

## LUMINISCENTA SOLUȚIEI COLOIDALE ALE PUNCTELOR CUANTICE DE SnS<sub>2</sub>

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

<sup>1</sup> Laboratorul de spectroscopie optică și comunicații optice, Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei, doctorandă an. 3

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

\*Autorul corespondent: Ecaterina CRISTEA, e-mail [ecaterina.cristea@srco.utm.md](mailto:ecaterina.cristea@srco.utm.md)

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

**Rezumat.** Studiile luminiscentei cristalelor de SnS<sub>2</sub> au rafinat structura benzilor la decalajul minim între zone. Intervalul minim de bandă este determinat de tranziții directe de la punctul L la punctul  $\Gamma$  al zonei Brillouin ( $E_g = 2.324$  eV la 300 K). O soluție coloidală din punctele cuantice de SnS<sub>2</sub> luminescent la 300 K pe o gamă largă de energie. Schimbând dimensiunea punctelor cuantice, este posibilă modificarea regiunii maximumului luminiscentei. Principala contribuție la luminiscenta punctelor cuantice de SnS<sub>2</sub> se datorează tranzițiilor directe în centrul zonei Brillouin.

**Cuvinte cheie:** Sulfura de staniu, punctele cuantice, fotoluminescența, soluția coloidală.

### Introducere

De la descoperirea grafenului în 2004 [1], materialele monoatomice și materialele cu o grosime de mai mulți atomi au atras atenția din ce în ce mai mult datorită proprietăților lor mecanice și electronice excelente. Absența legăturilor atârdate pe suprafețe mari specifice asigură o disipare scăzută a sarcinii în grafen și alte materiale bidimensionale (2D) non-grafen, ceea ce le face potrivite pentru aplicații în electronică de viteză mare, optoelectronică, senzori, generarea și stocarea energiei [2]. Cu toate acestea, utilizarea grafenului în electronică este limitată din cauza absenței de bandă interzisă [1]. În acest sens, în ultimii ani, au fost propuse și studiate intens alternative de grafen, care au o structură bidimensională similară, dar cu bandă interzisă [3]. Printre astfel de materiale, calcogenurile și dicalcogenurile din metale de tranziție prezintă o structură stratificată cu atomi legați unul de celălalt formând straturi 2D fără legături suspendate, straturile fiind legate între ele prin forțe slabe de van der Waals.

Semiconductori din grupa IV-VI cum sunt desulfura de staniu (SnS<sub>2</sub>) și diseleniura de staniu (SnSe<sub>2</sub>) sunt exemple tipice de s-p calcogenuri metalice stratificate care au fost recent propuse pentru a fi utilizate în următoarele aplicații: memorie de fază [4], tranzistoare cu efect de câmp [4], diode cu peliculă subțire [6], fotodetecție rapide [7], baterii litium și sodiu-ion [8], supercondensatori [9], separare a apei [10], și detectarea gazelor [11]. De menționat că acești compuși sunt caracterizați printr-o distanță mare între straturi ( $d = 0,5899$  nm în SnS<sub>2</sub>), ceea ce face ușoară intercalarea atomilor și moleculelor.

Pe lângă structurile bidimensionale ca grafenul, structurile zero-dimensionale ca punctele cuantice (QD) sunt, de asemenea, studiate în mod activ. În special, se propune utilizarea punctelor cuantice bazate pe SnS<sub>2</sub> în celulele solare hibride [12]. Efectele de dimensiune cuantică joacă un rol important în proprietățile optoelectronice ale sistemelor optice bazate pe puncte cuantice. De exemplu, prin schimbarea dimensiunii unui punct cuantic, se poate controla lungimea de undă a radiației emise de un punct dat. Astfel, punctele cuantice SnS<sub>2</sub> are interes practic ca materiale luminescente.

## Metodele experimentale

Cristalele de  $\text{SnS}_2$  au fost crescute prin metoda transportului de gaz în fiole de cuarț în forma plăcii de diferite dimensiuni, care au fost ușor secționare, ceea ce a făcut posibilă obținerea de suprafețe oglindă cu dimensiuni până la  $5 \times 7$  mm și plăci de diferite grosimi  $10 \mu\text{m} - 3$  mm. Suprafețele majorității plăcilor erau paralele cu axa cristalografică  $b$ . Punctele cuantice au fost obținute mai întâi prin măcinarea mecanică a cristalelor obținute la dimensiunea de sute de micrometri, iar apoi au fost măcinate cu ajutorul ultrasunetului deja la dimensiuni de zeci de nanometri. Structurile bidimensionale obținute pe bază de  $\text{SnS}_2$  au fost dizolvate în apă. Soluția coloidală rezultată a fost studiată prin metode luminescente.

Spectrele de luminescență au fost măsurate cu ajutorul spectrometrului dublul cu apertură optică înaltă CДЖ-1 cu rețele de difracție 1200 linii/mm. Puterea luminii alcătuiește 1:3, iar dispersia liniară este de ordinul  $10 \text{ \AA}/\text{mm}$ . Pentru excitație a fost folosit laserul He-Cd cu lungimea de undă 325 nm. Rezoluția alcătuiește 0.5 meV. Probele sunt fixate pe elementul de răcire a sistemului criogenic de ciclu închis LTS-22-C-330.

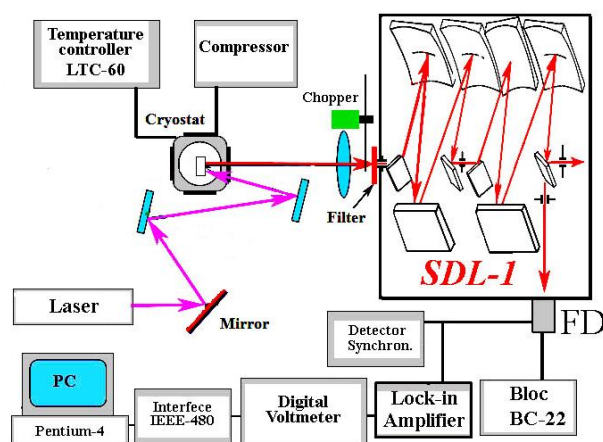


Figura 1. Schema instalației pentru măsurarea spectrelor fotoluminescenței

În Figura 1 este reprezentată schema instalației pentru măsurarea fotoluminescenței. Fluxul de lumină de la laserul He-Cd (linia de excitație 325 nm) cu ajutorul sistemului de oglinzi se focusează pe probă. Lumina laser excită în probă luminescența, care este colectată cu ajutorul condensatorului și se focusează la fanta spectrometrului. Semnalul de la fotomultiplicatorul ФЭУ-106 cu fotocatodul  $\text{SbKNaCs}$ , care lucrează în regimul de numărare a fotonilor, se transmite la calculatorul prin interfața IEEE-480.

## Rezultate experimentale

Se știe că în proprietățile optice efectul de mărime cuantică se manifestă atât în spectre de absorbție, cât și în spectre de luminescență, ducând la o modificare a lungimii de undă a luminescenței, care corespunde energiei de recombinare a unei perechi electron-gol. Spectrul de luminescență este întotdeauna deplasat în raport cu spectrul de absorbție către lungimi de undă lungi. Această schimbare se numește schimbarea Stokes. Această regulă se explică prin doi factori: - în nanocristalele cu structură hexagonală, diferite sub-benzi de goluri participă la tranzițiile optice în timpul excitației și emisiei; - pierderea unei părți din energia absorbită care se duce la mișcarea termică a moleculei. Pentru a obține QD-uri din  $\text{SnS}_2$  s-a ales metoda pulberii, care are o serie de avantaje. Una dintre proprietățile fundamentale care distinge punctele cuantice coloidale de materialele semiconductoare tradiționale este posibilitatea existenței sub formă de soluții, sau mai precis, sub formă de soluri. Această proprietate oferă o gamă largă de posibilități de manipulare a unor astfel de obiecte și le face atractive pentru tehnologie.

Este cunoscut faptul că spectrul energetic al unui punct cuantic depinde de dimensiunea acestuia. Similar cu tranziția între nivelurile de energie dintr-un atom, atunci când purtătorii de sarcină

trec între nivelurile de energie într-un punct cuantic, un foton poate fi emis sau absorbit. Frecvențele de tranziție, de exemplu lungimea de undă de absorbție sau luminescența poate fi controlată prin schimbarea dimensiunii punctului cuantic. Dependența spectrului de energie de dimensiune oferă un potențial uriaș pentru aplicarea practică a punctelor cuantice.

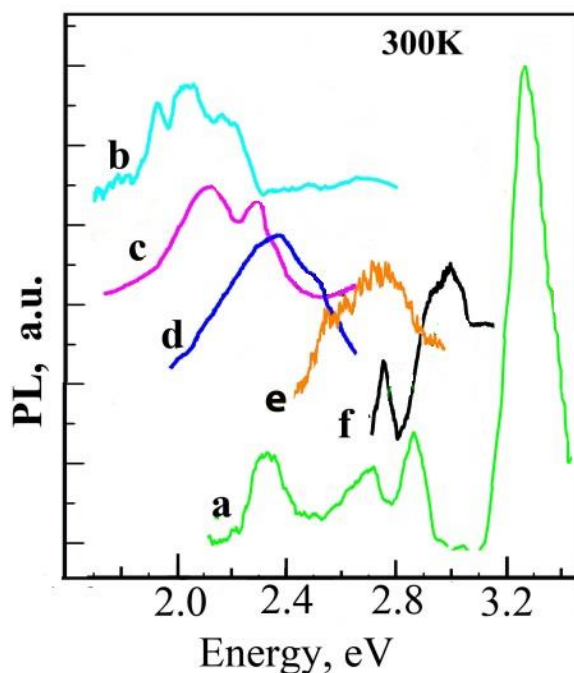


Figura 2. Spectrele de luminescență ale monocristalelor SnS<sub>2</sub> (curba a) și soluției coloidale de QD-uri de SnS<sub>2</sub> (curbe b-f) măsurate la temperatura camerei

În Figura 2 se prezintă spectrul de luminescență ale monocristalul de SnS<sub>2</sub> excitat de o linie laser de 325 nm la 300 K (curba a). Liniile observate sunt asociate cu tranziții directe și indirecte de bandă-bandă. Luminescența unei soluții coloidale cu puncte cuantice obținute din acest cristal de SnS<sub>2</sub> și măsurate în diferite puncte ale soluției atunci când fasciculul laser se mișcă de sus în jos este prezentată în Fig. 2 curbe b-f. În acest caz, a fost îndeplinită condiția ca pulberea din cristalele de SnS<sub>2</sub> să fie mărunțită de un dispozitiv cu ultrasunete pentru a obține puncte cuantice nanodimensionale. Puncte cuantice mari prezintă luminescență în regiunea de 2 eV (spectre b și c), punctul de măsurare cât mai aproape de fundul cuvei. Pe măsură ce fasciculul laser s-a deplasat în partea superioară a celulei cu soluția coloidală, maximele de luminescență s-au deplasat către energii mai mari (spectre d, e, f). Considerăm că spectrele de luminescență ale soluției coloidale cu QD de SnS<sub>2</sub> arată cel mai intens maxim de luminescență la 300 K datorită tranzițiilor directe de la banda de conducție la banda de valență din centrul zonei Brillouin. Presupunem că tranzițiile directe au contribuția principală la luminescența punctelor cuantice bazate pe SnS<sub>2</sub>.

### Concluzii

A fost obținută soluție coloidală din QD de SnS<sub>2</sub> dizolvate în apă. Punctele cuantice au fost obținute prin măcinarea cu ultrasunete a cristalelor de SnS<sub>2</sub> sub formă de pulbere. Soluția rezultată a prezentat luminescență într-o gamă largă de energie. În funcție de dimensiunea punctelor cuantice, lungimea de undă a luminii emise variată. În spectrele de luminescență ale soluției din QD-uri de SnS<sub>2</sub>, apar maxime intense de luminescență datorită tranzițiilor directe în centrul zonei Brillouin. Presupunem că tranzițiile directe au contribuția principală la luminescența punctelor cuantice.

**Mulțumiri.** Această lucrare a fost elaborată în cadrul proiectului bilateral cu cifrul 22.80013.5007.4BL.

### Referințe

1. NOVOSELOV, K.S., GEIM, A.K., MOROZOV, S.V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S.V., GRIGORIEVA, I.V., FIRSOV, A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films. In: *Science*, 2004, 306, pp. 666-669.
2. CASTRO NETO, A.H., GUINEA, F., PERES, N.M.R., NOVOSELOV, K.S., GEIM, A.K. The electronic properties of graphene. In: *Review in Modern Physics*, 2009, 81, pp. 109-162.
3. WANG, F., WANG, Z., WANG, Q., WANG, F., YIN, L., XU, K., HUANG, Y., HE, J. Synthesis, properties and applications of 2D non-graphene materials. In: *Nanotechnology*, 2015, 26, 292001 (26pp).
4. SUN, M., HU, Y., SHEN, B., ZHAI, J., SONG, S., SONG, Z. Si/SnSe<sub>2</sub> multilayer films for phase change memory applications. In: *Integrated Ferroelectrics*, 2012, 140 pp. 1-7.
5. PAN, T.S., DE, D., MANONGDO, J., GULOY, A.M., HADJIEV, V.G., LIN, Y., PENG, H.B. Field effect transistors with layered two-dimensional SnS<sub>2</sub>xSex conduction channels: effects of selenium substitution. In: *Applied Physics Letters*, 2013, 103, 093108(pp.5).
6. SANCHEZ-JUAREZ, A., TIBURCIO-SILVER, A., ORTIZ, A. Fabrication of SnS<sub>2</sub>/SnS heterojunction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition. In: *Thin Solid Films*, 2005, 480-481, pp. 452-456.
7. FAN, C., LI, Y., LU, F., DENG, H.-X., WEI, Z., LI, J. Wavelength dependent UV-Vis photodetectors from SnS<sub>2</sub> flakes. In: *RSC Advances*, 2016, 6, pp. 422-427.
8. WANG, L., ZHUO, L., YUA, Y., ZHAO, F. High-rate performance of SnS<sub>2</sub> nanoplates without carbon-coating as anode material for lithium ion batteries. In: *Electrochimica Acta*, 2013, 112, pp. 439-447.
9. CHAUHAN, H., SINGH, M.K., KUMAR, P., HASHMI, S.A., DEKA, S. Development of SnS<sub>2</sub>/RGO nanosheet composite for cost-effective aqueous hybrid supercapacitors. In: *Nanotechnology*, 2017, 28, pp. 025401.
10. SUN, Y., CHENG, H., GAO, S., SUN, Z., LIU, Q., LIU, Q., LEI, F., YAO, T., HE, J., WEI, S. Freestanding tin disulfide single-layers realizing efficient visible-light water splitting. In: *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51, pp. 8727-8731.
11. OU, J.Z., GE, W., CAREY, B., DAENEKE, T., ROTBART, A., SHAN, W., WANG, Y., FU, Z., CHRIMES, A.F., WLODARSKI, W., RUSSO, S.P., LI, Y.X., KALANTAR-ZADEH, K. Physisorption-Based charge transfer in two-dimensional SnS<sub>2</sub> for selective and reversible NO<sub>2</sub> gas sensing. In: *ACS Nano*, 2015, 9, pp. 10313-10323.
12. TAN, F., QU, S., WU, J. Preparation of SnS<sub>2</sub> colloidal quantum dots and their application in organic/inorganic hybrid solar cells. In: *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6, pp. 298-304.