文章编号: 1007 - 4252(2021)01 - 0001 - 054

前驱体中 S 含量对 Sn-S 薄膜溶胶-凝胶法制备影响的研究

王荣晶,翟晓娜,葛 庆,王 依,黄凯伦,朴奉学,何锦辉,刘超前*
(大连交通大学 材料科学与工程学院 光电材料与器件工程技术研究中心,大连 116028)

摘要: 本文基于大气气氛下快速热解的溶胶-凝胶旋涂法,研究了前驱体溶液中 S 含量对制备的 Sn-S 化合物薄膜物相、形貌与光学性能的影响。结果表明,薄膜的物相受到薄膜中 S 含量的严重影响。即,当薄膜中 S 含量较低时,其中是 SnS_2和 Sn_2S_3的混合物相,而 S 含量较高时则是 SnS_2和 SnS 的混合物相。文中还尝试性探讨了所制备薄膜的物相形成机制。另外,薄膜的物相组成又进一步影响了薄膜的形貌状态和禁带宽度。此外,样品在 450 ℃的退火处理对于薄膜的物相和禁带宽度有一定影响,但对薄膜形貌的影响非常有限。

关键词: 溶胶—凝胶法; Sn-S; 禁带宽度; 物相形成机制
中图分类号: P578.2 **文献标志码:** A

The preparation of Sn-S films based on sol-gel method with different S contents in theprecursor solutions

WANG Rong-jing,ZHAI Xiao-na,GE Qing,WANG Yi,HUANG Kai-lun,PIAO Feng-xue,
HE Jin-hui,LIU Chao-qian*
(Engineering Research Center of Optoelectronic Materials and Devices, School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

Abstract: Based on sol-gel spin-coating technique, the Sn-S films were prepared by the rapid pyrolysis, and the effects of S content in the precursor solutions were studied on the phase, morphology and band gap of the prepared films. The results indicated that the phases of the films were seriously affected by the S content in the film. The mixed phases of SnS_2 and Sn_2S_3 were observed in the films with lower S content, and then the mixed phases of SnS_2 and SnS were in the films with higher S content. Further, the phase formation mechanism of the films was tried to be discussed. Moreover, the morphologies and band gaps of the films were seriously affected by the phases. In addition, the annealing treatment at 450 ℃ affected the phases and band gaps of the films to a certain extent, but few affected the morphologies.

Key words: Sol-gel; Sn-S; Band gap; Phase formation mechanism

收稿日期: 2021-01-21; **修订日期:** 2021-02-03
基金项目: 辽宁省自然科学基金指导计划项目(2019-ZD-0097); 辽宁省教育厅自然科学研究项目(JDL2020008).
作者简介: 刘超前(1980-),男,博士,教授,主要研究方向为光电材料与器件、铁电功能材料(E-mail: cqliu@djtu.edu.cn).

0　引言

Sn-S 化合物是一类重要的半导体材料，可应用于光电等多种领域，近年来已渐渐引起人们重视。Sn-S 化合物种类繁多，其中最为典型的、也是研究最多的材料是 SnS、SnS_2 和 Sn_2S_3。在上述三种典型的 Sn-S 化合物中，具有氧化价态阳离子（即，含有 Sn^{2+}）的 SnS 通常是 p 型半导体，而具有还原价态阳离子（即，含有 Sn^{4+}）的 SnS_2 和 Sn_2S_3 则通常是 n 型半导体[1]。通常认为，SnS 是直接带隙窄禁带 p 型半导体[2,3]，其禁带宽度在 1.0-1.5 eV 范围内[4]，并具有较高的可见光吸收系数（$> 10^4\ cm^{-1}$），因此被认为是潜在的薄膜太阳能电池吸收层材料[5]。此外，SnS 在光电元件[6]、近红外探测器[7]、全息记录系统[8]，锂离子电池负极材料[9]和半导体传感器[10]等领域也有潜在的应用前景。作为 n 型半导体的 SnS_2 也是具有直接带隙的能带结构，其禁带宽度在 2.2-2.4 eV 范围内[11]。研究表明，SnS_2 在光催化[12]、太阳能电池[13]、锂离子电池[14]、纳米光电器件[15]、生物传感器[16]、快速光探测器[17]和气体传感器[18]等领域均具有显著的应用潜力。此外，由于 SnS_2 具有层状六方 CdI_2 晶体结构[19]，层与层之间仅靠微弱的范德瓦耳斯力结合在一起，因此 SnS_2 还可作为润滑油添加剂。Sn_2S_3 是一种 I 型混合价态化合物（其中的+2 价锡离子和+4 价锡离子在晶格中有序占位[20]），同样也是直接带隙半导体，其禁带宽度在 0.95-2.2 eV 范围内，可用于红外辐射发光与探测领域[21]。

有关 Sn-S 化合物薄膜的制备研究较多，采用的方法也各种各样，如磁控溅射法[22]、真空蒸发法[23]、化学气相沉积法[24]、化学水浴沉积法[25]、喷雾热解法[26]以及溶胶-凝胶法[27-29]等等。其中，溶胶-凝胶法具有成本低廉的显著优势，而且能够通过控制前驱体溶液浓度以及涂敷层数实现薄膜厚度的控制。然而，基于溶胶-凝胶法制备薄膜时，前驱体溶液中不可避免会存在大量有机物，这些有机物的有效去除往往需要在有氧氛围下进行高温热解，但对于硫化物而言，高温有氧热解过程则易于导致薄膜氧化。因此，以往有关溶胶-凝胶法制备 Sn-S 化合物薄膜的研究报道较少，且已报道的研究通常是利用气氛保护（如 N_2 气）下的低温、长时间蒸发来去除有机物[27,28]。尽管气氛保护下的低温蒸发能够在一定程度上避免薄膜的氧化，但整体上的操作略显复杂，通常需要在手套箱中进行。此外，蒸发的时间也往往较长：如文献[27]为去除每层预制湿膜中的有机物，是在充满 Ar 气的电磁炉中于 200 °C 下加热了 0.5 h，如此制备一个旋涂了 5 层的硫化物薄膜，仅去除有机物就花费了 2.5 h；而文献[28]则是在充满 N_2 气的手套箱中对每一层预制湿膜既进行了有机物去除，又进行了晶化退火处理，即每一层都在 150 °C 下热处理了 10 min，而后又在 300 °C 下热处理了 30 min。文献[28]制备的薄膜旋涂层数是 10 层，因而其制备的每一个薄膜所需时间至少 400 min。事实上，硫化物通常是可以在短时间内耐受一定的高温的。因此，在基于溶胶—凝胶法制备薄膜的过程中，若采用合适的热解工艺参数，即使是在大气氛围下热解也不会导致硫化物薄膜的明显氧化。本课题组曾基于平板炉快速热解法制备了 Sn-S 化合物薄膜[29]，其中每层预制湿膜均是在大气中于 300 °C 下热解了 1 min，旋涂、热解重复 10 层之后，将薄膜置于 Ar 气氛管式炉中快速退火 5 min。结果显示，尽管热解过程是在大气中进行，但薄膜并未呈现明显氧化，而且薄膜中的 S 并未明显流失，尤其是整个制程时间较前两者显著缩短。

在目前有限的溶胶-凝聚法制备 Sn-S 化合物薄膜的研究中，文献[27]和[29]主要考察了退火温度对薄膜物相、光电等性能的影响。由于二者前驱体溶液中 S 含量以及热处理过程的差异，因此二者所制备的薄膜物相等性能存在一定的差异。文献[28]则主要考察了前驱体中 S 含量对薄膜物相结构的影响，但通过与我们之前的相关研究结果对比[29]，发现即使是二者薄膜中实际 S、Sn 含量比相近的情况，二者的物相却依然存在很大差异。尽管文献[28]中 XRD 谱图显示薄膜物相是单一 SnS 相，但其 XPS 结果其中应含有 SnS_2 相，之所以其 XRD 谱图未显示 SnS_2 相，应该是因为其衍射角测试范围不够大（具体可对照本工作研究结果）。而我们的工作显示[29]，所制备的薄膜中几乎不再含有 SnS 相。上述差异可能源自热解过程、退火温度以及前驱体溶液中 S 含量等的不同，但具体原因需要进一步澄清，也是本工作的研究目标之一。

综上，有关大气氛围下快速热解的溶胶-凝胶法 Sn-S 化合物薄膜制备仍需进一步研究。本工作将基于该方法，系统研究前驱体溶液中 S 含量对于

所制备薄膜物相、形貌、光学性能的影响，继续探索 Sn-S 化合物薄膜溶胶-凝胶法的优化制备工艺流程。

1 实验部分

以 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 为 Sn 源，$SC(NH_2)_2$ 为 S 源，乙二醇甲醚为溶剂、冰乙酸为稳定剂配置不同 S 含量的前驱体溶液。其中，前驱体溶液中 Sn^{2+} 的浓度均为 0.5 mol/L，S 和 Sn 的浓度比(记为 S: Sn)分别为 1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6。前驱体溶液具体配置流程详见我们之前的工作[29]。

薄膜的制备采用旋涂的方法。基底为普通载玻片，其清洗过程详见我们之前的工作[30]；旋涂过程中匀胶机的转速为 5 500 r/min，每一层旋涂时间为 15 s。每旋涂一层便在平板炉上于 350 °C 热解 1min(在空气中)，共旋涂 10 层。最后将样品在自制管式快速热处理炉中于 Ar 气氛中进行 450 °C 退火 5 min，得到最终的样品。其中，快速热处理炉的升温时间为 1 min，自制的管式快速热处理炉详细介绍请见之前的工作[30]。在此，之所以选择退火温度为 450 °C，是因为 Sn-S 化合物在高于 450 °C 的情况下，其中的 Sn、S 元素会以 SnS 的形式发生严重流失[29]。

薄膜的物相表征采用的是 Empyrean PANalytical 型 X 射线衍射仪，其中光源为 Cu K α_1，相应波长为 λ = 1.54056Å，扫描模式为 θ-θ 模式，每步步长为 0.05 °、每步停留时间为 0.5 s；薄膜的形貌表征采用的是 Zeiss Ultra 55 FE-SEM 型扫描电子显微镜(SEM)，表征过程中电子的加速电压是 5 kV；薄膜中的元素含量则是由集成于上述 SEM 中的 Oxford INCA 型能谱仪进行表征，其间加速电压为 20 kV、信号采集时间为 60 s、电子束斑光阑孔径为 60 μm、测试时图像放大倍数为 1 000 倍；薄膜的光学透过率表征采用的是 Shimadzu UV-3600 型紫外—可见—近红外分光光度计，测试的波长范围是 300 - 1 500 nm、步长为 2 nm。

2 分析与讨论

2.1 物相分析

图 1 所示是只进行热解而未退火的各薄膜 XRD 衍射图谱。由图可知，仅经过热解处理的各薄膜均已发生晶化。其中，S: Sn = 1.0 的薄膜中是 SnS_2 (PDF#23-0677) 和 Sn_3S_3 (PDF#14-0619) 的混合物相，这一结果与我们之前工作中未退火的样品物相结果相一致[29]，尽管二者的热解温度不同；但当 S: Sn 大于 1 时，则各薄膜中均是 SnS_2 和 SnS (PDF#39-0354) 的混合物相，且均呈现明显的择优取向生长。即，SnS_2 相呈现(001)面择优生长，SnS 相呈现(040)面择优生长。文献[28]中的 XPS 测试表明薄膜中存在+4 价 Sn 离子，但其 XRD 谱图中并未呈现 SnS_2 相，其原因很有可能是其制备的薄膜中也存在和本工作一样的 SnS_2 相和 SnS 相的择优生长，从而使 SnS_2 相的衍射峰出现在 2 θ = 15 °附近，但其 XRD 谱图起始测试角度却是 20 °，从而其 XRD 谱图中仅显示了 SnS 相。若上述推测正确，由于文献[28]中的前驱体溶液中的 S: Sn 总体上也是大于 1 的，则本工作上述结果与文献[28]的相应结果相互较为符合。值得注意的是，文献[28]中薄膜的退火温度是 300 °C，而此处本工作的热解温度是 350 °C，即二者薄膜的热处理程度也是相近的。Liu 等[31]的研究曾指出，SnS_2 和 SnS 混合物相可在薄膜内部直接形成 p-n 结，使其在水分解领域极具应用潜力。

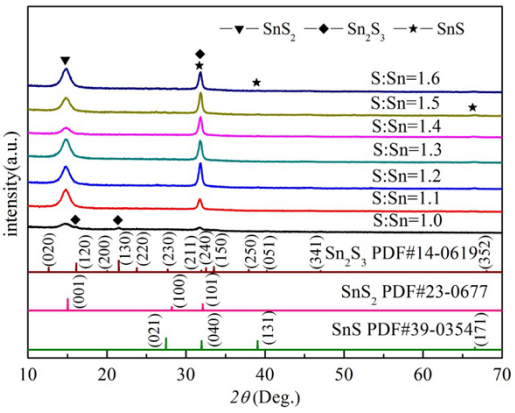

图 1 仅热解制备的各 Sn-S 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the as-pyrolyzed Sn-S films

为进一步考察热处理温度对不同 S 含量下制备的薄膜性能的影响，又对前述热解的薄膜在 450 °C 于 Ar 气氛下进行了 5 min 的退火，图 2 所示为退火后各薄膜的 XRD 谱图。从图中可以看出，经 450 °C 退火后，S: Sn 较低(即，< 1.3)的样品中出现了明显的 Sn_2S_3 相；而 S: Sn 较高(即，≥1.3)的样品中则依然

主要是 SnS_2和 SnS 的混合物相，且相较于未退火样品，薄膜中的 SnS 相的相对含量明显增加。

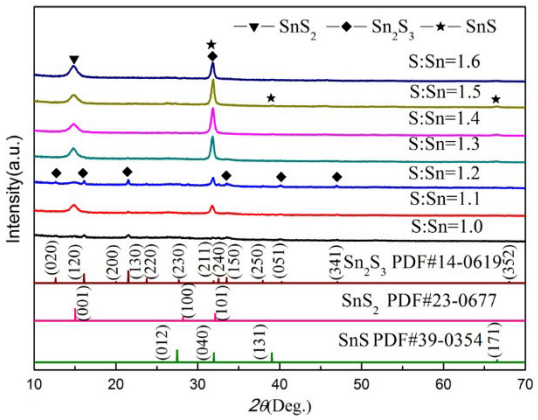

图 2　经 450 °C 退火制备的各 Sn-S 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the Sn-Sfilms annealed at 450 °C

为深入理解上述物相结构随 S 含量以及退火温度的变化，又分别对热解得到的薄膜和退火得到的薄膜进行了元素含量分析，结果如表 1 所示。测试过程中，为保证测试结果的可靠性，对每一个样品的 3 个不同区域进行了成分分析。从测试结果可以看出，薄膜中的 S 含量总体上是随前驱体溶液中 S 含量的增加而增加，且总体上热解薄膜中 S 含量明显高于退火薄膜中的 S 含量。上述结果表明，经过热处理之后，薄膜中不可避免的发生了 S 元素的流失。

结合前述物相分析可以发现，明显存在 Sn_2S_3相的薄膜中其 S 含量都比较低。这一结果不仅与我们之前的工作相一致[29]，而且与以往的研究报道也是符合的很好。即，Saito 等[32]有关 Sn_2S_3块体材料的制备研究也表明，当样品中 S 含量较低时则 Sn_2S_3相易于形成。此外，通过调研还发现，Sn_2S_3相形成通常还会伴随 SnS_2相的存在[29,31-33]。有关 Sn_2S_3相的形成机制迄今尚难以明了，Price 等[33]仅是大致推测，Sn_2S_3相的形成可能是高温反应的动力学产物。在此，通过退火前后成分变化以及物相变化之间的关联，我们认为 Sn_2S_3相的形成与样品中 S 含量密切相关，即 [S] / [Sn] 大约小于 1.03 时样品中易于形成 Sn_2S_3相。此外，还由于 Sn_2S_3相形成通常会伴随有 SnS_2相的存在，因此我们推测 Sn_2S_3相的形成可能不是以温度为主导，而很可能与缺陷状态(如 S 空位等) 、热力学状态(如体系混合焓等) 等所主导。这一推测未来可借助第一性原理、相关热力学理论计算等进行深入研究。

至于 S 含量较高的薄膜中退火后 SnS 相含量增加则相对较易理解。从 Sn 原子的核外最外层电子排布(即 $5s^25p^2$) 来看，Sn 元素化合时其实更易于失去最外层的 2 个 p 电子而形成 Sn^{2+}，即 SnS 其实才是高温稳定相。Piacente 等[34]的研究就曾指出: 随温度的升高，SnS_2会转变为 Sn_2S_3，然后 Sn_2S_3会转变为 SnS，最后 SnS 会形成气态 SnS 而升华。因此，在本工作中，当样品经过 450 °C 退火后，薄膜中呈现 SnS 相增加的趋势。

表 1　所制备的薄膜中 S 元素与 Sn 元素的原子比

Table 1 Atomic ratio of S and Sn elements in the prepared films

前驱体溶液中 [S] / [Sn]	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
热解薄膜中 [S] / [Sn]	1.03±0.05	1.12±0.06	1.08±0.11	1.14±0.07	1.15±0.08	1.13±0.05	1.24±0.12
退火薄膜中 [S] / [Sn]	0.75±0.05	0.84±0.07	0.87±0.04	1.01±0.06	1.12±0.05	1.08±0.13	1.21±0.06

2.2　表面形貌分析

图 3 所示为仅热解制备的不同 S: Sn 的薄膜表面 SEM 照片。由图可知，所有薄膜的表面形貌均为片状多孔状态。当 S: Sn 在 1.0～1.4 范围时，且随着 S: Sn 值的增大，片状颗粒尺寸呈增大趋势; 而当 S: Sn 在 1.4～1.6 范围时，片状颗粒的尺寸又呈现减小的趋势。图 4 所示为经 450 °C 退火处理的不同 S: Sn 的薄膜表面 SEM 照片。通过与图 3 对比，发现退火对于样品表面形貌的影响非常有限，这应是归因于退火温度并不高、退火时间也不长，从而未使得薄膜中的颗粒发生有效的再结晶生长，因此导致退火前后的形貌变化不明显。总体看来，前驱体溶液中 S 含量对于样品的形貌影响还是较为显著的，这主要应是源于 S 含量对样品物相组成的影响。由于

退火导致的再结晶生长现象不明显，因此可认为热解过程是影响薄膜形貌的关键，故在此只考虑热解得到的薄膜中物相结构与形貌之间的关系。对于热解得到薄膜，当 S: Sn 为 1.0 时，其物相为 SnS_2和 Sn_3S_3的混合物相，相应的形貌呈现尺寸较小的片状颗粒状态，这一结果与我们之前的工作是一致的[29]。当 S: Sn 在 1.1～1.6 范围时，图 4 显示薄膜均为 SnS_2和 SnS 的混合物相，且其中 SnS 相的相对含量先是随前驱体中 S 含量增加而增加、后是随前驱体中 S 含量增加而减小，并在 S: Sn 为 1.4 时 SnS 相的相对含量达到最大，而 SnS 相含量的这一变化趋势显然和前述样品中片状颗粒尺寸的变化趋势是一致的。综上我们可以推测出如下两个结论: 其一，S 含量较低的 SnS_2和 Sn_3S_3的混合物相中应该是存在大量缺陷，从而使样品颗粒细化，于是呈现尺寸较小的片状颗粒形貌状态; 其二，SnS 相更易于呈现片状生长，所以才会导致样品的形貌与 SnS 相含量密切正向相关。

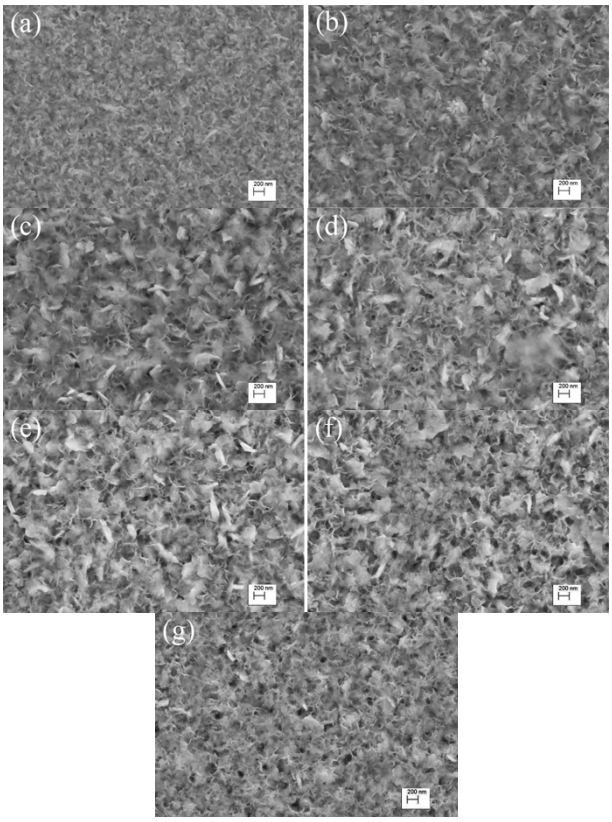

图 3 仅热解制备的各薄膜的 SEM 照片: S: Sn = (a) 1.0, (b) 1.1, (c) 1.2, (d) 1.3, (e) 1.4, (f) 1.5 和(g) 1.6

Fig. 3 SEM images of the as-pyrolyzed films: S: Sn = (a) 1.0, (b) 1.1, (c) 1.2, (d) 1.3, (e) 1.4, (f) 1.5, and (g) 1.6

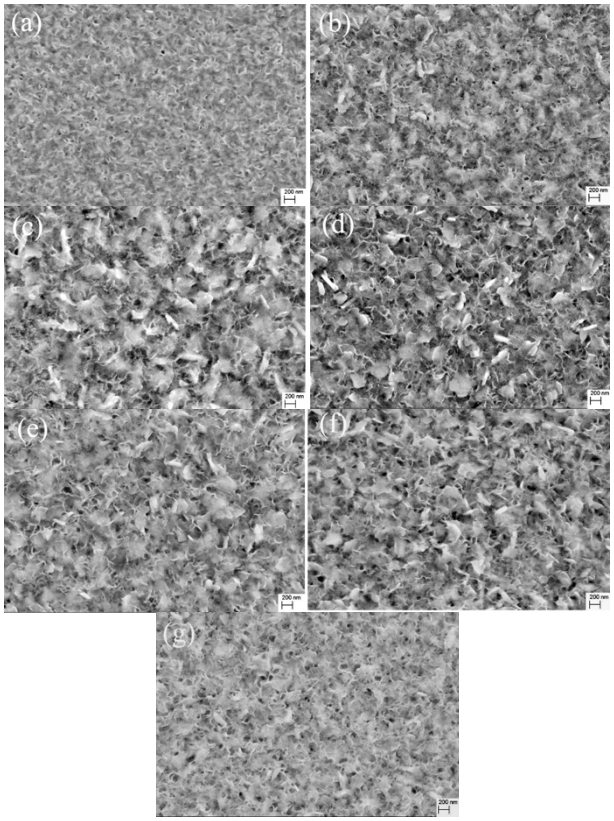

图 4 经退火制备的各薄膜的 SEM 照片: S: Sn = (a) 1.0, (b) 1.1, (c) 1.2, (d) 1.3, (e) 1.4, (f) 1.5 和(g) 1.6

Fig.4 SEM images of the annealed films: S: Sn = (a) 1.0, (b) 1.1, (c) 1.2, (d) 1.3, (e) 1.4, (f) 1.5, and (g) 1.6

2.3 光学性能分析

图 5(a)、(c)所示分别为直接热解和经退火处理制备的各薄膜在 300～1 500 nm 波长范围内的光学透射光谱，显然二者规律极为相似。由图可知，当 S: Sn ≤1.2 时，薄膜的透过率随前驱体中 S 含量增加下降明显; 当 S: Sn ≥1.2 时，薄膜的透过率基本不变。众所周知，直接带隙半导体的光吸收系数 α、入射光子能量 $h\upsilon$ 和禁带 E_g之间的关系可以表示为:

$$(\alpha h\upsilon)^2 = A(h\upsilon - E_g) \quad (1)$$

其中，A 为常数，$h\upsilon$ 为光子能量，E_g为光学带隙，α 为与薄膜厚度 d 和透射率 T 有关的吸收系数，即$\alpha = ln(1/T)/d$。通常，SnS_2、Sn_2S_3均是直接带隙半导体，当薄膜的吸收边对应的吸收波长小于 1 000 nm 时，SnS 也是直接带隙半导体。因此，可以通过将$(\alpha h\upsilon)^2$-$h\upsilon$曲线的直线部分外推到$(\alpha h\upsilon)^2 = 0$来获得薄膜的禁带宽度，分别如图 5(b)和(d)所

示，得到各薄膜禁带宽度列于表 2。可以看出，所制备各薄膜的禁带宽度总体是与物相组成密切相关的，如 SnS 为窄禁带材料，所以随 SnS 相含量增加则薄膜的带隙宽度下降等，余则在此不再赘述。

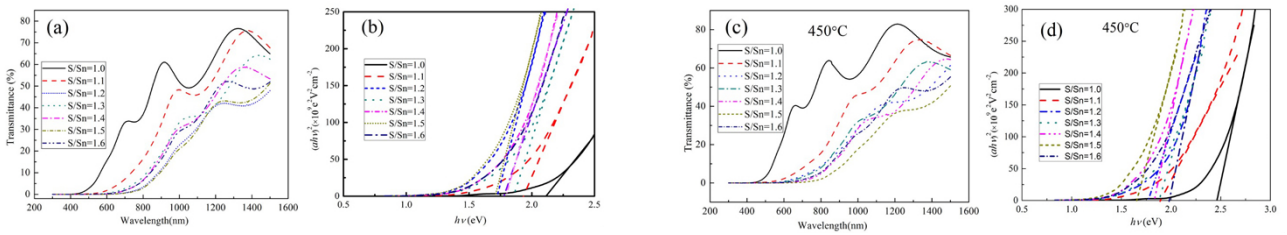

图 5　所制备各薄膜的(a) (c) 透过率图谱和(b) (d) 相应的($\alpha h\upsilon$) ^{2} -$h\upsilon$图(其中，(a) 、(b) 对应仅热解制备的薄膜，(c) 、(d) 对应经退火制备的薄膜)

Fig.5 (a) (c) Optical transmission spectra and (b) (d) ($\alpha h\upsilon$) ^{2} *versus* $h\upsilon$plots of the Sn-S films, where (a) and (b) are corresponding to the as-pyrolyzed films and (c) and (d) to the annealed films

表 2　所制备的各 Sn-S 薄膜的禁带宽度值

Table 2 Band gap values ofthe Sn-S films

前驱体溶液中 [S] / [Sn]	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
热解薄膜 E_g(eV)	2.10	1.93	1.72	1.85	1.79	1.71	1.78
退火薄膜 E_g(eV)	2.46	1.89	1.97	1.88	1.82	1.65	1.77

3　结论

本文针对前驱体中不同 S 含量对溶胶-凝胶旋涂法制备 Sn-S 薄膜进行了研究，主要考察了 S 含量对薄膜物相、形貌和带隙的影响。结果发现，当薄膜中 S 含量较低时，即 [S] / [Sn] 大约小于 1.03 时，其中易于形成 SnS_2 和 Sn_2S_3 的混合物相; 而当薄膜中 S 含量较高时，则薄膜中是 SnS_2 和 SnS 的混合物相。而且，对于 S 含量较高的薄膜，随晶化退火工艺的实施，薄膜中 SnS 相的含量增加，这也表明 SnS 相是高温稳定相。此外，薄膜的形貌以及禁带宽度均受到物相组成的直接影响。

参考文献:

[1] Burton L A, Colombara D, Abellon R D, et al. Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Single-Crystal SnS, Sn_2S_3, and SnS_2 [J], Chem. Mater. 2013, 25: 4908-4916.

[2] RamakrishnaK T, Reddy N K, Miles R W, et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline SnS films grown by thermal evaporation technique [J]. Energy Mater. Sol. Cells 2006, 90: 3041.

[3] Vidal J, Lany S, Avezac M, et al. Band-structure, optical properties, and defect physics of the photovoltaic semiconductor SnS [J]. Appl. Phys. Lett. 2012, 100: 032104.

[4] Ghosh B, Das M, Banerjee P, et al. Fabrication and optical properties of SnS thin films by SILAR method Appl [J]. Surf. Sci. 2008, 254: 6436-6440.

[5] Robles V, Trigo J F, GuillénCand H J. Structural, chemical and optical properties of tin sulfide thin films as controlled by the growth temperature during co-evaporation and subsequent annealing [J]. J. Mater. Sci. 2013, 48 3943-3949.

[6] Koteeswara R N, Hahn Y B. Temperature-dependent structural and optical properties of SnS films [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101 (9) : 093522-7.

[7] Pramanik P, Basu P K, Biswas S. Preparation and characterization of chemically deposited tin (II) sulphide then films [J]. Thin Solid Films, 1987, 150 (2-3) : 269-276.

[8] SinghJ P, Bedi R K. Tin selenide films grown by hot wall epitaxy [J]. Journal of Applied Physics, 1990, 68: 2776.

[9] Valiukonis G, Guseinova D A, Krivaite G, et al. Optical spectra and energy band structure of layer-type $A^{IV}B^{VI}$ compounds [J]. Phys. Status Solidi B. 1986, 135 (1) : 299-307.

[10] Jiang T, Ozin G A, Verma A, et al. Adsorption and sensing properties of microporous layered tin sulfide materials

[J]. J. Mater. Chem. 1998, 8(7): 1649-1656.

[11] Isik M, Gullu H H, Terlemezoglu M, et al. Investigation of band gap energy versus temperature for SnS_2 thin films grown by RF-magnetron sputtering [J]. Physica B. 2020, 591: 412264.

[12] Sun Y Y, Li G H, Xu J, et al. Impacts of graphene sheets on photoelectric and photocatalytic activities of SnS2 nanoparticles [J]. Mater. Chem. Phys. 2019, 229: 92-97.

[13] Messaoudi M, Aida M S, Attaf N, et al. Deposition of tin (II) sulfide thin films by ultrasonic spray pyrolysis: evidence of sulfur exodiffusion [J]. Mater. Sci. Semicond. Process. 2014, 17: 38-42.

[14] Deng L, Zhu Z, Liu L, et al. Synthesis of Ag_2O and Ag co-modified flower-like SnS_2 composites with enhanced photocatalytic activity under solar light irradiation [J]. Solid State Sci. 2017, 63: 76-83.

[15] Tao Y R, Wu X C, Wang W, et al. Flexible photodetector from ultraviolet to near infrared based on a SnS_2 nanosheet microsphere film [J]. J. Mater. Chem. C 2015, 3: 1347-1353.

[16] Zeng Y, Li W, Zhang H, et al. Application of flower-like SnS_2 nanoparticles for direct electrochemistry of hemoglobin and its electro catalysis [J]. Anal. Methods 2014, 6: 404-409.

[17] Su G, Hadjive V G, Loya P E, et al. Chemical vapour deposition of thin crystals of layered semiconductor SnS2 for fast photodetection application [J]. Nano Lett. 2015, 15: 506-513.

[18] Jiang T, Ozin G A, Verma A, et al. Adsorption and sensing properties of microporous layered tin sulfide materials [J]. J. Mater. Chem. 1998, 8: 1649.

[19] Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry [M]. Oxford: Clarendon Press, 1975.

[20] Saito W, Hayashi K, Nagai H, et al. Preparation and thermoelectric properties of mixed valence compound Sn_2S_3 [J]. Japanese Journal of Applied Physics. 2017, 56(6): 061201.

[21] Reddy T S, Kumar M C S. Effect of substrate temperature on the physical properties of co-evaporated Sn_2S_3 thin films [J]. Ceramics International. 2016, 42(10): 12262-12269.

[22] Sousa M G, Cunha A F, Fernandes P A. Annealing of RF-magnetron sputtered SnS_2 precursors as a new route for single phase SnS thin films [J]. Journal of Alloys and Compounds. 2014, 592: 80-85.

[23] Devika M, Koteeswara R N, Ramesh K, et al. Thickness effect on the physical properties of evaporated SnS films [J]. Electrochemical Society. 2007, 154(2): H67-H73.

[24] Louise S P, Ivan P P, Amanda M E H, et al. Atmospheric pressure chemical vapor deposition of tin sulfides (SnS, Sn_2S_3, and SnS_2) on Glass [J]. Chem. Mater. 1999, 11(7): 1792-1799.

[25] Güneri E, Göde F, Boyarbay B, et al. Structural and optical studies of chemically deposited Sn_2S_3 thin films [J]. Mater. Res. Bull. 2012, 47(11): 3738-3742.

[26] Salah H H, Bouzouita H, Rezig B. Preparation and characterization of tin sulphide thin films by a spray pyrolysis technique [J]. Thin Solid Films. 2005, 480-481: 439-442.

[27] 吴艳光,汪洋,唐丰等. 溶胶—凝胶法制备硫化亚锡薄膜及其光电性能 [J]. 武汉工程大学学报. 2015, 12(011): 1674-2869.

[28] Huang C C, Lin Y J, Chuang C Y, et al. Conduction-type control of SnS_x films prepared by the sol-gel method for different sulfur contents [J]. Journal of Alloys and Compounds. 2013, 553: 208-211.

[29] Zhai X N, Liu C Q, Wang N, et al. Dependence of the physical properties of Sn-S film prepared by sol-gel spin-coating method on annealing temperature [J]. Mater. Res. Express. 2019, 6: 126458.

[30] Wang N, Liu C Q, Wen B, et al. Enhanced optical and electrical properties of NiO thin films prepared by rapid radiation pyrolysis method based on the sol-gel technique [J]. Materials Letters. 2014, 122: 269-272.

[31] Liu Q, Liu S M, Wu A M, et al. SnS_2 and SnS / SnS_2 heterojunction nanosheets prepared by in-situ one-step sulfurization and visible light-assisted electrochemical water splitting properties [J]. Journal of Alloys and Compounds. 2020, 834: 155174.

[32] Saito W, Hayashi K, Nagai H, et al. Preparation and thermoelectric properties of mixed valence compound Sn_2S_3 [J]. Japanese Journal of Applied Physics. 2017, 56: 061201.

[33] Price L S, Parkin I P, Hardy A M E, et al. Atmospheric pressure chemical vapor deposition of tin sulfides (SnS, Sn_2S_3, and SnS_2) on Glass [J]. Chem. Mater. 1999, 11(7): 1792-1799.

[34] Piacente V, Foglia S, Scardala P. Sublimation study of the tin sulphides SnS_2, Sn_2S_3 and SnS [J]. Journal of Alloys and Compounds. 1991, 177: 17-30.