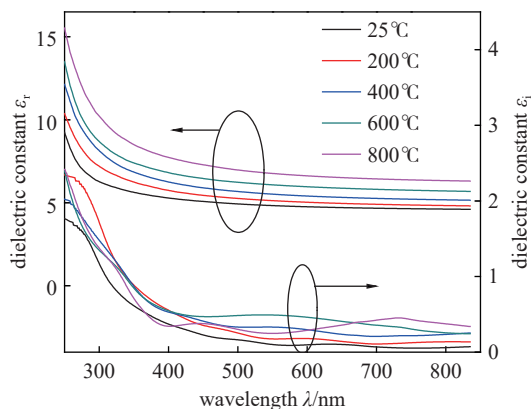


图8 薄膜介电系数实部 ε_r 与介电系数虚部 ε_i 随波长 λ 的色散曲线

Fig. 8 Plot of variation of the real part of dielectric constant ε_r and the imaginary part of dielectric constant ε_i with wavelength λ

3 结论

采用脉冲激光沉积技术在石英基片上制备了 ZnS:Co 薄膜, 研究了基片温度对薄膜结构及光学性质的影响。随基片温度由 25℃ 升高到 800℃, 由于沉积粒子的移动性逐渐增强, 薄膜厚度由 ~900 nm 降低到 ~300 nm, 薄膜结晶质量和方向因子得到提高, 平均晶粒尺寸由 2.20 nm 增加到约 23.15 nm, 当基片沉积温度升高到 800℃ 时, 得到沿 (111) 方向高度择优生长的微晶薄膜。薄膜的 XPS 能谱显示 Co 在薄膜中以 +2 价形态存在, 表明 Co 原子进入了 ZnS 晶格形成了替代掺杂。薄膜透射率随基片温度的升高而减小。由于平均晶粒尺寸所带来的量子限域效应的影响, 薄膜光学带隙随基片温度先减小后增大。基片温度为 400℃ 时, 光学带隙达到最小值 3.5 eV。薄膜的折射率、消光系数、介电系数等光学参数均受基片温度的影响, 随基片温度升高有增大趋势。

参 考 文 献

[1] Zhu W Q, Chen Y P, Huang L, et al. Constructing all-so-

lution-processed green phosphorescent organic light-emitting diodes based on zinc sulfide QDs as an electron injection layer[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 900: 163481

- [2] Lee Y H, Kim D S, Jin S W, et al. Stretchable array of CdSe/ZnS quantum-dot light emitting diodes for visual display of bio-signals[J]. *Chemical engineering journal*, 2022, 427: 130858
- [3] Weng Y L, Chen S Y, Zhang Y A, et al. Fabrication and color conversion of patterned InP/ZnS quantum dots photoresist film via a laser-assisted route[J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 140: 107026
- [4] Liu T, Yao Y C, Liu F R, et al. Enhanced Raman intensity in ZnS planar and channel waveguide structures via carbon ion implantation[J]. *Optical Materials*, 2021, 112: 110733
- [5] Tsai Y S, Lin X D, Wu Y S, et al. Dual UV light and CO gas sensing properties of ZnO/ZnS hybrid nanocomposite[J]. *IEEE sensors journal*, 2021, 21(9): 11040–11045
- [6] Meena V S, Mehata M S. Investigation of grown ZnS film on HgCdTe substrate for passivation of infrared photodetector[J]. *Thin Solid Films*, 2021, 731: 138751
- [7] Wu S H, Zhao J S, Zhao Y J, et al. Review on the fabrication and optical performance of ZnS bulk materials[J]. *Infrared Technology*, 2022, 44(5): 453–461 (吴绍华, 赵劲松, 赵跃进, 等. 硫化锌体材料制备及其光学性能研究进展[J]. *红外技术*, 2022, 44(5): 453–461(in chinese))
- [8] Wang S, Wang Y, Zhuang Y, et al. Synthesis of palygorskite supported spherical ZnS nanocomposites with enhanced photocatalytic activity[J]. *CrystEngComm*, 2021, 23(33): 4229–4236
- [9] Laghchim E, Raidou A, Fahmi A, et al. The effect of ZnS buffer layer on Cu₂SnS₃ (CTS) thin film solar cells performance: Numerical approach[J]. *Micro and Nanostructures*, 2022, 165: 207198
- [10] Wang J C, Zhou B Y, Yang P, et al. Preparation and luminescent properties of ZnS: Mn nanocrystals embedded glass[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 50(4): 983–990 (王建成, 周蓓莹, 杨蓬, 等. ZnS: Mn纳米晶复合玻璃的制备与光学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(4): 983–990(in chinese))
- [11] Xue Y, Qi K, Chang C, et al. Preparation and optical properties of Ni doping ZnS one dimensional nanostructure[J]. *Metallic Functional Material*, 2022, 29(2): 15–19 (薛轶, 齐康, 常城, 等. Ni掺杂ZnS一维纳米结构的制备及光学性能研究[J]. *金属功能材料*, 2022, 29(2):

- 15–19(in chinese))
- [12] He J F. The effect of Fe doping on the magnetic property of ZnS dilute magnetic films[J]. *Applied Chemical Industry*, 2018, 47(11): 2326–2335 (何军锋. Fe 掺杂对 ZnS 稀磁薄膜的磁特性影响[J]. *应用化工*, 2018, 47(11): 2326–2335(in chinese))
- [13] Jrad A, Naouai M, Ammar S, et al. Structural, morphological, optical and luminescence investigations of chemical bath deposited Ni: ZnS thin films[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 29: 102746
- [14] Vall C M S, Chaik M, Tchenka A, et al. Effect of chromium percentage doping on the optical, structural, morphological and electrical properties of ZnS: Cr thin films[J]. *Physica E*, 2021, 130: 114694
- [15] Gu Y T, Gao T T, Zhang F G, et al. Surface sulfur vacancies enhanced electron transfer over Co-ZnS quantum dots for efficient degradation of plasticizer micropollutants by peroxymonosulfate activation[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(8): 3829–3834
- [16] Gao D W, Wang L, Su X Q, et al. The role of applied magnetic field in Co-doped ZnS thin films fabricated by pulsed laser deposition[J]. *Optical materials*, 2021, 114: 110877
- [17] Heiba Z K, Mohamed M B, Badawi A. Effect of preparation temperature on the structural, optical and electronic properties of co-doped ZnS nanostructures[J]. *Chemical Physics Letters*, 2021, 775: 138653
- [18] Gui Y M, Zhang X S, Xia K L, et al. Mid infrared fluorescence characteristics and application of Co^{2+} : ZnS doped chalcogenide glass-ceramics[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(6): 8502–8508
- [19] Wen C X, Shi H W, Chen M L, et al. Preparation and mid-infrared luminescence properties of transition metal Co^{2+} doped ZnS sulfide nanocrystals[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(2): 0216001 (文昌秀, 石华伟, 陈美伶, 等. 过渡金属 Co^{2+} 离子掺杂 ZnS 硫化物纳米晶制备与中红外发光特性研究[J]. *光子学报*, 2020, 49(2): 0216001(in chinese))
- [20] 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))
- [21] Zhang X H, Ren W, Shi P, et al. Effect of oxygen pressure on structure and properties of $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ pyrochlore thin films prepared by pulsed laser deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256: 1861–1866
- [22] Zhang H Y, Chen Q, Zhang H, et al. Interstitial H^+ -Mediated Ferromagnetism in Co-Doped ZnS[J]. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2015, 28: 1389–1393
- [23] Huang J N, Lu W Q, Xu J. Study on the optical properties of co-sputtering deposited Carbon-doped AlN thin films[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2022, 42(7): 504–510 (黄佳楠, 陆文琪, 徐军. 双靶共溅射沉积碳掺杂 AlN 薄膜的光学性能研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2022, 42(7): 504–510(in chinese))
- [24] Brus L E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1984, 80: 4403–4409
- [25] Li Y J, Zhu X, Zhao Y Q. Effect of substrate temperature on structural and optical properties of flexible ZnS thin films[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2023, 43(3): 1–7 (李远洁, 朱瑄, 赵玉清. 衬底温度对柔性硫化锌薄膜结构与光学性能的影响[J]. *真空科学与技术学报*, 2023, 43(3): 1–7(in chinese))