

## PROPRIETĂȚILE LUMINESCENTE ALE NANOPLĂCILOR DE SELENURĂ DE STANIU

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

<sup>1</sup>Departamentul Telecomunicații și Sisteme Electronice, Facultatea Electronică și Telecomunicații, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Moldova

<sup>2</sup>Laboratorul de spectroscopie optică și comunicații optice, Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Moldova

Autorul corespondent: Ecaterina CRISTEA, lect. univ., e-mail [ecaterina.cristea@srcu.utm.md](mailto:ecaterina.cristea@srcu.utm.md)

Îndrumător/coordonator științific: **Victor ZALAMAI**, dr., conf., Laboratorul de spectroscopie optică și comunicații optice, Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor

**Rezumat:** Seleniura de staniu este un material bidimensional foarte promițător, similar grafenului, dar, spre deosebire de grafen, are o bandă interzisă diferită de zero, ceea ce își extinde posibilitățile pentru aplicații ulterioare. În această lucrare, au fost studiat efectul reducerii dimensiunii structurilor asupra proprietăților emisivive ale structurilor de dimensiuni joase bazate pe SnSe. Dependența de temperatură a luminescenței nanoplăcilor SnSe a fost studiată într-un interval larg de temperatură de la 10 la 300 K. Pe lângă luminescența asociată cu nivelurile de impurități, se observă caracteristici slabe asociate stărilor excitonice. În special, în spectrele de luminescență se observă o bandă largă la o energie de 1.71 eV, care este cauzată de radiația din ramura longitudinală L a seriei de excitoni C. Caracteristicile asociate stărilor excitonice sunt, de asemenea, observate în spectrele de reflexie ale unui cristal masiv monocristalin. La temperaturi scăzute, în spectrele de reflexie se observă seriile de exciton A, B și C. În eșantioanele masive, nu sunt observate picuri în regiunea marginii de absorbției care să poată fi atribuite stărilor excitonice observate în spectrele de reflexie, spre deosebire de nanoplăcile de SnSe.

**Cuvinte cheie:** Selenura de staniu, nanoplăci, fotoluminescența, temperaturi joase, stări excitonice.

### Introducere

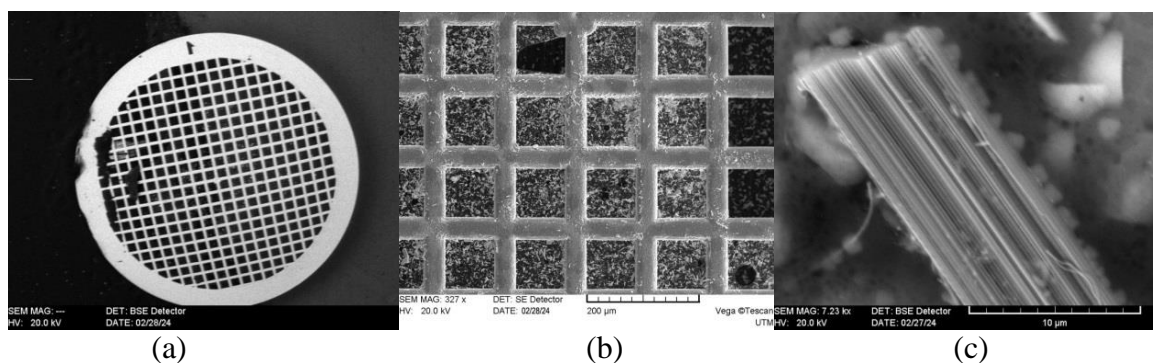
Selenidele de staniu (SnSe) au atras atenția comunității științifice datorită proprietăților lor termoelectrice excelente [1]. În acest sens, s-a demonstrat că eficiența termoelectrică ridicată a acestui compus pare să rezulte din conductivitate termică foarte scăzută [2]. SnSe pur este un semiconductor de tip p cu o bandă interzisă indirectă, care, conform datelor din literatură, este între 0,81 eV și 0,95 eV [3].

Intervalul de bandă optică a SnSe este, de asemenea, diferit pentru cristalele și filmele subțiri [4]. Într-adevăr, lucrările experimentale asupra nanoparticulelor au arătat că banda optică a nanocristalelor SnSe într-o suspensie coloidală scade odată cu creșterea mărimii granulelor, devenind aproape egală cu banda interzisă pentru un cristal cu granule mai mari de 10 nm [5]. Din aceste considerente, SnSe poate fi utilizat ca un potențial candidat pentru aplicații de celule solare.

În plus, seleniura de staniu este un material bidimensional promițător, similar grafenului, dar, spre deosebire de grafen, are o bandă interzisă, ceea ce își extinde posibilitățile de aplicare ulterioară [6]. Prin urmare, recent a fost studiată influența nanostructurării asupra proprietăților acestui material. În această lucrare s-a încercat studierea efectului nanostructurării asupra proprietăților emisivive ale materialului. S-au obținut nanoplăci de seleniură de staniu și spectrele de luminescență au fost măsurate la o temperatură de 11 K atunci când sunt excitate de linii laser de diferite lungimi de undă.

## Metode experimentale

Cristalele de SnSe crescute prin metoda transportului de gaz în fiole au fost blocuri monocristaline cu dimensiuni de  $1.5 \times 0.8 \times 0.5$  cm, care au fost ușor scindate de-a lungul planului de fuziune. Folosind banda, un strat subțire de SnSe a fost separat datorită prezenței legăturilor Van der Waals slabe între straturi. De regulă, în materialele cu banda indirectă (ca SnSe), nu se observă luminescența în regiunea marginii de absorbție, dar dacă dimensiunea este redusă la dimensiuni nanometrice, semiconductorul devine direct și în acest caz luminescența poate fi observată în regiune de absorbția fundamentală. Pentru obținerea nanoplăcilor au fost efectuați următorii pași. Mai întâi, un strat subțire a fost separat de un cristal folosind bandă de papetărie. Apoi adezivul din bandă a fost dizolvat în acetonă și banda în sine a fost îndepărtată. Apoi stratul de seleniură de staniu a fost rupt prin ultrasunete și zdrobit. Apoi, folosind o centrifugă, nanoparticulele rezultate au fost separate după dimensiune. Cu cât nanoplaca este mai mare, cu atât este mai aproape de marginea centrifugei. Apoi, folosind o pipetă, particulele dizolvate în acetonă au fost aplicate pe grilă (prezentată în figura 1(a) și (b)) și totul a fost greblat pentru a evapora acetona. În figura 1 sunt prezentate probele rezultate. Imaginea din figura 1(b) arată formarea celulelor umplute cu o grilă de coordonate, iar imaginea din figura 1(c) arată un nanocrystal de SnSe. Structura stratificată a seleniurei de staniu poate fi văzută cu ușurință în figura 1(c).



**Figura 1. Imagini de microscopul electronic cu scanare ale probelor obținute (grilă de coordonate (a), nanoplăci (b) și nanocrystal (c)).**

Compoziția chimică a cristalelor SnSe a fost evaluată utilizând analiza spectroscopiei cu raze X cu dispersie de energie (EDX). Structura cristalului a fost evaluată folosind analiza de difracție cu raze X. Rezultatele indică calitatea cristalină ridicată a materialelor obținute.

Spectrele de luminescență sunt măsurate cu ajutorul monocromatorului ordinar MDR-2 (cu o singură rețea de difracție) cu apertură optică înaltă. Puterea luminii alcătuiește 1:3, iar dispersia liniară este de ordinul  $10 \text{ \AA}/\text{mm}$ . Pentru excitare a fost folosit laserul ultraviolet He-Cd (Kimmon) cu linia 325nm. Rezoluția alcătuiește 0,5 meV, laserul roșu He-Ne cu linia 633 nm și laserul semiconductor cu linia 448 nm. Probele sunt fixate pe elementul de răcire a sistemului criogenice de ciclu închis LTS-22-C-330. Această sistemă criogenică permite de a schimba temperatura probei de la 10 până la 300 K cu precizia de menținere a temperaturii de 0,05 K. Criostatul conține ferestre de cuarț, fapt care permite de a efectua măsurări și în intervalul ultraviolet apropiat.

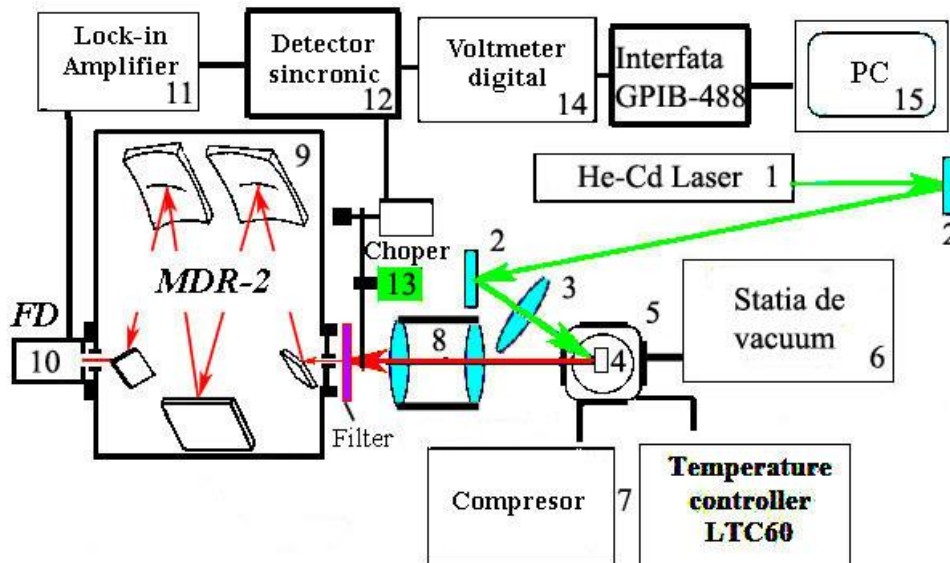


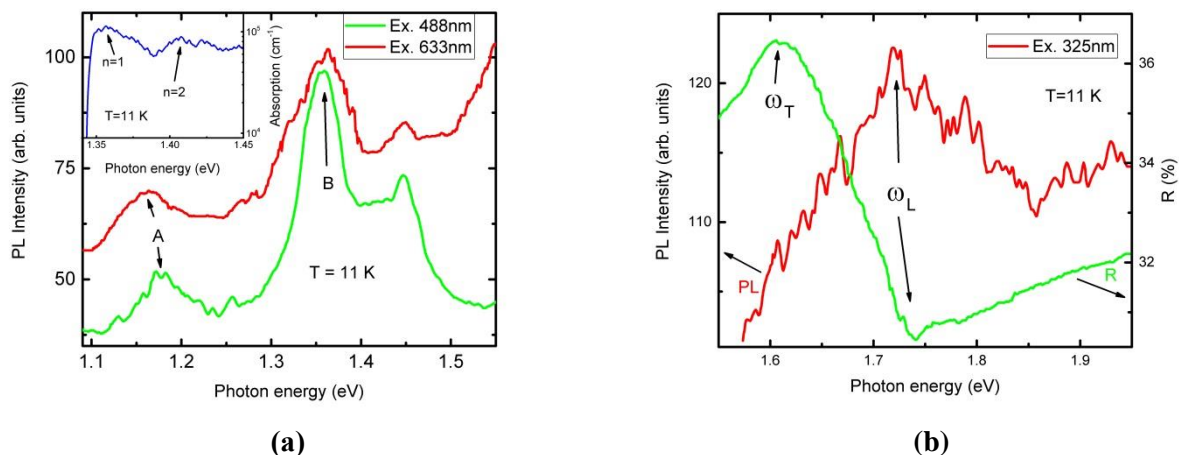
Figura 2. Schema instalației pentru măsurarea spectrelor fotoluminescenței

În figura 2 este reprezentată schema instalației pentru măsurarea fotoluminescenței. Fluxul de lumină de la laserul 1 cu ajutorul oglinzilor 2 și lentilei 3 se focusează pe proba 4. proba 4 este amplasat în criostatul 5, din care se scoate aerul cu ajutorul pompei de vid 6 până la presiunea  $10^{-6}$  Pa. Apoi proba este răcită cu ajutorul sistemului criogenic 7 până la temperatura 10 K. Lumina laser excită în probă luminescența, care este colectată cu ajutorul condensului 8 și se focusează la fanta monocromatorului 9. Semnalul de la fotomultipliatorul ФЭУ-100 cu fotocathodul SbKNaCs 10, semnalul din care amplifică cu ajutorul amplificatorului de blocare 11 (lock-in amplifier). Apoi semnalul amplificat este extras de un detector sincron 12, frecvența la care este extras semnalul este stabilită de modulatorul 13. Semnalul selectat este înregistrat de un voltmetru digital 14 și se transmite la calculatorul 15 prin interfața GPIB-488.

### Datele experimentale

Exemple de spectre de luminiscentă la temperaturi scăzute de ordinul a 11K sunt prezentate în figura 3. Spectrele prezintă caracteristici asociate stărilor excitonice (notate A și B). Spectrele au fost excitate de două lasere cu lungimi de undă de 632,8 nm și 448 nm. Spectrele dezvăluie un maxim larg A la energii de 1,175 eV, care se datorează stărilor fundamentale ale excitonilor A. În spectrele de luminiscentă din regiunea de înaltă energie apar maxime mai intense la energii de 1,384 eV și la energii de 1,453 eV, care sunt cauzate de stările fundamentale ( $n = 1$ ) și excitate ( $n = 2$ ) ale excitonului B. În aceeași regiune, stările asociate cu excitonii sunt observate în spectrele de absorbție măsurate pe monocristale. Ca exemplu, este prezentat spectrul la insertul din figura 3(a) în care pot fi observate stările excitonice fundamentale ( $n=1$ ) și excitate ( $n=2$ ) al excitonului B. În spectre se deosebesc benzi la energii de 1,37 eV, datorită stărilor fundamentale  $n = 1$ . La energii de 1,42 eV sunt detectate stări excitate  $n = 2$  din această serie excitonică, iar la energii de 1,44 eV starea  $n = 3$  dintre acești excitoni sunt slab distinși.

Când este excitat de un laser ultraviolet cu o lungime de undă de 325 nm, se observă o caracteristică asociată cu excitonul C la energia 1,71 eV (vezi curba PL la figura 3(b)). În aceeași regiune, în spectrele de reflexie ale monocristalului, se observă un spectru de exciton caracteristic, prezentat în figură pentru comparație (curbă roșie). În spectrul de reflexie se observă un maximum la energia 1,625 eV ce corespunde la excitonului transversal de serie C.



**Figura 3 (a) Spectrele de fotoluminescență ale nanoplăcilor SnSe măsurate la o temperatură de 11 K excitate de lasere cu lungimi de undă de 448 nm și 633 nm. Insertul arată spectrul de absorbție al monocristalului de SnSe. (b) Spectrele de fotoluminescență ale nanoplăcilor excitate de o linie laser de 325 nm (PL) și reflexie (R) a unui monocristal măsurată la o temperatură de 11 K**

### Concluzii

Cu ajutorul ultrasunetului și benzii adezive au fost pregătite probele nanoplăcilor de SnSe.

În spectrele de luminescență a nanoplăcilor de SnSe se observă emisia excitonică care nu se observă în cristalele masive.

În spectrele de luminescență excitate de laseri cu lungimea de undă de 632,8 nm și 488 nm se observă maximele ce corespund stărilor excitonice A și B. Dar în cazul excitării cu ajutorul laserului ultraviolet cu lungimea de undă de 325 nm se identifică numai starea excitonică C.

Banda interzisă adecvată și coeficientul de absorbție optică ridicat fac ca SnSe să fie un material promițător pentru aplicații optoelectronice.

### Referințe:

- [1] J. Yang, L. Xi, W. Qiu, L. Wu, X. Shi, L. Chen, J. Yang, W. Zhang, C. Uher, D.J. Singh, On the tuning of electrical and thermal transport in thermoelectrics: an integrated theory-experiment perspective, *Npj Comput. Mater.* 2 (2016) 15015.
- [2] L.-D. Zhao, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals, *Nature* 508 (2014) 373–377.
- [3] C.-L. Chen, H. Wang, Y.-Y. Chen, T. Day, G.J. Snyder, Thermoelectric properties of p-type polycrystalline SnSe doped with Ag, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 11171–11176.
- [4] A. Agarwal, P.D. Patel, D. Lakshminarayana, Single crystal growth of layered tin monoselenide semiconductor using a direct vapour transport technique, *J. Cryst. Growth* 142 (1994) 344–348.
- [5] K. Kuroki, R. Arita, “Pudding mold” band drives large thermopower in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* 76 (2007) 083707.
- [6] W.J. Baumgardner, J.J. Choi, Y.-F. Lim, T. Hanrath, SnSe nanocrystals: synthesis, structure, optical properties, and surface chemistry, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 9519–9521.