

电子束沉积技术制备SnSe薄膜的研究

施钧策, 张弛, 孙康迅, 邱美叶, 郑照轩, 孔惠颖, 周金辉, 李轩, 张林玉, 罗薇,
徐东昕, 曲轶, 乔忠良, 李林, 李再金*

海南师范大学物理与电子工程学院, 半导体激光海南省国际联合研究中心, 海南省院士团队创新中心,
海南省激光技术与光电功能材料重点实验室, 海南 海口

收稿日期: 2024年3月9日; 录用日期: 2024年4月5日; 发布日期: 2024年4月12日

摘要

硒化锡(SnSe)是一种典型的二维半导体材料, 由于其优异的电学和光学性能, 在新型光电子学领域引起了广泛的关注。本文采用电子束沉积技术在钠钙玻璃衬底上成功地制备出SnSe薄膜, 并利用表征设备进行相关测试研究。通过温度处理, 研究不同温度(25°C、100°C、150°C、200°C、250°C)对所得薄膜物相与组分、表面形貌、透过率及吸收率等性能的影响。研究表明, 随着温度的升高, SnSe对应的峰强度降低, 同时出现了SnSe₂和SnO₂的峰。此外, 在200°C时SnO的初始形成并逐渐转化为SnO₂, SnO峰的强度在250°C时彻底消失。SnSe薄膜的吸收率随温度的升高而降低, 在可见光范围内薄膜吸收率最大可达1.4%, 在900~1400 nm波段范围内五组薄膜样品的吸收率均在1.2%以下。薄膜的透过率则随着温度的升高而增大, 且在近红外区域具有较高的透过率, 所有样品在可见光波段内透过率均保持在25%以下。

关键词

SnSe薄膜, 电子束沉积技术, 光学性能

Research on SnSe Thin Films Prepared by Electron Beam Deposition Technique

Junce Shi, Chi Zhang, Kangxun Sun, Meiye Qiu, Zhaoxuan Zheng, Huiying Kong, Jinhui Zhou,
Xuan Li, Linyu Zhang, Wei Luo, Dongxin Xu, Yi Qu, Zhongliang Qiao, Lin Li, Zaijin Li*

Key Laboratory of Laser Technology and Optoelectronic Functional Materials of Hainan Province, Academician Team Innovation Center of Hainan Province, Hainan International Joint Research Center for Semiconductor Lasers, College of Physics and Electronic Engineering, Hainan Normal University, Haikou Hainan

Received: Mar. 9th, 2024; accepted: Apr. 5th, 2024; published: Apr. 12th, 2024

*通讯作者。

文章引用: 施钧策, 张弛, 孙康迅, 邱美叶, 郑照轩, 孔惠颖, 周金辉, 李轩, 张林玉, 罗薇, 徐东昕, 曲轶, 乔忠良, 李林, 李再金. 电子束沉积技术制备 SnSe 薄膜的研究[J]. 材料化学前沿, 2024, 12(2): 71-79.

DOI: 10.12677/amc.2024.122010

Abstract

Tin selenide (SnSe) is a typical two-dimensional semiconductor material, which has attracted extensive attention in the field of new optoelectronics due to its excellent electrical and optical properties. In this paper, SnSe thin films were successfully prepared on soda-lime glass substrates by electron beam deposition technology, and related tests were carried out using characterization equipment. The effects of different temperatures (25°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C) on the phase and composition, surface morphology, transmittance and absorption rate of the obtained films were studied by temperature treatment. The results show that the peak intensity of SnSe decreases with the increase of temperature, and the peaks of SnSe₂ and SnO₂ appear at the same time. In addition, SnO was initially formed and gradually transformed into SnO₂ at 200°C, and the intensity of the SnO peak completely disappeared at 250°C. The absorptivity of SnSe thin films decreases with the increase of temperature, and the maximum absorptivity of 1.4% is obtained in the visible light range. The absorptivity of the five groups of thin film samples is below 1.2% in the range of 900~1400 nm. The transmittance of the film increases with the increase of temperature, and has a high transmittance in the near-infrared region. The transmittance of all samples in the visible light band remains below 25%.

Keywords

SnSe Thin Films, Electron Beam Deposition, Optical Property

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

热电转换技术是一种利用半导体材料将热能直接转换成电能的技术, 因其系统体积小、无污染、无噪声、零排放且适用温度范围广等特点备受研究人员的青睐。运用该技术可实现自然界温差和工业废热转换为生活用电, 清洁无污染, 具有良好的社会效益。热电材料性能的好坏一般通过热电优值(ZT)来判断, 性能卓越的热电材料往往具有较高的 ZT 值, ZT 的定义式为:

$$ZT = S^2\sigma T/\kappa \quad (1)$$

其式中, S 、 σ 、 κ 、 T 分别为塞贝克系数(Seebeck)、电导率、热导率和绝对温度。 $S^2\sigma$ 为功率因子(PF)。由此可见, 好的热电材料应该具有优良的热电材料需要具有的高 Seebeck 系数以产生大的电势差, 高的电导率 σ 以减少 Joule 热损失, 同时还需要低的热导率 κ 以防止热量散失, 这样才能拥有高的 ZT 值。而 ZT 越大, 其热电转化效率也就越大。

目前, 人们已经通过研究发现了许多有较高应用价值的热电材料。例如在中温区有广泛应用的 PbTe (ZT = 1.5) [1], 已经商用的 Bi-Te 系热电材料(ZT = 1.4) [2], 具有本征低热导的热电材料 Cu₂Se (ZT = 1.6) [3]等, 但是从资源储量、环境兼容性和 ZT 值的大小等各方面考虑, 上述材料均不具有最优特性。所以急需一种同时具备优异性能、环境友好和储量丰富的热电材料才符合当今社会的生产应用。在 2014 年, 美国西北大学和密歇根大学组成研究团队[4]运用布里支曼法制备了性能较好的单晶硒化锡(SnSe), 并发现了单晶 SnSe 有着良好的光电、热电性能, 经实验测得 SnSe 的 ZT 值在 923 K 的温度下可以达到 2.6,

这一性能的重大发现使得研究人员把探索的目光转向了 SnSe 材料。SnSe 是 IV-VI 族窄带隙半导体的一员[5]，因其优异的光电性能、无毒性、廉价的原材料和相对丰富的优势成为热电转换领域的研究热点。又因其具有正交晶系晶体结构[6]，因此在太阳能电池领域有很大的应用前景。此外，SnSe 也是一种 p 型半导体，带隙适中(1.0~2.0 eV)且高的吸收系数(10^5 cm^{-1})也保证了对太阳辐射的几乎完全吸收[7]，适用于光伏领域。在 Sn-Se 体系(Se、Sn、SnSe 和 SnSe₂)中存在四种固相，使 SnSe 化合物生长过程中的相组成更容易控制[8]。而硒化锡通常情况下以两种相的形式存在，即 SnSe 和 SnSe₂。但也有一些研究人员在实验中观察到了第三种相，即 Sn₂Se₃ [9]，经过实验测试得出 Sn₂Se₃ 这种相为 SnSe 和 SnSe₂ 的叠加。

近几年，由于 SnSe 单晶的力学性能较差，晶体生长条件严格，生产成本也较高，而多晶 SnSe 的制备无法控制其形貌，且 ZT 值又比单晶 SnSe 小的多，难以在多晶 SnSe 中实现优异的热电性能。因此研究人员渐渐地把目光放到了薄膜 SnSe 上。SnSe 薄膜在太阳能电池[10]、光电化学电池[11]、柔性器件[12]、相变存储器[13]等领域均表现出了广泛的应用性，如 Farid 等人[14]采用电沉积方法沉积纳米结构的 SnSe 薄膜，研究了铅(Pb)和锌(Zn)对电学和光伏性能的影响，在掺铅、掺锌和不掺杂的三种情况下分别取得 0.23%、0.42%和 0.06%的效率。结果表明，使 Zn 掺杂 SnSe 薄膜制备的太阳能电池器件由于具有更高的载流子浓度而表现出更高的效率；Behnaz 等人[15]通过采用电化学沉积法生长 SnSe 纳米颗粒薄膜，用于吸收太阳光，用作太阳能电池中的吸收层。通过调节 In 离子浓度增加了 SnSe 薄膜太阳能电池的载流子浓度和效率，获得 0.36%的最高光电转换效率；Faheem K. Butt [16]等人采用化学气相沉积法(CVD)制备了高质量的多晶 SnSe 纳米线，纳米线长度是大约几十微米，其平均直径为 30~40 nm。测试其光电性能，与不加光状态相比在光照下纳米线的光电流高出了 4 倍。进一步展示 SnSe 纳米线在光伏和光学器件方面的潜力。

薄膜的性能受制备方法的影响。目前已采用多种沉积技术制备了 SnSe 薄膜，主要包括化学气相沉积(CVD) [17]和物理气相沉积(PVD)两大类方法。CVD 法主要包括电沉积[18]、喷雾热解[19]、原子层沉积(ALD) [20]及化学浴沉积[21]等，PVD 法包括磁控溅射法[22]、梯度气相沉积[23]、脉冲激光沉积技术(PLD) [24]、分子束外延(MBE) [25]和热蒸发法[26]等，根据不同的沉积技术所制备出的薄膜表现出特性不同。利用磁控溅射制备 SnSe 薄膜的方法具有镀膜沉积速度和厚度容易控制；材料选择范围广等优点，但其缺点也非常明显，例如镀膜设备复杂、成本高、靶材的利用率低等。而化学气相沉积法虽然有纯度易控制、生产成本低，且工艺灵活等优点，但又因其生产设备复杂，而且常用的反应原料对设备有一定的腐蚀性，反应后的余气有易燃烧、爆炸或有毒等风险不适用于 SnSe 薄膜的制备。热蒸发法具有操作相对容易，成膜速率快、制得薄膜质量好、纯度高，而且低污染、低能耗等优点，并且通过电子束沉积可以提高薄膜的致密性。因此通过对比多种薄膜制备技术的优缺点，本文采用电子束沉积技术在钠钙玻璃衬底上制备 SnSe 薄膜，研究了不同温度对薄膜组成成分、形貌和光学性能的影响。

2. 实验部分

SnSe 薄膜的制备

本实验使用的镀膜设备是成都兴南科技有限责任公司生产的 ZZS720 型箱式真空镀膜机，如图 1 所示。该设备由真空系统、电子枪系统、离子源系统、薄膜厚度监控系统四大部分组成。相较于传统的热蒸发技术，通过引入离子源系统。在制备 SnSe 薄膜时，通过离子源辅助沉积，可以增加膜料蒸汽分子的动能，提高薄膜的致密性，从而改善了膜层的附着力。

首先将尺寸为 25 mm × 25 mm × 2 mm 的钠钙玻璃、铜坩锅衬套分别在去离子水、丙酮和无水乙醇中超声清洗 20 min，除去表面的天然氧化物和污染物，清洗操作反复 3 次再用氮气吹干表面。利用 ZZS720 型真空镀膜机在干净的钠钙玻璃衬底上沉积硒化锡薄膜。在相同沉积条件下，真空镀膜主要的工艺参数表 1 所示，制备出五组样品，其中一组样品置于室温 25℃中，将另外四组样品分别置于 100℃、150℃、

200℃、250℃的不同温度下，保温时间为1小时。对25℃、100℃、150℃、200℃、250℃温度处理的样品分别命名为S1、S2、S3、S4和S5。



Figure 1. ZZS720 vacuum coating machine diagram
图 1. ZZS720 型真空镀膜机图

Table 1. Main process parameters of vacuum coating

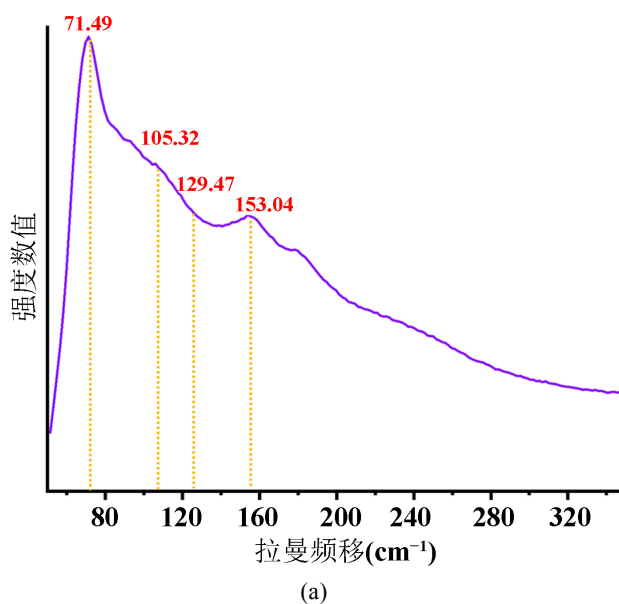
表 1. 真空镀膜主要的工艺参数

真空度	沉积速率	电子束功率	烘烤温度	膜厚
2×10^{-3} Pa	8Å/s	1%~2%	150℃	1 μm

3. 结果与分析

3.1. 物相分析

为了探究不同温度下，SnSe 薄膜不同组分的变化，对其进行了 Raman 光谱分析(50~350 cm^{-1} 范围内)。



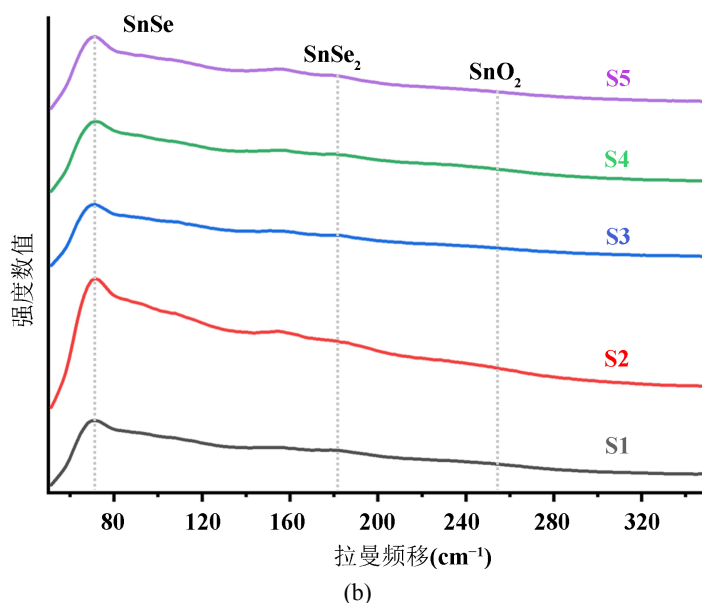
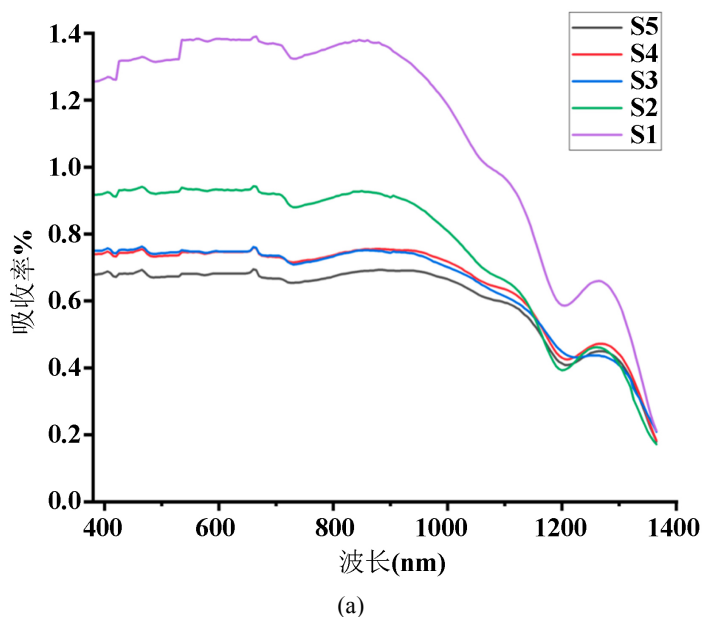


Figure 2. Raman spectra of the films at 25°C (a) and comparison of Raman spectra at different temperatures (b)

图 2. 在 25°C 下薄膜的拉曼光谱图(a)和不同温度下拉曼光谱对比图(b)

在室温条件下,如图 2(a)所示薄膜在 71.49 cm^{-1} 、 105.32 cm^{-1} 、 129.47 cm^{-1} 和 153.04 cm^{-1} 处出现特征峰,分别对应于 SnSe 的 A_g^1 、 B_g^3 、 A_g^2 和 A_g^3 模式[27],以及一个非常微弱的峰,对应于 SnSe₂ (116.92 cm^{-1} 和 185.44 cm^{-1}) [28] [29]。空气中暴露的 Sn²⁺ 导致表面氧化,并且拉曼光谱显示出这些化合物的存在,因此在常温条件下的样品(S1)中可以推断这些化合物的微量存在。随着温度的升高,如图 2(b)所示。薄膜中 SnSe 对应的峰强度降低,同时拉曼光谱中出现了 SnSe₂ 和 SnO₂。与 SnSe₂ 和 SnO₂ 相关的峰变得更加尖锐。最初的 SnSe₂ 和 SnO₂ (无序)非晶相逐渐转变为结晶相。

3.2. 光学特性分析



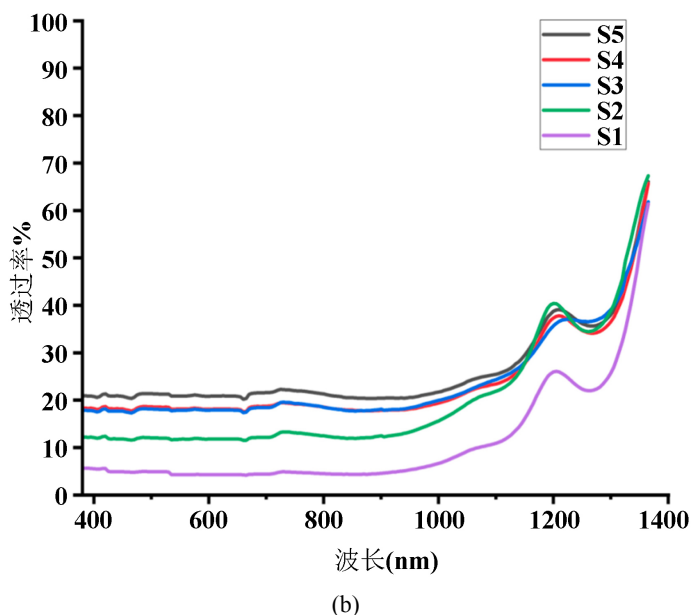


Figure 3. Absorption spectra (a) and transmission spectra; (b) of SnSe thin films treated at different temperatures

图 3. 不同温度处理后的 SnSe 薄膜吸收光谱图(a)和透射光谱图(b)

图 3(a)为不同温度对 SnSe 薄膜吸收率随波长范围 380~1400 nm 的变化曲线。通过曲线规律中可以得到，薄膜的吸收率随着波长的增加而减小，升高温度后薄膜的吸收边向短波长方向移动。随着温度的升高，薄膜的结晶度提高，导致晶界减少晶粒长大，从而使薄膜的吸收率降低。从图 3(a)中可以看出，温度在 25℃时，SnSe 薄膜在 380~900 nm 波段范围内具有较高的吸收率，最高可达 1.4%左右，在 900~1400 nm 波段范围内 SnSe 薄膜也有较大的吸收率。SnSe 薄膜适用于太阳能电池、锂离子电池和光伏等领域。通过高温处理的 SnSe 薄膜，随着温度的升高，SnSe 薄膜在 380~1400 nm 波段范围内吸收率逐渐降低，应用效果会越来越不好，为了达到理想的应用效果，防止 SnSe 薄膜特性变差，需要在 SnSe 薄膜表面加镀钝化薄膜。

不同温度处理前后 SnSe 薄膜的透过率如图 3(b)所示。从图 3(b)中可以看出，薄膜的透过率随着温度的升高而增大，且薄膜在近红外区域透过率更高，最高可达 70%左右。所有样品在 380~1000 nm 波段范围内的透过率均在 25%以下。通过高温处理的 SnSe 薄膜，随着温度的升高，SnSe 薄膜中出现了 SnO、SnO₂ 等物质，SnO 与 SnO₂ 的降低了 SnSe 薄膜的吸收率，因此正是由于产生了这些物质，才致使 SnSe 薄膜在近红外区有较低的吸收率，进而出现较高的透过率。因此可知，SnSe 薄膜的吸光率和透过率与温度升高后薄膜晶体结构的变化有关。

3.3. 微观形貌分析

形貌在决定物理性质方面起着至关重要的作用。因此，采用扫描电子显微镜(SEM)研究了 SnSe 薄膜表面形貌。样品的 SEM 照片如图 4 所示，从图 4(a)中可以看出，在放大倍数为 5 万倍的情况下，常温下生长的 SnSe 薄膜表面为沿着衬底水平方向逐渐铺展的小圆形晶粒，表面均匀、平整且颗粒大小均匀一致，颗粒间致密排布，形成连续膜层。SnSe 薄膜呈现的这种形貌，有利于载流子在薄膜中的扩散与运输，提高膜层的热电优值。当薄膜样品两端温度不同时，就会产生热电动势。

从图 4(c)中可以看到层表面出现了轻微的波浪状起伏，并呈现出了一定的凹凸变化，但总体上薄膜

还较为平整。沉积的 SnSe 晶粒间排列比较整齐，晶粒呈现球状，直径约为 10~30 nm，颗粒间紧密整齐排列，形成较为密致的膜层。

从图 4(e)中可以看出薄膜中颗粒的直径分布范围不断扩展，小直径颗粒和大直径颗粒相互交错致密分布。小颗粒密集填充在大颗粒间，彼此紧密均匀排列，薄膜致密度有所增加。其原因是高温 250℃下，薄膜中有 SnO 和 SnO₂生成，提高了薄膜的致密度。

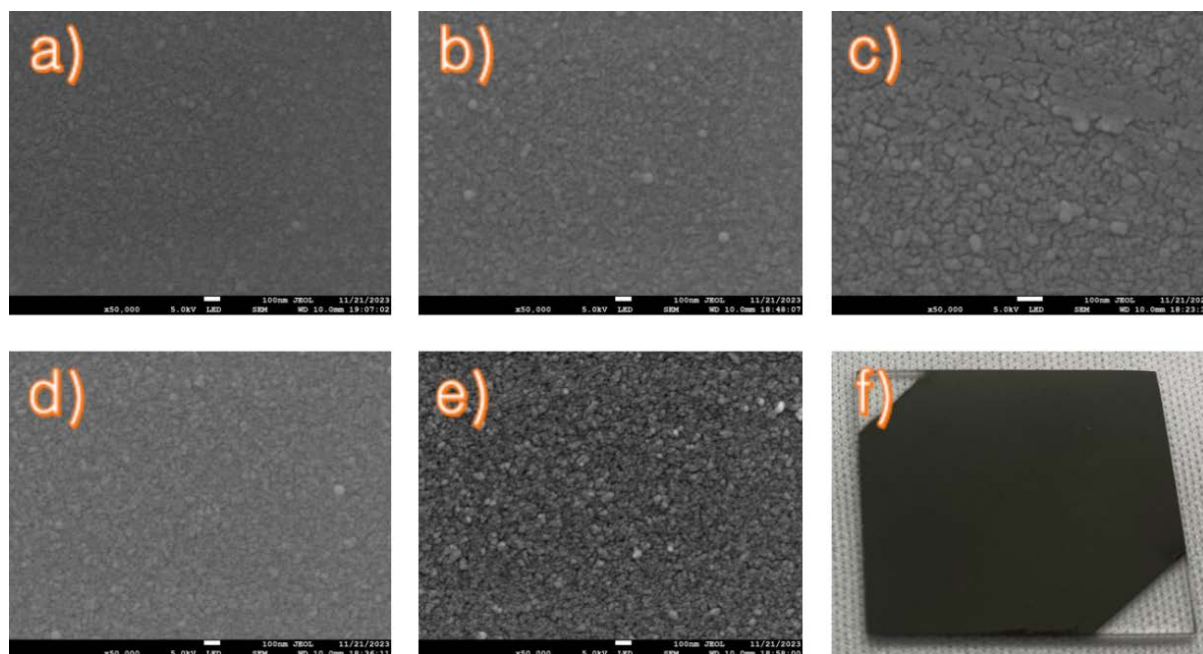


Figure 4. SEM images of SnSe (a) at 25°C (S1); (b) at 100°C (S2); (c) at 150°C (S3); (d) at 200°C (S4); (e) at 250°C (S5); (f) SnSe thin films deposited on soda-lime glass

图 4. SnSe (a) 25°C (S1); (b) 100°C (S2); (c) 150°C (S3); (d) 200°C (S4); (e) 250°C (S5)的 SEM 图像; (f) 在钠钙玻璃上沉积的 SnSe 薄膜实物图

4. 结论

本文采用电子束沉积技术在钠钙玻璃衬底上成功沉积了 1 μm 厚的 SnSe 薄膜。为了解薄膜在热电、光伏、气敏等方面可能的应用，对制备出的薄膜进行了高温研究，并探究了不同温度(25°C、100°C、150°C、200°C、250°C)下对 SnSe 薄膜的结构、光学性能和表面形貌的影响。研究表明，在 25°C 时，SnSe 薄膜在 380~1400 nm 波段范围内具有较高的吸收率。通过高温处理的 SnSe 薄膜，随着温度的升高，SnSe 薄膜在 380~1400 nm 波段范围内吸收率逐渐降低，为了防止 SnSe 薄膜特性变差，能广泛地在光伏领域应用，需要在 SnSe 薄膜表面镀钝化薄膜，加固 SnSe 薄膜稳定特性。随着温度的升高，薄膜平均晶粒尺寸减小。因为产生了 SnO 和 SnO₂ 等，所以薄膜的吸收率随着温度的增加而减小，透过率随温度的升高而升高。薄膜表面的致密度也随之而增加，形成了由纳米圆形组成的晶粒形貌。综上所述，结果表明 SnSe 薄膜在光伏等领域确实具有广泛的应用前景。

基金项目

项目资助信息：海南师范大学大学生创新创业开放基金(榕树基金)项目(RSXH20231165811X、RSYH20231165806X、RSYH20231165825X、RSXH20231165803X、RSYH20231165824X、RSYH20231165833X)、海南省自然科学基金高层次人才项目(622RC671)、海南师范大学研究生创新科研项目(hsyx22022-81)，国家自

然科学基金项目(62174046、62064004、61964007、61864002)。

参考文献

- [1] Heremans, J.P., Jovovic, V., Toberer, E.S., *et al.* (2008) Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States. *Science*, **321**, 554-557. <https://doi.org/10.1126/science.1159725>
- [2] Poudel, B., Hao, Q., Ma, Y., *et al.* (2008) High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys. *Science*, **320**, 634-638. <https://doi.org/10.1126/science.1156446>
- [3] Liu, H., Shi, X., Xu, F., *et al.* (2012) Copper Ion Liquid-Like Thermoelectrics. *Nature Materials*, **11**, 422-425. <https://doi.org/10.1038/nmat3273>
- [4] Zhao, L.D., Lo, S.H., Zhang, Y., *et al.* (2014) Ultralow Thermal Conductivity and High Thermoelectric Figure of Merit in SnSe Crystals. *Nature*, **508**, 373-377. <https://doi.org/10.1038/nature13184>
- [5] Bicer, M. and Şişman, İ. (2011) Electrodeposition and Growth Mechanism of SnSe Thin Films. *Applied Surface Science*, **257**, 2944-2949. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.096>
- [6] Mendis, B.G., Ramasse, Q.M., Shalvey, T.P., *et al.* (2019) Optical Properties and Dielectric Functions of Grain Boundaries and Interfaces in CdTe Thin-Film Solar Cells. *ACS Applied Energy Materials*, **2**, 1419-1427. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01995>
- [7] Minnam Reddy, V.R., Gedi, S., Pejjai, B., *et al.* (2016) Perspectives on SnSe-Based Thin Film Solar Cells: A Comprehensive Review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **27**, 5491-5508. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4563-9>
- [8] Bletskan, D.I. (2005) Phase Equilibrium in Binary Systems AIVBVI. *Journal of Ovonic Research*, **1**, 47-52.
- [9] Xing, G., Li, Y., Fan, X., *et al.* (2017) Sn₂Se₃: A Conducting Crystalline Mixed Valent Phase Change Memory Compound. *Journal of Applied Physics*, **121**, Article ID: 225106. <https://doi.org/10.1063/1.4985247>
- [10] Barrios-Salgado, E., Rodríguez-Guadarrama, L.A., Ramón García, M.L., *et al.* (2017) Thin Film Solar Cells of Cubic Structured SnS-SnSe. *Physica Status Solidi (A)*, **214**, Article ID: 1700036. <https://doi.org/10.1002/pssa.201700036>
- [11] Xue, M.Z., Yao, J., Cheng, S.C., *et al.* (2005) Lithium Electrochemistry of a Novel SnSe Thin-Film Anode. *Journal of the Electrochemical Society*, **153**, A270. <https://doi.org/10.1149/1.2139871>
- [12] Rongione, N.A., Li, M., Wu, H., *et al.* (2019) High-Performance Solution-Processable Flexible SnSe Nanosheet Films for Lower Grade Waste Heat Recovery. *Advanced Electronic Materials*, **5**, Article ID: 1800774. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800774>
- [13] Zhou, J., Zhang, S. and Li, J. (2020) Normal-to-Topological Insulator Martensitic Phase Transition in Group-IV Monochalcogenides Driven by Light. *NPG Asia Materials*, **12**, Article No. 2. <https://doi.org/10.1038/s41427-019-0188-9>
- [14] Jamali-Sheini, F., Cheraghizade, M. and Yousefi, R. (2018) Electrochemically Synthesis and Optoelectronic Properties of Pb- and Zn-Doped Nanostructured SnSe Films. *Applied Surface Science*, **443**, 345-353. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.011>
- [15] Jalalian-Larki, B., Jamali-Sheini, F. and Yousefi, R. (2020) Electrodeposition of In-Doped SnSe Nanoparticles Films: Correlation of Physical Characteristics with Solar Cell Performance. *Solid State Sciences*, **108**, Article ID: 106388. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106388>
- [16] Butt, F.K., Mirza, M., Cao, C., *et al.* (2014) Synthesis of Mid-Infrared SnSe Nanowires and Their Optoelectronic Properties. *CrystEngComm*, **16**, 3470-3473. <https://doi.org/10.1039/c4ce00267a>
- [17] Cao, J., Wang, Z., Zhan, X., *et al.* (2014) Vertical SnSe Nanorod Arrays: From Controlled Synthesis and Growth Mechanism to Thermistor and Photoresistor. *Nanotechnology*, **25**, Article ID: 105705. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/10/105705>
- [18] Mandal, P., Ghorui, U.K., Mondal, A., *et al.* (2022) Photoelectrochemical Performance of Tin Selenide (SnSe) Thin Films Prepared by Two Different Techniques. *Electronic Materials Letters*, **18**, 381-390. <https://doi.org/10.1007/s13391-022-00349-5>
- [19] Martínez-Escobar, D., Ramachandran, M., Sánchez-Juárez, A., *et al.* (2013) Optical and Electrical Properties of SnSe₂ and SnSe Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis. *Thin Solid Films*, **535**, 390-393. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.12.081>
- [20] Drozd, V.E., Nikiforova, I.O., Bogevolnov, V.B., *et al.* (2009) ALD Synthesis of SnSe Layers and Nanostructures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **42**, Article ID: 125306. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/12/125306>
- [21] Shikha, D., Mehta, V., Sharma, J., *et al.* (2018) Electrical Characterization of Nanocrystalline SnSe and ZnSe Thin Films: Effect of Annealing. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, 13614-13619.

<https://doi.org/10.1007/s10854-018-9489-y>

- [22] Hao, L., Du, Y., Wang, Z., *et al.* (2020) Wafer-Size Growth of 2D Layered SnSe Films for UV-Visible-NIR Photodetector Arrays with High Responsivity. *Nanoscale*, **12**, 7358-7365. <https://doi.org/10.1039/D0NR00319K>
- [23] Liu, J., Zhou, Y., Liang, Y., *et al.* (2018) Large Scale SnSe Pyramid Structure Grown by Gradient Vapor Deposition Method. *CrystEngComm*, **20**, 1037-1041. <https://doi.org/10.1039/C7CE02065A>
- [24] Inoue, T., Hiramatsu, H., Hosono, H., *et al.* (2015) Heteroepitaxial Growth of SnSe Films by Pulsed Laser Deposition Using Se-Rich Targets. *Journal of Applied Physics*, **118**, Article ID: 205302. <https://doi.org/10.1063/1.4936202>
- [25] Wang, Z., Wang, J., Zang, Y., *et al.* (2015) Molecular Beam Epitaxy-Grown SnSe in the Rock-Salt Structure: An Artificial Topological Crystalline Insulator Material. *Advanced Materials*, **27**, 4150-4154. <https://doi.org/10.1002/adma.201501676>
- [26] Kumar, N., Sharma, V., Parihar, U., *et al.* (2011) Structure, Optical and Electrical Characterization of Tin Selenide Thin Films Deposited at Room Temperature Using Thermal Evaporation Method.
- [27] Liu, F., Parajuli, P., Rao, R., *et al.* (2018) Phonon Anharmonicity in Single-Crystalline SnSe. *Physical Review B*, **98**, Article ID: 224309. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.224309>
- [28] Gonzalez, J.M. and Oleynik, I.I. (2016) Layer-Dependent Properties of SnS₂ and SnSe₂ Two-Dimensional Materials. *Physical Review B*, **94**, Article ID: 125443. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.125443>
- [29] Pawbake, A.S., Date, A., Jadkar, S.R., *et al.* (2016) Temperature Dependent Raman Spectroscopy and Sensing Behavior of Few Layer SnSe₂ Nanosheets. *ChemistrySelect*, **1**, 5380-5387. <https://doi.org/10.1002/slct.201601347>