

# 脉冲激光沉积结合快速退火制备 SnS 薄膜及其表征

马明杰 刘磊 李学留 陈士荣 郭慧尔 余亮 梁齐\*  
(合肥工业大学电子科学与应用物理学院 合肥 230009)

## Characterization of SnS Coatings Synthesized by Pulsed Laser Deposition and Rapid Annealing

Ma Mingjie, Liu Lei, Li Xueliu, Chen Shirong, Guo Huier, Yu liang, Liang Qi\*  
(School of Electronic Science & Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract** The SnS coatings were synthesized by pulsed laser deposition followed by rapid annealing in Ar atmosphere on glass substrate. The influence of the growth conditions, including but not limited to the pulsed laser energy, target mole ratio of Sn and S, annealing temperature and time, on the microstructures, stoichiometry and optical properties was investigated with X-ray diffraction, X-ray energy dispersive spectroscopy Raman spectroscopy, atomic force microscopy, and ultraviolet-visible-near infrared (UV-Vis-NIR) spectrophotometry. The results show that the fairly compact, highly crystallized and preferentially oriented SnS coatings were deposited at the pulsed laser energy of 140 mJ and the annealing temperature of 300 °C. The stoichiometric ratio of Sn and S and the absorption coefficient of the SnS coatings were estimated to be 1:1.03 and up to the order of  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  in 400 ~ 2500 nm range, respectively.

**Keywords** SnS thin film, Pulsed laser deposition, Rapid thermal annealing, Optical properties

**摘要** 利用脉冲激光沉积法在玻璃衬底上生长、并经 Ar 保护下快速退火制备 SnS 薄膜。利用 X 射线衍射、拉曼光谱、X 射线能量色散谱、原子力显微镜、紫外-可见-近红外分光光度计等表征手段,对不同条件(脉冲激光能量:90 和 140 mJ;退火温度:100 ~ 400 °C)下制备 SnS 薄膜的晶体结构、化学组分、表面形貌、光学特性等进行表征分析。结果表明:脉冲激光能量为 140 mJ、退火温度为 300 °C 时所制备的 SnS 薄膜结晶质量良好、择优取向生长良好、成分接近理想配比(Sn:S = 1:1.03)、光吸收系数为  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  量级。

**关键词** SnS 薄膜 脉冲激光沉积 快速退火 光学特性

中图分类号:TN304;O484

文献标识码:A

doi:10.13922/j.cnki.cjovst.2016.01.13

SnS 薄膜所构成元素含量丰富、对环境无毒,直接禁带宽带在 1.3 ~ 1.5 eV,接近太阳能电池光吸收材料的最佳禁带宽带(1.5 eV),光吸收系数大于  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ,SnS 太阳能电池的理论转换效率达 25%,所以 SnS 薄膜适合做新型太阳能薄膜电池和光电器件的吸收层<sup>[1-4]</sup>。

制备 SnS 薄膜的方法主要有热蒸发、电化学沉积法、化学水浴法、喷雾热解法、溅射法、分子束外延和脉冲激光沉积(PLD)法等<sup>[5-12]</sup>。脉冲激光沉积法的优点有:工艺参数可以精确调控,沉积速率和薄膜生长易于控制,可在高真空环境下制备高质量的薄膜。

收稿日期:2015-04-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No.51272061)

\* 联系人:Tel:(0551)62901464;E-mail:liangqi@126.com

本文利用 PLD 法在高真空、室温下生长 SnS 薄膜,再经快速退火处理,以获得具有高结晶质量和良好光电性能的薄膜样品。由于 S 和 Sn 元素的饱和蒸气压较高,室温沉积可以减少沉积物的再蒸发,抑制薄膜生长速率的减小;快速退火可以改善薄膜的结晶质量并有利于减少 S 元素的散失、改善薄膜的化学配比。本文制备 SnS 薄膜样品的沉积速率较低,约为 0.05 nm/s,低的沉积速率有利于薄膜的高质量生长。本文研究退火温度对 SnS 薄膜的晶体结构、表面形貌、化学组分以及光学特性的影响<sup>[12]</sup>。迄今还未见利用 PLD 室温沉积结合快速退火制备 SnS 薄膜的文献报道。

## 1 实验

### 1.1 SnS 薄膜的制备

实验所用 PLD 设备由 PLD-450 系统(中科院沈阳科仪公司)和 COMPexPro 102 KrF 准分子激光器(德国 Lambda Physik 公司)构成。靶材原料为纯度为 99.99%、Sn 与 S 比(原子比)为 1:1.75 的 SnS 粉末,将该粉末压制成靶材;选用富 S 粉末的目的是期望得到理想化学配比的 SnS 薄膜,文献[13-14]使用靶材的 S/Sn 比分别为 2,1.5~2。基片为玻璃,实验前对玻璃基片分别进行丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗,烘干后放入沉积室。利用机械泵和分子泵将沉积室的真空抽至  $4 \times 10^{-4}$  Pa。实验参数:脉冲激光能量分别为 90 和 140 mJ,频率为 1 Hz,靶材表面的烧蚀面积为  $0.1 \text{ cm} \times 0.2 \text{ cm}$ ,沉积时间为 30 min,沉积温度为室温,靶材与基片之间的距离为 5 cm。薄膜沉积后在快速退火系统中分别进行 100, 200, 300 和 400℃退火。退火升温时间为 40 s,保温时间为 300 s,之后自然降温。

### 1.2 测试方法

用 X 射线衍射(XRD, D/MAX2500, 日本理学)仪对 SnS 薄膜晶体结构进行分析, XRD 仪的具体参数如下:  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ ; 测试电压为 40 kV; 测试电流 30 mA; 衍射角  $2\theta$  为  $5^\circ \sim 90^\circ$ ; 扫描步长为  $0.0167^\circ$ 。用显微共焦激光拉曼光谱仪(Raman, Evolution, HORIBA JOBIN YVON)测试 SnS 薄膜的 Raman 谱,分析薄膜的相成分。用 X 射线能量色散谱(EDS, JSM-6490LV, 日本电子)对 SnS 薄膜的组分进行分析。用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, SU8020, 美国)观察 SnS 薄膜的断面形貌并测量其厚度。用原子力显微镜(AFM, CSPM4000, 广州本原

纳米仪器公司)表征 SnS 薄膜的表面形貌。用紫外-可见-近红外分光光度计(Cary 5000 UV-Vis-NIR)测量 SnS 薄膜在 400~2500 nm 范围内透过率和反射率,扫描步长为 1 nm。

## 2 结果与分析

### 2.1 薄膜晶体结构分析

#### (1) 不同能量下的样品 XRD 分析

本文分别做了脉冲激光能量为 90 和 140 mJ 两组实验,并分别进行 100, 200, 300, 400℃快速退火。两组薄膜样品的 XRD 图如图 1 所示。图中所制备薄膜的衍射峰大多与 SnS PDF # 39-0354 卡片中相应的衍射峰位能够很好地吻合。这表明制备出的样品为斜方晶系的多晶 SnS 薄膜,且均有良好的结晶性。在  $14.9^\circ$  的(001)峰是 PDF # 23-0677 卡,是  $\text{SnS}_2$  衍射峰。 $65.1^\circ$  的(080)峰对应 SnS 的 PDF # 32-1361 卡。

脉冲激光能量为 90 mJ 时,室温生长薄膜已经有所结晶但衍射峰较弱,为(141)择优取向生长;退火温度 100℃时(141)衍射峰反而更弱;200℃时出现其他衍射峰并有  $\text{SnS}_2$ (001)衍射峰,而(111)衍射峰最强,(141)衍射峰变弱;300℃时各衍射峰相对于 200℃均有所加强但还是较弱,其中(141)衍射峰增强;400℃时(141)衍射峰消失,其他衍射峰无太大变化。由此可见,脉冲激光能量为 90 mJ 时,快速退火对于薄膜的结晶性没有产生有利的影响。

在相同的退火温度下比较脉冲能量 90 和 140 mJ 的 XRD 谱,可以得出 140 mJ 的衍射峰强度都高于 90 mJ 的衍射峰峰强,这说明激光能量的增大有利于提高薄膜的结晶性,改善薄膜的结晶质量。所以本文主要针对 140 mJ 制备的 SnS 薄膜的一系列测试结果进行分析。

#### (2) 140 mJ 下不同退火温度的 XRD 分析

图 1(b)列出了室温以及不同退火温度下的 XRD 图谱。随着退火温度的升高,得到的 XRD 是有很大的变化的。图中 SnS 薄膜的衍射峰(PDF # 39-0354)。而在  $14.9^\circ$  的(001)峰是  $\text{SnS}_2$ (PDF # 23-0677)。 $65.1^\circ$  的(080)峰用的是 PDF # 32-1361 卡。在室温和 100℃时,在  $38.4^\circ$  有(301)峰是  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  对应的卡片是 PDF # 30-1377 和在  $44.5^\circ$  有(141)峰。但是两个峰的强度都非常低,说明结晶的程度不好;当温度上升到 200℃时(141)峰的强度明显增强,说明薄膜的结晶程度明显得到改善。同时(301)峰消失,出现  $\text{SnS}_2$ (001)峰和在  $30.9^\circ$  的 SnS(111)峰;退火温度

为 300℃ 时, (001) 和 (111) 峰仍然存在, 但是有所减小。而薄膜的 (141) 衍射峰强度明显增强, 半高宽减小, 这说明薄膜的取向性和结晶程度都随着退火温度的升高增强, 晶粒尺寸增大, 一般认为这与薄膜中 S 空位和 Sn 原子的减少有关, 因为温度高的情况下退火, 偏离平衡位置的原子能够获得足够的能量扩散到能量最低的晶格位置; 当退火温度为 400℃

时, (001) 和 (141) 峰强度减弱, 而 (111) 和 (301) 峰强度增强, 择优取向偏向于 (111) 峰, 但半高宽 FWHM 变宽说明薄膜的结晶质量变差。同时在 65.1° 处出现较明显的 (080) 峰。样品 XRD 谱中某些峰相对于 PDF 卡的标准峰发生了一定的偏移, 这说明薄膜的晶格常数发生了变化, 晶格常数的变化在一定程度上反映了薄膜应力的变化。

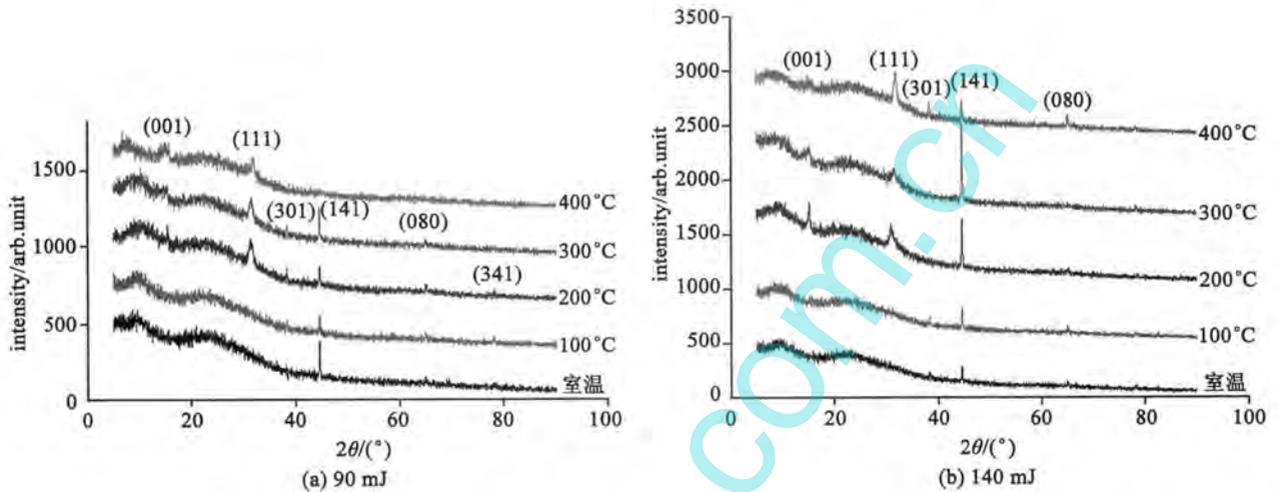


图 1 90 和 140 mJ 能量样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the SnS coatings deposited at a laser energy of 90 and 140 mJ

由谢乐公式:  $D = k\lambda / (\beta \cos\theta)$  可以得到  $D$ : 薄膜样品的晶粒尺寸, 其中  $k$  为 Scherrer 常数, 其值为 0.9;  $\lambda$  为 X 射线 Cu K $\alpha$  波长, 数值为 0.15406 nm;  $\beta$  为 (141) 晶面衍射峰的半高宽 (单位为弧度);  $\theta$  为衍射角。利用 XRD 结果计算 SnS 薄膜样品的晶粒尺寸<sup>[8,14]</sup>, 见表 1, 300℃ 的晶粒尺寸最大。

利用布拉格公式  $\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$  和斜方晶系面间距公式  $d_{hkl}^2 = 1 / [(h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2]$  计算 SnS 薄膜的晶格常数  $a, b, c$ , 见表 1。  $h, k, l$  为晶面指数,  $d_{hkl}$  为  $(hkl)$  晶面族的面间距。300℃ 时的  $a$  最

接近于标准值 (4.3291)<sup>[7,15-16]</sup>。不同温度薄膜样品的晶胞体积  $V (a \times b \times c)$  分别是 0.195, 0.193, 0.191, 其中 300℃ 最接近标准值 (0.1929)。根据应力公式  $\epsilon = (a - a_0) / a_0$  计算出应力记入表 2, 其中 300℃ 退火的薄膜样品应力最小。位错密度  $\gamma = 1 / D^2$  得出位错密度, 见表 2。

从 XRD 图 (141) 峰的半高宽、晶粒尺寸、晶格常数、晶胞体积、择优取向、应力、位错密度都可以得出退火温度为 300° 时薄膜质量最好。

表 1 SnS 薄膜的半高宽、晶粒尺寸、晶格常数

Tab.1 FWHM, grain size, and lattice constants of the SnS coatings

温度	$2\theta / ^\circ$	(141) 衍射峰 FWHM / (°)	晶粒尺寸 / nm	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / \text{nm}$
200℃	44.66	0.235	36.55	0.4381	1.11665	0.39858
300℃	44.64	0.204	42.1	0.4324	1.12608	0.39690
400℃	44.71	0.219	39.2	0.4253	1.13259	0.39577
标准值	44.73			0.4329	1.119	0.3983

表 2 SnS 薄膜的晶胞体积、应力、位错密度

Tab.2 Cell volume, strain, dislocation density of the SnS thin film

温度	晶胞体积 $V/\text{nm}^3$	应力	位错密度/ $\text{m}^2$
200℃	0.195	0.0120	$7.49 \times 10^{14}$
300℃	0.193	0.0012	$5.64 \times 10^{14}$
400℃	0.191	0.0176	$6.50 \times 10^{14}$
标准值	0.1929		

2.2 薄膜拉曼光谱分析

各温度退火的 SnS 薄膜的拉曼光谱特征如图 2 所示。随着退火温度的不同,其拉曼峰也有所不同,主要的 SnS 拉曼峰在 94, 150, 170, 221  $\text{cm}^{-1}$  附近,其中 94, 221  $\text{cm}^{-1}$  附近的拉曼峰属于  $A_g$  模、150  $\text{cm}^{-1}$  拉曼峰属于  $B_{2g}$  模、170  $\text{cm}^{-1}$  拉曼峰属于  $B_{3g}$  模。而 305  $\text{cm}^{-1}$  附近位置的峰对应的  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  [17-19]。由图可以得出 300℃ 退火时的 SnS 薄膜的各峰值最高,原因是其结晶程度最好。而 400℃ 退火时出现 305  $\text{cm}^{-1}$  峰,结合 XRD 谱可能是薄膜出现  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  (301) 峰的原因。

综合拉曼谱和 XRD 谱得, SnS 薄膜在 300℃ 退火时的结晶程度和相纯度都是最好的。

2.3 薄膜组分分析

图 3 是 SnS 薄膜的 EDS 谱图。EDS 图谱中标注了 Sn 和 S 元素峰位,其他与玻璃衬底有关的元素峰位未标注。表 3 给出靶材和 200℃, 300℃, 400℃ 温度退火条件下制备的 SnS 薄膜的化学组分摩尔比。

表 3 SnS 薄膜样品的化学成分

Tab.3 Contents of the SnS coatings

温度	含量		Sn/S 比
	Sn	S	
靶材	6.5%	63.5%	0.57
200℃	50.2%	49.8%	1.01
300℃	50.7%	49.3%	1.03
400℃	51.7%	48.3%	1.07

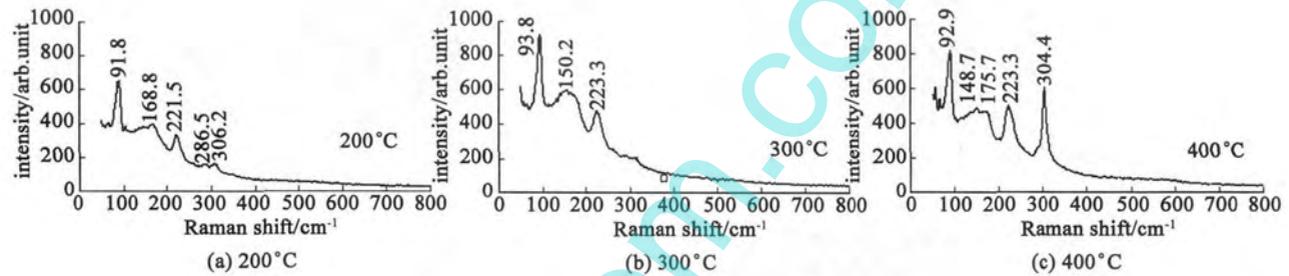


图 2 SnS 薄膜样品拉曼图

Fig.2 Raman spectra of the SnS thin films

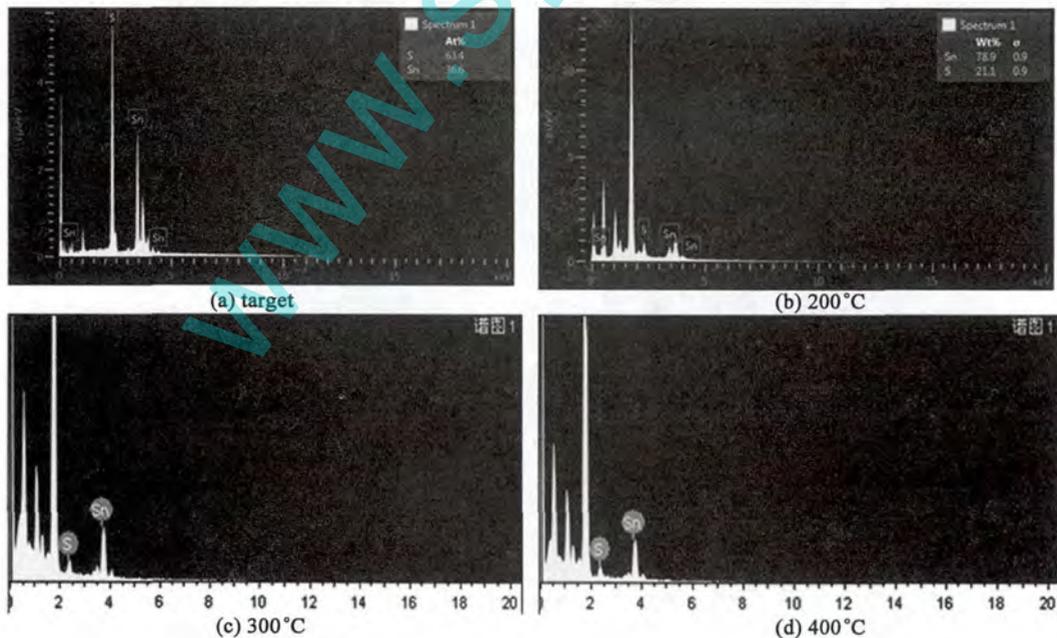


图 3 SnS 薄膜的 EDS 谱图

Fig.3 EDS spectra of the SnS thin films

其中,靶材和 200℃用的仪器是日本日立的 SU8020 场发射 SEM,而 300 和 400℃用的是日本电子制造的 JSM-6490LV 钨灯丝 SEM。

经过分析得,Sn 和 S 的组分摩尔比随着退火温度的增加而增大,但相差不大,都接近有 1:1 的化学计量比,这与理想的配比十分的接近。随着退火温度的增加,S 的比例一直在减少,这可能是由于 Sn 与 S 的其他化合物(如  $\text{SnS}_2$ )的比例减少,或者温度升高 S 的散失加快等原因。

#### 2.4 薄膜表面形貌分析

图 4 为不同退火温度 SnS 薄膜表面形貌的 AFM 二维与三维图。由 200℃图的二维图可见,薄膜表

面分布着由尺寸约为  $90 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$  纳米叶组成的平均直径为 200 nm 左右的团状大颗粒,由三维图可见表面不太均匀。原因是退火温度不高,粒子在表面的迁徙不够充分。从 300℃图的二维图可以看出 SnS 在 300℃退火后的薄膜有一系列同向排列、尺寸约为  $140 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$  的米粒状颗粒组成,由三维图可以看出 SnS 薄膜表面平整,颗粒细小且均匀<sup>[9]</sup>。这是由于退火温度较高沉积的粒子在表面的迁徙比较充分。从 400℃图测得 400℃温度退火的 SnS 薄膜有一系列  $150 \text{ nm} \times 65 \text{ nm}$  的米粒状颗粒组成,但是表面分布着零星的不同尺寸的较大晶粒。

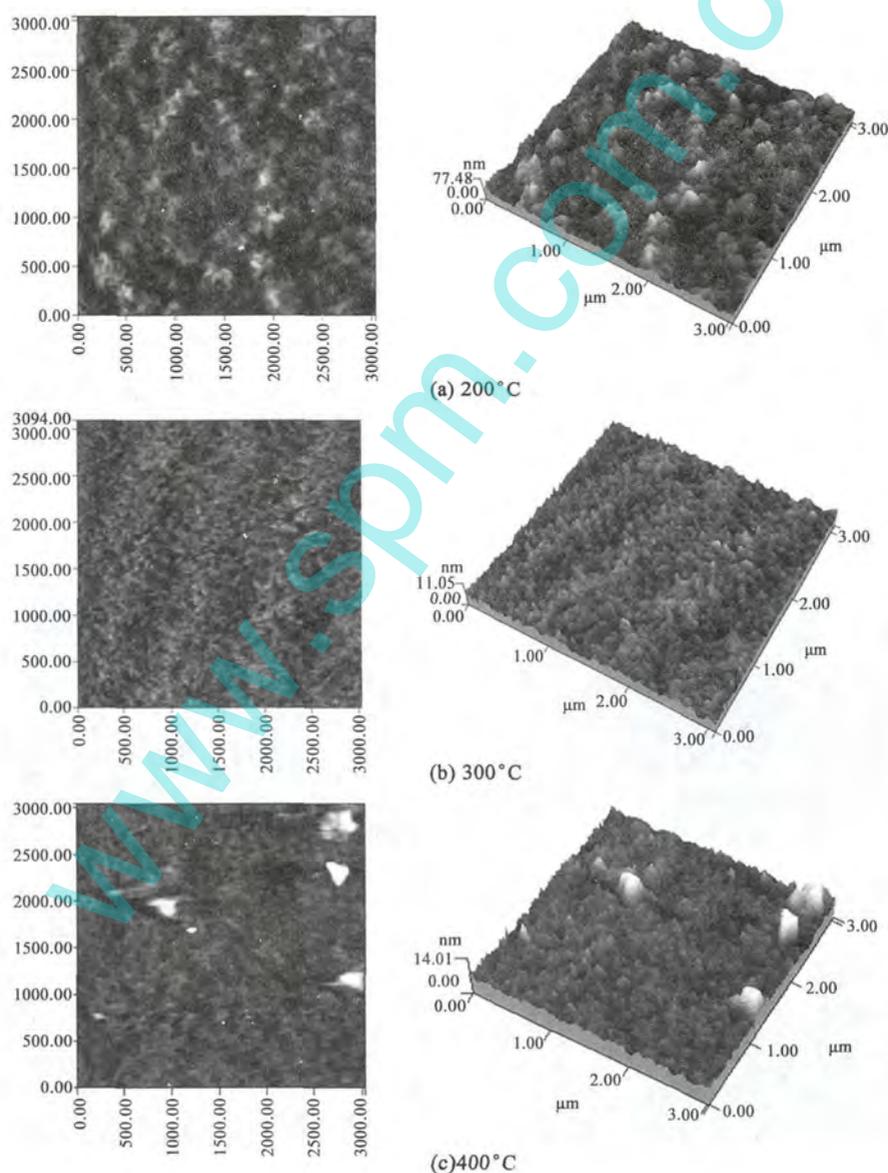


图 4 SnS 薄膜样品的 AFM 图

Fig.4 AFM surface images of the SnS coatings

表 4 不同退火温度下的表面粗糙度

Tab.4 Dependence of the surface roughness on the annealing temperature

退火温度/℃	平均粗糙度/nm	方均根粗糙度/nm
200℃	5.860	7.440
300℃	0.772	0.964
400℃	1.000	1.390

表 4 是不同退火温度的 SnS 薄膜的粗糙度,从表中

看出 300℃ 的平均粗糙度为 0.772 nm,方均根粗糙度为 0.964,均是最底的,说明薄膜比较均匀。

2.5 薄膜断面形貌分析

图 5 是样品的 SEM 断面形貌图,由图可以测得 200,300,400℃ 温度退火 SnS 薄膜的厚度分别为 92,89,87 nm。薄膜厚度随退火温度的提高而减小,原因可能是薄膜沉积物再蒸发程度的差异。由图可见,所制备的 SnS 薄膜是无孔隙、致密的。

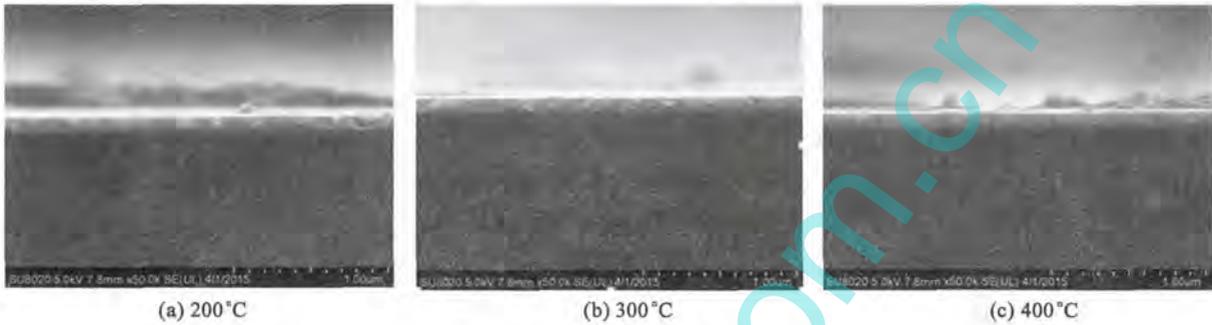


图 5 SnS 薄膜样品的 SEM 断面图

Fig.5 SEM cross-sectional images of the SnS coatings

2.6 薄膜光学特性

图 6 是不同温度退火的 SnS 薄膜在 400 ~ 2500 nm 的波长范围内的透过率和反射率曲线。从图上可以得出光的透过率随波长的变化情况:在可见光范围内光的透过率较低,在近红外区域光的透过率较高,透过率随厚度的升高而有所降低,吸收边随厚度的升高向短波长方向移动。反射率在可见光内相对较高,在近红外域反射率较低。

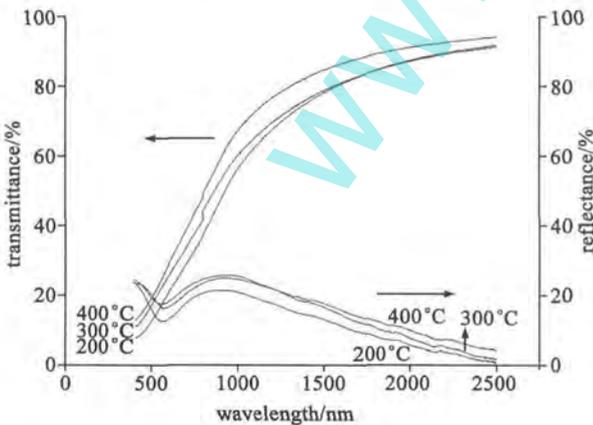


图 6 SnS 薄膜样品的透过和反射光谱

Fig.6 Transmittance and reflectance of the SnS thin films

利用公式  $\alpha = \ln((1 - R)/T)/d$  计算薄膜的吸收系数。其中:  $d$  为薄膜厚度,  $T$  为薄膜光透过率。图 7 是不同温度退火的 SnS 薄膜的吸收系数曲线图。由图可见,样品在可见光范围内的吸收系数达  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  数量级,说明所制备 SnS 薄膜适合做器件的光吸收层,可以提高光能的利用率。

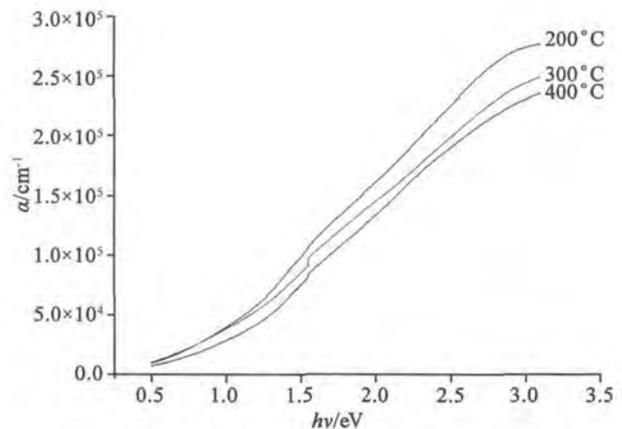


图 7 SnS 薄膜的吸收系数

Fig.7 Absorption coefficient as a function of the photon energy of the SnS thin films

根据消光系数与吸收系数的关系:  $k = \alpha\lambda/4\pi$  可

得出消光系数  $k$  如图 9。其中  $\alpha$  是吸收系数,  $\lambda$  是波长,  $\pi$  是常数。消光系数在可见光范围内达 0.5 以上, 说明 SnS 薄膜对可见光具有强烈的吸收作用。

根据折射率与反射率和消光系数的关系:  $R = [(1-n)^2 + k]/[(1+n)^2 + k]$  得出折射率  $n$  如图 8<sup>[20]</sup>。其中  $k$  是消光系数,  $R$  是反射率。折射率随波长的增加先减小后增大, 折射率在可见光范围内较高, 而高的折射率意味着薄膜更为致密, 这对于 SnS 薄膜做器件的光吸收层更为有利<sup>[21]</sup>。

根据 Tauc 公式可以计算出直接禁带半导体的光学带隙  $E_g$ , Tauc 公式为:  $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)$ , 其中  $h\nu$  是光子能量, 常数  $A = 2.4 \times 10^4$ , 可以画出  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  曲线, 并且在吸收边附近作线性拟合, 拟合的直线与横坐标的交点即是禁带宽度  $E_g$ <sup>[22]</sup>。图 9 给出不同温度退火的 SnS 薄膜的直接禁带宽度。200, 300,

400℃退火的禁带宽度分别为 1.97, 1.95, 1.95 eV。禁带宽度较大的原因是薄膜较薄<sup>[23]</sup>。

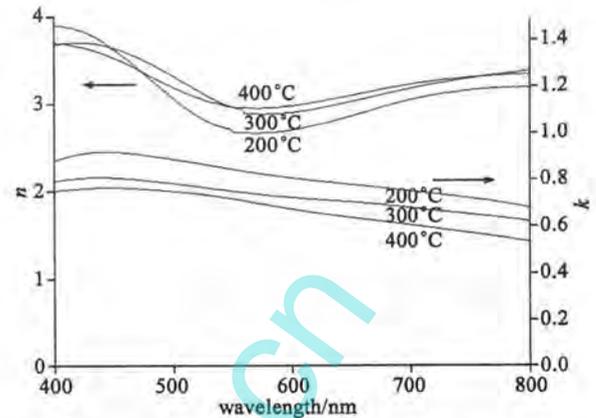


图 8 SnS 薄膜的消光系数和折射率

Fig.8 Extinction coefficient and refractive index of the SnS coatings

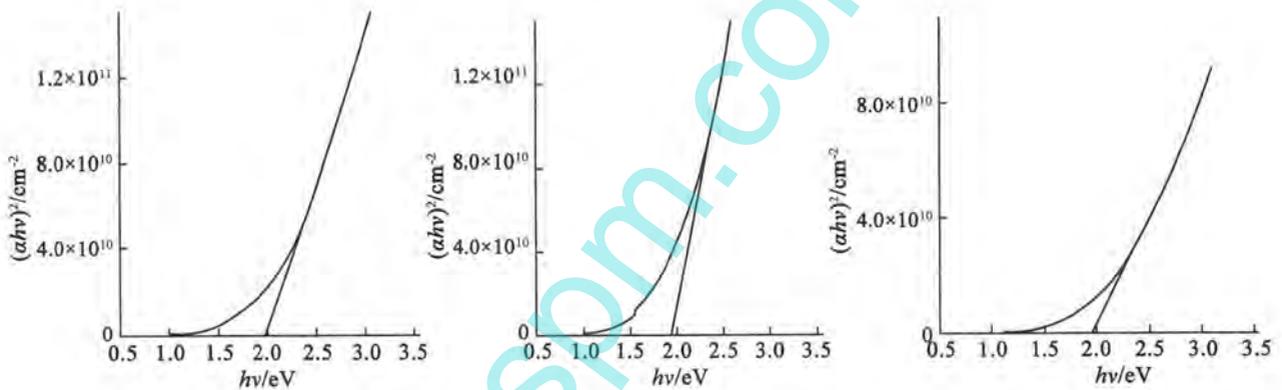


图 9 SnS 薄膜样品的  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  图

Fig.9  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  plot of the SnS thin films

### 3 结论

利用 PLD 生长并进行不同温度的快速退火制备了 SnS 薄膜。所制备样品是斜方晶系的多晶 SnS 薄膜, 在 (141) 晶面有较强的择优取向性, 其中在脉冲激光能量 140 mJ 下生长并经 300℃ 快速退火的样品结晶程度最好、半高宽最窄、晶粒尺寸最大、晶格常数接近于标准值。退火温度对薄膜的组分比例有一定影响但对禁带宽度的影响不大。不同退火温度的薄膜的组分比例都接近理想配比, 在可见光范围内的光吸收系数达  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , 适合做器件的光吸收层。薄膜的表面形貌和厚度与退火温度有直接的关系。300℃退火的薄膜表面平整, 颗粒尺寸与分布均匀。由此可见, 经 300℃快速退火的 SnS 薄膜质量最佳。

### 参 考 文 献

- [1] Ramakrishna Reddy K T, Purandhara Reddy P, Datta P K, et al. Formation of Polycrystalline SnS Layers by a Two-step Process[J]. Thin Solid Films, 2002, 404: 116 - 119
- [2] Gou X L, Chen J, Shen P W. Synthesis, Characterization and Application of  $\text{SnS}_x$  ( $x = 1, 2$ ) Nanoparticles[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 93(2-3): 557 - 566
- [3] Ramakrishna Reddy K T, Koteswara Reddy N, Miles R W. Photovoltaic Properties of SnS Based Solar Cells[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, 90: 3041 - 3046
- [4] Yue G H, Wang W, Wang L S, et al. The Effect of Anneal Temperature on Physical Properties of SnS Films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 474(1-2): 445 - 449
- [5] Devika M, Koteswara Reddy N, Ramesh K, et al. Influence of Annealing on Physical Properties of Evaporated SnS Films[J]. Semiconductor Science and Technology, 2006, 21: 1125 - 1131

- [6] Naoya Sato, Masaya Ichimura, Eisuke Arai, et al. Characterization of Electrical Properties and Photosensitivity of SnS Thin Films Prepared by the Electrochemical Deposition Method[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2005, 85: 153 – 165
- [7] Moualkial H, Hariech S, Aida M S, et al. Growth and Physical Properties of CdS Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition[J]. *Journal of Physics*, 2009, D42: 135404
- [8] Ramakrishna Reddy K T, Purandar Reddy P, Miles R W, et al. Investigations on SnS Films Deposited by Spray Pyrolysis[J]. *Optical Materials*, 2001, 17: 295 – 298
- [9] Hartman K, Johnson J L, Bertoni Mariana I, et al. SnS Thin-Films by RF Sputtering at Room Temperature[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519: 7421 – 7424
- [10] Wang W, Leung K K, Fong W K, et al. Molecular Beam Epitaxy Growth of High Quality P-Doped SnS Van Der Waals Epitaxy on a Graphene Buffer Layer[J]. *Journal of Applied physics*, 2012, 093520: 111
- [11] 李丽丽, 梁齐, 史成武, 等. 脉冲激光沉积制备 SnS 薄膜及其光学特性的研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2011, 31(4): 386 – 392
- [12] Ran Fan-Yong, Xiao Zewen, Hiramatsu Hidenori, et al. Growth of High-Quality SnS Epitaxial Films by H<sub>2</sub>S Flow Pulsed Laser Deposition[J]. *Applied physics letters*, 2014, 072106: 104
- [13] Sousaa M G, da Cunha A F, Fernandes P A. Annealing of RF-Magnetron Sputtered SnS<sub>2</sub> Precursors as a New Route for Single Phase SnS Thin Films[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 592: 80 – 85
- [14] Julien Vidal, Stephan Lany, Mayeul d' Avezac, et al. Band-Structure, Optical Properties, and Defect Physics of the Photovoltaic Semiconductor SnS[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 032104
- [15] Turan E, Kul M, Aybek A S, et al. Structural and Optical Properties of SnS Semiconductor Films Produced by Chemical Bath Deposition[J]. *Journal of physics*, 2009, D42: 245408 (6pp)
- [16] Biswajit Ghosh, Madhumita Das, Pushan Banerjee, et al. Fabrication of SnS Thin Films by the Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method[J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2008, 23: 125013/0268 – 1242
- [17] Chandrasekhar H R, Humphreys R G, Zwick U, et al. Infrared and Raman-Spectra of the IV-VI Compounds SnS and SnSe[J]. *Physical Review*, 1977, B15: 2177 – 2183
- [18] Nikolic P M, Miljkovic L, Mihajlovic P, et al. Splitting and Coupling of Lattice Modes in Layer Compound SnS[J]. *Physics C: Solid State*, 1977, 10(11): L289 – L292
- [19] Koteeswara Reddy N. Growth-Temperature Dependent Physical Properties of SnS Nanocrystalline Thin Films[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2013, 2(6): 259 – 263
- [20] El-Nahass M M, Zeyada H M, Aziz M S, et al. Optical Properties of Thermally Evaporated SnS Thin Films[J]. *Optical Materials*, 2002, 20: 159 – 170
- [21] Selim M S, Gouda M E, El-Shaarawy M G, et al. Effect of Thickness on Optical Properties of Thermally Evaporated SnS Films[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 527(1): 164 – 169
- [22] Ramakrishna Reddy K T, Koteswara Reddy N, Miles R W. Photovoltaic Properties of SnS Based Solar Cells[J]. 2006 (90)3041 – 3046
- [23] Devika M, Koteeswara Reddy N, Ramesh K, et al. Thickness Effect on the Physical Properties of Evaporated SnS Films[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154: H67 – H73