

## APLICAȚIILE SELENIURII DE STANIU

Ecaterina CRISTEA<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Universitatea Tehnică a Moldovei, Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Laboratorul de spectroscopie optică și comunicații optice, doctorandă an. 1, Chișinău, Republica Moldova

<sup>2</sup>Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea Electronică și Telecomunicații, Departamentul Telecomunicații și Sisteme Electronice, lect. univ., Chișinău, Republica Moldova

\*Autorul corespondent: Ecaterina Cristea, [ecaterina.cristea@src.utm.md](mailto:ecaterina.cristea@src.utm.md)

**Rezumat.** *Semiconductorul seleniura de staniu (SnSe) este un subiect de interes în domeniul termoelectricității, deoarece ZT (cifra de merit) a acestuia este de 2.6 la 923 K în monocristalele de SnSe de-a lungul axei b. SnSe a fost studiat pe larg în fotovoltaică datorită avantajelor sale extraordinare, inclusiv proprietățile optoelectronice, lipsa de toxicitate, costul redus al materiilor prime. În plus, proprietățile termoelectrice și optoelectronice ale SnSe pot fi controlate prin transformare structurală și dopaj adecvat. Această lucrare oferă o studiu de sinteză asupra domeniului posibilelor aplicații ale SnSe, de la evoluția lor până în prezent. Sunt discutate, de asemenea, aplicațiile SnSe în câmpuri fotovoltaice, baterii litiu-ion și alte domenii.*

**Cuvinte-cheie:** *SnSe, seleniura de staniu, termoelectricitate, celule solare, izolator topologic.*

### Introducere

Compușii binari de calcogenură pe bază de staniu Sn-X (X = S, Se, Te) au fost studiați pentru aplicarea lor potențială în sisteme electronice, optice, optoelectronice și flexibile de generație următoare. De exemplu, sulfura de staniu (SnS) și telurura de staniu (SnTe) sunt promițătoare pentru aplicații în celule solare [1,2]. Printre materialele din familia Sn-X, astfel de materiale sunt SnS și SnSe constând din elemente netoxice și ieftine răspândite în natură, ceea ce le crește semnificativ valoarea în sistemele staționare electronice și fotonice [3].

Compușii Sn-X sunt materiale tipice stratificate și de obicei cristalizează în trei faze: hexagonale, monoclinice și ortorombice; fazele hexagonale și monoclinice sunt notate cu formula chimică SnX<sub>2</sub>, iar fazele ortorombice sunt notate cu SnX. În comparație cu SnX<sub>2</sub>, materialele SnX sunt mai puțin studiate, deși au fost propuse și ca materiale candidate pentru aplicații fotovoltaice și optoelectronice cu structură adecvată a benzii de energie și proprietăți electronice excelente [1,4]. Nu a existat niciun entuziasm pentru cercetarea SnX până când nu s-a descoperit că SnSe este un material termoelectric (TE) excelent cu o cifră de merit adimensională de 2.6 de-a lungul unei orientări cristalice particulare (axa b) [5].

Structura ortorombică stratificată a SnSe poate fi privită ca o structură distorsionată de tip NaCl. Această structură duce la cuplare anarmonică și anizotropă. Conductivitatea termică ultramică a SnSe ortorombică se datorează naturii unice de legătură a cristalului [5]. SnSe cu o structură cubică mare, care este considerată la fel de stabilă ca SnSe ortorombică, a fost de asemenea găsit recent în materialele nanocristaline [6] și în filmele subțiri [7]. În plus, filmele subțiri de sulfură de staniu cubic și seleniură de staniu cubică raportate în 2016 sunt promițătoare și pentru aplicațiile fotovoltaice și termoelectrice [8].

### Aplicații și perspective

#### Aplicații fotovoltaice

Datorită proprietăților sale optoelectronice, SnSe are un potențial bun de utilizare în celulele solare. Tensiunea în circuit deschis, curentul de scurtcircuit, ciclul de funcționare și eficiența conversiei de putere sunt principalii parametri pentru evaluarea performanței celulei solare. Filmele subțiri ortorombice de SnSe depuse pe un monocristal de n-Si au prezentat proprietăți optoelectronice înalte. Când celula solară a fost conectată la o rezistență la încărcare

sub iluminarea unei lămpi de halogen cu o densitate de excitație de  $50 \text{ mW/cm}^2$  la temperatura camerei, s-au obținut parametrii următori: tensiunea fără sarcină - 425 mV, densitatea de curent la scurtcircuit -  $17,23 \text{ mA/cm}^2$  și eficiența conversiei energiei a fost estimată a fi de 6,44% [9].

SnSe cubic este considerat ca un nou strat de absorbție promițător în celulele solare datorită decalajului optim de bandă optică. Densitatea curentului generat de lumină într-o peliculă subțire de SnSe cubică de 200 nm grosime într-o celulă solară este de  $23 \text{ mA/cm}^2$  (maxim până la  $29 \text{ mA/cm}^2$ ) [4]. Pachetele Cubic-SnS/Cubic-SnSe sunt promițătoare pentru aplicațiile fotovoltaice datorită benzii interzise optice mai adecvate și de asemenea au o conductivitate electrică mai înaltă decât filmele subțiri de SnSe cubic [8].

Comparativ cu alte straturi de absorbție convenționale, inclusiv  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  (CIGSe),  $\text{CuInSe}_2$  (CISE) și  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe), eficiența celulelor solare SnSe este mult mai mică. Mai mult, există dificultăți care limitează performanța celulelor solare bazate pe SnSe, inclusiv defecte din volum și formarea de fază secundară în SnSe, alinierea benzii și densitatea stărilor de defecte la interfața stratului SnSe/n-strat buffer și natura contactului din spate.

Eficiența conversiei unei celule solare este influențată de diverși parametri, cum ar fi condițiile de creștere, calitatea cristalelor, natura joncțiunii p - n și concentrația purtătorului. Eficiența slabă a celulei SnSe poate fi rezultatul unui absorbant SnSe de calitate slabă. O fază curată, cristale bune și mărimea mare a granulelor sunt esențiale pentru un absorbant excelent în celule solare [4]. Este de așteptat că cercetările suplimentare privind SnSe vor îmbunătăți performanța optoelectronică a materialului SnSe.

### **Baterii de Sodiu- și Litiu-Ion**

Recent, a apărut interesul pentru baterii în legătură cu cererea tot mai mare de stocare a energiei la scară largă. Bateriile de Sodiu-Ion și Litiu-Ion se caracterizează prin densitate mare de energie și rezistență la cicluri de încărcare-descărcare. S-a raportat că SnSe are performanțe bune în fabricarea electrozilor anodici în diferite forme.

Xue și colab. în 2006 au raportat pentru prima dată utilizarea filmelor subțiri de SnSe ca electrod anodic în bateriile litiu-ion [10]. Filmele au fost preparate prin depunere laser pulsată. Au fost raportate o capacitate de descărcare inițială de  $681 \text{ mA h g}^{-1}$  și o capacitate reversibilă de descărcare de  $583 \text{ mA h g}^{-1}$ . Caracteristicile nanocristalelor și nanoplăcilor de SnSe pentru bateriile de Na- și Li-ion au fost studiate pe parcursul următorilor opt ani [11].

În 2014, Wang și colab. au pregătit un electrod tridimensional aplicând vopsea pe bază de nanocristale SnSe pe o țesătură de carbon conductivă flexibilă tridimensională [12]. Electrozii au arătat o capacitate reversibilă semnificativă crescută de  $676 \text{ mA h g}^{-1}$  după 80 de cicluri de descărcare-încărcare la o densitate de curent de  $200 \text{ mA g}^{-1}$ . Eficiența inițială de Coulomb 90% a fost cea mai mare înregistrată vreodată. Caracteristicile electrochimice ale compozitelor SnSe/C din bateriile Na-ion și Li-ion au fost ulterior studiate în continuare de diverși cercetători, iar rezultatele au fost satisfăcătoare [13].

În 2016 s-a raportat că noile materiale pe bază de SnSe, cum ar fi SnSe/nanotuburi de carbon multistrat, compozitul cu nanorozi de seleniura de staniu învelit cu oxid de grafen ( $\text{GO@SnSe}$ ) și nanoparticule de SnSe încapsulate într-o matrice de nanofibre de carbon ( $\text{SnSe@CNF}$ ), au prezentat cele mai bune caracteristici electrochimice de performanță în bateriile litiu-ion. Bateriile cu electrozi anodici  $\text{GO@SnSe}$  și  $\text{SnSe@CNF}$  s-au remarcat respectiv. Primul a arătat cea mai mare capacitate de descărcare raportată vreodată la diferite densități de curent, iar o capacitate reversibilă de  $764 \text{ mA h g}^{-1}$  a fost obținută după 100 de cicluri la o densitate de curent de  $100 \text{ mA g}^{-1}$ . Ultima baterie a prezentat a doua cea mai mare capacitate de descărcare și a avut cele mai bune caracteristici [14].

### **Supercondensatoare**

Un tip de supercondensatori flexibili complet solizi poate fi obținut din SnSe depus pe plăci de polietilen tereftalat acoperite cu Au folosite ca electrod [12]. Un electrolit polimer-gel [alcool

polivinilic / KOH] a fost utilizat atât ca electrod ionic, cât și ca separator. Curbele CV și curbele de încărcare-descărcare galvanostatice evaluate în experiment au demonstrat o capacitate reversibilă mare (capacitatea reversibilă practic nu scade nici după 2200 de cicluri) și, respectiv, o capacitate electrică ridicată.

### **Dispozitive de memorie cu schimbare de fază**

Memoria cu schimbare de fază, sau mai precis, memoria de acces aleatoriu cu schimbare de fază, este o memorie de rezistență variabilă nevolatilă în care rezistența materialului corespunde stării bitului de memorie [15]. Straturile stivuite de Ge-calcogenidă / Sn-calcogenidă au fost pregătite pentru aceste dispozitive de către Campbell și Anderson în 2006 pentru a le testa comutarea rezistenței și performanța memoriei de schimbare de fază. În experiment, au fost fabricate trei tipuri de straturi stivuite, inclusiv  $\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{SnSe}$ . Având în vedere celelalte proprietăți remarcabile ale SnSe, testarea utilizării materialelor SnSe în dispozitivele de stocare ar trebui să continue.

### **Izolator topologic**

Un izolator topologic (TI) este un tip special de material care este un dielectric (izolator) în interiorul volumului și conduce un curent electric la suprafață. Un exemplu de izolator topologic este un film ultra-subțire (altfel nu se obține efectul dorit) de telurură de mercur și mineralul cavatsulit, obținut mai întâi într-un laborator și abia apoi găsit în natură. TI este o substanță cu o stare topologică specială, la fel ca izolatorii obișnuiți în volum, dar are stări de suprafață fără fisuri sau la marginea benzii interzise. Această stare exotică apare din interacțiunea puternică spin-orbită și este protejată prin simetrie inversată temporară; astfel, dacă simetria inversării timpului este ruptă, materialele TI vor fi convertite înapoi în izolatori banali. Mai recent, au fost descoperiți izolatori cristalini topologici (TCI), raportați de mulți autori, în TCI faza topologică este protejată de structura cristalină a materialului. Deși TCI-urile au multe în comun cu TI, de exemplu, volumul izolant și suprafața conductoare, acestea diferă în multe aspecte: topologia TCI este protejată de simetria cristalelor și nu de simetria inversată în timp ca în cazul TI [16].

### **Concluzii**

Bandă interzisă adecvată și coeficientul de absorbție optică ridicat fac SnSe un material promițător pentru aplicații optoelectronice. Mai mult, o peliculă subțire de SnSe cubic are o bandă interzisă dreaptă de 1.4 eV, care este mai mare decât cea a SnSe rombică și este mai potrivită pentru aplicații cu celule solare. Este prezentată posibilitatea utilizării straturilor subțiri de SnSe ca anod în bateriile cu litiu și sodiu. Supercondensatoarele și dispozitivele pentru schimbarea fazei (memristoare) pot fi realizate în bază de SnSe. De asemenea, acest material este promițător pentru utilizarea sa ca izolator topologic.

### **Mulțumiri**

Autorul aduce mulțumiri coordonatorului tezei de doctorat dr., conf. Victor ZALAMAI. Această lucrare a fost elaborată în cadrul proiectului program de stat cu cifrul 20.80009.5007.20.

### **Referințe**

1. REDDY, N.K., DEVIKA, M., GOPAL, E.S.R. Review on Tin (II) Sulfide (SnS) Material: Synthesis, Properties, and Applications In: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 2015, 40, pp. 359-398.
2. XU, Y., ALSALIM, N., HODGKISS, J.M., TILLEY, R.D. Solution Synthesis and Optical Properties of SnTe Nanocrystals In: *Crystal Growth & Design* 2011, 11, pp. 2721-2812.
3. WANG, C., LI, Y.D., ZHANG, G.H., ZHUANG, J. SHEN, G.Q. Synthesis of SnSe in Various Alkaline Media under Mild Conditions In: *Inorganic Chemistry* 2000, 39, pp. 4237-4239.

4. REDDY, V.R.M., GEDI, S., PEJJAI, B., PARK, C. Perspectives on SnSe-based thin film solar cells: a comprehensive review In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2016, 27, pp. 5491-5508.
5. ZHAO, L.D., LO, S.H., ZHANG, Y., SUN, H., TAN, G., UHER, C., WOLVERTON, C., DRAVID, V.P., KANATZIDIS, M.G. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals In: *Nature* 2014, 508, pp. 373-377.
6. ABUTBUL, R.E., SEGEV, E., SAMUHA, S., ZEIRI, L., EZERSKY, V., MAKOV, G., GOLAN, Y. A new nanocrystalline binary phase: synthesis and properties of cubic tin monoselenide In: *CrystEngComm* 2016, 18, pp. 1918-1923.
7. NAIR, P.K., BARRIOS-SALGADO, E., NAIR, M.T.S. Cubic-structured tin selenide thin film as a novel solar cell absorber In: *Physica Status Solidi A* 2016, 213, pp. 2229-2236.
8. BARRIOS-SALGADO, E., RODRÍGUEZ-GUADARRAMA, L.A., GARCIA-ANGELMO, A.R., ÁLVAREZ, J.C., NAIR, M.T.S., NAIR, P.K. Large cubic tin sulfide–tin selenide thin film stacks for energy conversion In: *Thin Solid Films* 2016, 615, pp. 415-422.
9. ABD EI-RAHMAN, K.F., DARWISH, A.A.A., EL-SHAZLY, E.A.A. Electrical and photovoltaic properties of SnSe/Si heterojunction In: *Materials Science in Semiconductor Processing* 2014, 25, pp. 123-129.
10. XUE, M.Z., YAO, J., CHENG, S.C., FU, Z.W. Lithium Electrochemistry of a Novel SnSe Thin-Film Anode In: *Journal of The Electrochemical Society* 2006, 153, pp. A270-A273.
11. NING, J., XIAO, G., JIANG, T., WANG, L., DAI, Q., ZOU, B., LIU, B., WEI, Y., CHEN, G., ZOU, G. Shape and size controlled synthesis and properties of colloidal IV–VI SnSe nanocrystals In: *CrystEngComm* 2011, 13, pp. 4161-4166.
12. WANG, X., LIU, B., XIANG, Q., WANG, Q., HOU, X., CHEN, D., SHEN, G. Spray-Painted Binder-Free SnSe Electrodes for High-Performance Energy-Storage Devices In: *ChemSusChem* 2014, 7, pp. 308-313.
13. KIM, Y., KIM, Y., PARK, Y., JO, Y.N., KIM, Y.-J., CHOI, N.-S., LEE, K.T. SnSe alloy as a promising anode material for Na-ion batteries In: *Chemical Communications* 2015, 51, pp. 50-53.
14. ZHANG, L., LU, L., ZHANG, D.C., HU, W.T., WANG, N., XU, B., LI, Y.M., ZENG, H. Dual-buffered SnSe@CNFs as negative electrode with outstanding lithium storage performance In: *Electrochimica Acta* 2016, 209, pp. 423-429.
15. CAMPBELL, K.A., ANDERSON, C.M. Phase-change memory devices with stacked Ge-chalcogenide/Sn-chalcogenide layers In: *Microelectronics Journal* 2007, 38, pp. 52-59.
16. LIANG, F. Topological Crystalline Insulators In: *Physical Review Letters* 2011, 106, 106802(4p).