CZU: 621.315.592:622.785:535.37:539.2 **https://doi.org/10.59295/tehfizuvs25.30**

PROPRIETĂȚILE OPTICE ȘI STRUCTURALE ALE NANOSTRUCTURILOR DIN SNS ȘI SNS_2 OBȚINUTE PRIN METODA CVT

OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF SNS AND SNS_2 NANOSTRUCTURES OBTAINED BY THE CVT METHOD

Andrei TIRON[1], e-mail: andrei.tiron@cnstm.utm.md ORCID ID: 0000-0003-2077-4014
Vladimir CIOBANU[1], ORCID ID: 0000-0002-4588-2866
Alin MAMOICO[1],
Cătălin CRECIUNEL[1], ORCID ID: 0009-0008-4898-2556
Emil RUSU[2]

[1]Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei
[2]Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D. Ghițu", Universitatea Tehnică a Moldovei

Abstract: *This study presents a comprehensive investigation of the structural and optical properties of SnS and SnS_2 compounds, integrating techniques such as powder X-ray diffraction, electron microscopy, and optical spectroscopy. The X-ray diffraction analysis confirms the identification of phases and lattice parameters, revealing the effects of synthesis conditions on crystalline quality and crystallite size. Electron microscopy illustrates the layered growth of the materials, with dimensions around 5 nm, bonded through Van der Waals forces. Optical characterization highlights absorption edges corresponding to band-gap energies of approximately 1.25 eV for SnS and about 2.0 eV for SnS_2, with absorption coefficients reaching up to 10^5 cm^{-1} in nanostructured forms. Applications in photovoltaics, photocatalysis, and photodetection are discussed, emphasizing the materials' capability for energy harvesting.*
Keywords: *SnS, SnS_2, layered materials, photocatalysis.*

Introducere

Numeroase studii au fost dedicate investigării proprietăților dicalcogenurilor de staniu (semiconductori din grupa IV-VI) și posibilităților de aplicare a acestora pentru dezvoltarea de dispozitive electronice și optoelectronice [1-2]. Nanomaterialele dicalcogenurilor multistrat bidimensionale (2D) stârnesc interes datorită proprietăților lor atractive și posibilei aplicații în optică, optoelectronică și conversia energiei solare [3-5]. Acestea au o structură stratificată de tip X-M-X (S-Sn-S) cu legături slabe Van der Waals între straturi și legături chimice puternice în interiorul straturilor. Spre deosebire de grafenă, cu o bandă interzisă zero, structurile calcogenurilor stratificate 2D au o bandă interzisă în intervalul de energie Eg > 1 eV și dicalcogenurile în intervalul Eg > 2 eV. Acestea demonstrează o interacțiune puternică cu lumina în spectrul vizibil, ceea ce este promițător pentru optoelectronică și conversia energiei solare [3-6]. Conform datelor din literatură, atomii de Sn și S pot cristaliza în diferite forme: faza cubică a SnS (grupurile spațiale $F_{m\text{-}3m}$ și $F_{\text{-}43m}$) [7, 8], faza ortorombică α-SnS (grupul spațial al P_{bnm}) și faza β-SnS (grupul spațial C_{mcm}) [8, 9], fazele hexagonale ale SnS_2 (grupul spațial P_{3m1} și $P_{63/mmc}$) [10] și faza ortorombică Sn_2S_3 (grupul spațial P_{nma}) [10]. În rețeaua cristalină ortorombică se formează o fază α- la temperaturi joase (T < 870 °C) și o fază β- de temperaturi înalte (T > 870 °C). Datele experimentale disponibile privind parametrii SnS_2 sunt foarte contradictorii: intervalele de bandă variază între 1,82 și 2,41 eV, iar coeficientul de absorbție este de ordinul a 10^4 - 10^5 cm^{-1} [10]. Informațiile despre tipul și natura tranzițiilor electronice responsabile pentru minimul intervalului de bandă sunt, de asemenea, contradictorii [10].

Materiale și Metode

Cristalele de SnS și SnS_2 au fost crescute prin metoda transportului chimic din faza de vapori în fiole vacuumate. În procesul de creștere, Sn și S au fost folosite ca materiale sursă, iar I_2 a fost folosit drept agent de transport. Puritatea materialelor sursă a fost de 99,999%. Ampola din quartz vacuumată a fost pusă în cuptorului orizontal cu două zone de temperatură unde sunt plasate materialul sursă de evaporare (760 °C) și zona unde are loc depunerea (710 °C). Transportul chimic a avut loc ca urmare a diferenței de temperaturi.

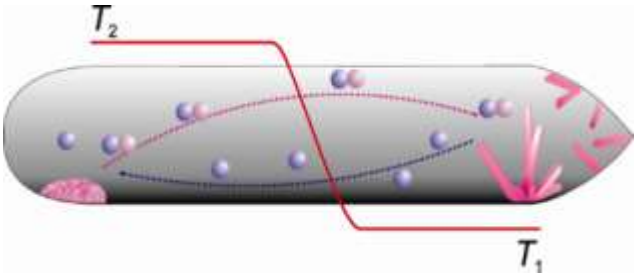


Figura 1. Reprezentarea schematică a procesului de creștere a cristalelor de SnS și SnS_2 [11].

Morfologia cristalelor a fost efectuată cu ajutorul microscopului electronic Raith e_Line la tensiunea de accelerare de 10 kV. Paternele de difracție XRD au fost colectate cu ajutorul sistemului Bruker D8 Discover la tensiunea de 40 kV și curentul de 40 mA în regim 2theta. Spectrele de reflexie și transmisie au fost măsurate cu ajutorul spectrometrului MDR - 2 cu luminozitatea de 1:2 și dispersia liniară de 7 Å/mm. În timpul măsurătorilor, fantele spectrometrelor nu depășesc 30 μm, adică cu rezoluție de aproximativ 0,5 meV. Toate sistemele optice de pe baza spectrometrelor (MDR-2, DFS-32 și SDL-1) sunt complet automatizate și computerizate.

Rezultate și Discuții

Imaginile SEM din figura 1 ilustrează morfologia cristalelor obținute. Ambele tipuri de cristale reprezintă structuri stratificate, cu grosimea straturilor de circa 5 nm.

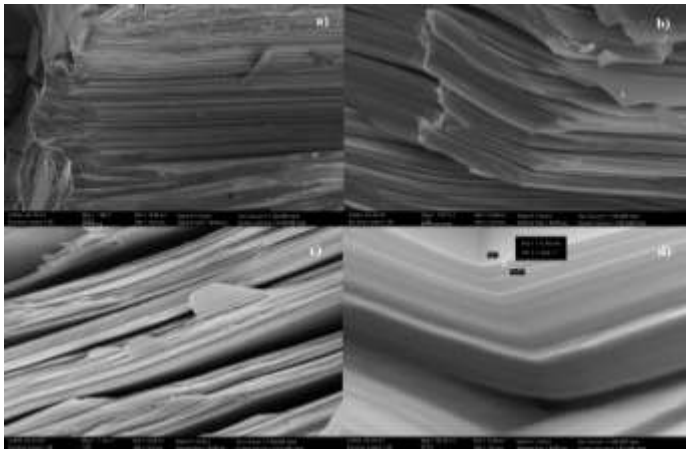


Figura 2. Imagini SEM a cristalelor de SnS (a, b) și SnS_2 (c, d).

Difracția de raze X (XRD) rămâne una dintre cele mai informative metode pentru investigarea caracteristicilor structurale ale SnS și SnS_2, în special atunci când se încearcă corelarea condițiilor de sinteză cu formarea fazelor și cristalinitatea. Utilizarea sursa de radiație CuKα = 1,541 Å se poate

determina precis unghiul Bragg și, prin urmare, calcularea exactă a spațiilor interplanare. Prin aplicarea legii lui Bragg,

$$2d\sin\theta = n\lambda,$$

unde θ este ordinul de difracție și reprezintă spațierea dintre planurile rețelei, se pot atribui sistematic vârfurile observate indicilor Miller specifici, asociați cu fazele SnS/SnS_2. Atunci când sunt rafinate printr-o ajustare detaliată a vârfurilor, aceste atribuiri ajută la distingerea între SnS ortorombic (figura 3b) și SnS_2 hexagonal sau trigonal (figura 3a), chiar și în cazurile în care suprapunerea vârfurilor prezintă provocări. Dimensiunile cristalitelor au fost determinate prin tehnica Scherrer și au valori în jur de 22 nm în cazul cristalelor din SnS_2 și circa 20 nm în cazul cristalelor din SnS.

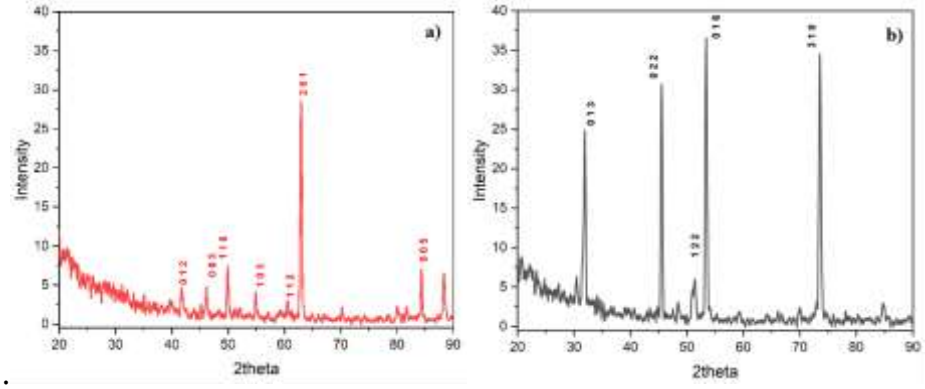


Figura 3. Spectrul XRD a materialului inițial de SnS_2 (a) și SnS (b).

În figura 4 sunt prezentate spectrele de absorbție a nanostructurilor din SnS și SnS_2 măsurate la temperatura camerei. Coeficientul de absorbție pentru materialele studiate se modifică în valori de ordinul 10^4-10^5. Valoarea benzii interzise pentru SnS constituie circa 1,25 eV și este format de tranziții indirecte din banda de valență în banda de conducție, pe când banda interzisă a nanostructurilor din SnS_2 este de circa 2,0 eV, de asemenea formată de tranziții indirecte.

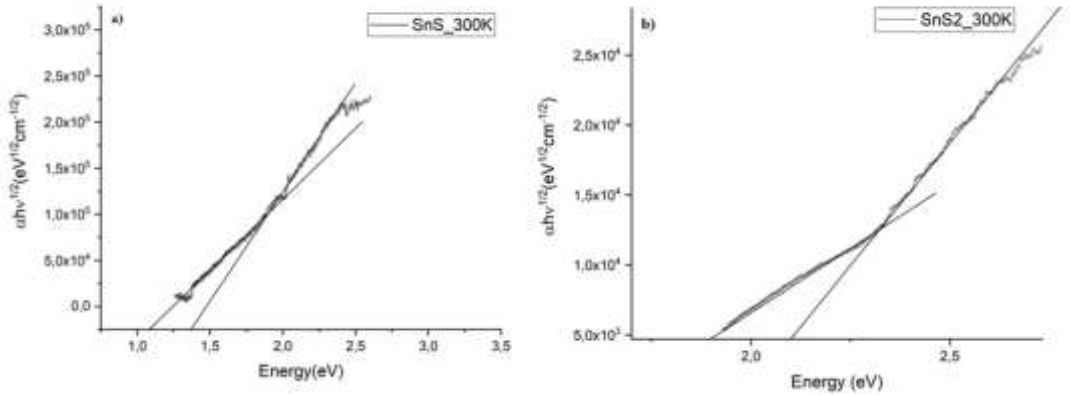


Figura 4. Spectrele de absorbție a nanostructurilor din SnS (a), și SnS_2 (b).

Concluzii

În această lucrare a fost demonstrat obținerea cristalelor de SnS și SnS_2 prin metoda CVT, materiale stratificate, cu o grosime de circa 5 nm care sunt legate prin forțe Van der Waals.

Studiul XRD a arătat ca SnS are structuură ortorombică. SnS_2 este prezent în structura trigonală și cea hexogonală. Au fost măsurate spectrele de transmisie și reflexie a nanostructurilor de SnS și SnS_2 de unde a fost determinată valoarea benzii energetice interzise pentru SnS fiind de circa $E_g \sim 1{,}25$ eV și SnS_2 $E_g \sim 2{,}0$ eV. În SnS și SnS_2 au fost identificate tranzițiile ce formează banda interzisă, ca fiind indirecte. SnS și SnS_2 sunt materiale promițătoare pentru fotocataliză, datorită benzilor energetice mici și coeficientul de absorbție în valoare de 10^4-10^5. Materialele studiate pot fi utilizate ca fotodetectoare și alte dispozitive optoelectronice.

Referințe:

1. YU, J., XU, CY., LI, Y. *et al.* Ternary $SnS_{2-x}Se_x$ Alloys Nanosheets and Nanosheet Assemblies with Tunable Chemical Compositions and Band Gaps for Photodetector Applications. Sci Rep 5, 17109 (2015). https://doi.org/10.1038/srep17109.
2. BURTON, L. E., WHITTLES, T. J., HESP, D., LINHART, W.M., SKELTON, J.M., HOU, B., WEBSTER, R.F., G. O'DOWD, G., REECE, C., CHERNS, D., FERMIN, D.F., VEAL, T.D., DHANAK, V.R., WALSH, A. Electronic and optical properties of single crystal SnS2: an earth-abundant disulfide photocatalyst, J. Mater. Chem. A 4 (2016) 1312-1318.
3. VIDAL, J., LANY, S., MAYEUL D'AVEZAC, ZUNGER, A., ZAKUTAYEV, A., FRANCIS, J., TATE, J. Band-structure, optical properties, and defect physics of the photovoltaic semiconductor SnS. *Appl. Phys. Lett.* 16 January 2012; 100 (3): 032104. https://doi.org/10.1063/1.3675880.
4. RAMAKRISHNA, REDDY, N. KOTESWARA, REDDY, R.W. MILES, Photovoltaic properties of SnS based solar cells, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 90, Issues 18–19, 2006, Pages 3041-3046, ISSN 0927-0248, https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.06.012.
5. STEINMANN, V., JARAMILLO, R., HARTMAN, K., CHAKRABORTY, R., BRANDT, R. E., POINDEXTER, J. R., LEE, Y. S., SUN, L., POLIZZOTTI, A., PARK, H.H., GORDON, R.G., BUONASSISI, T. 3.88% Efficient Tin Sulfide Solar Cells Using Congruent Thermal Evaporation. Adv. Mater. 2014, 26 (44), pp. 7488−7492.
6. SINSERMSUKSAKUL, P., SUN, L., LEE, S.W., PARK, H.H., KIM, S.B.,YANG, C., GORDON, R. G. Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*, 4: 1400496, 2014. doi: 10.1002/aenm.201400496.
7. David Avellaneda, M. T. S. Nair and P. K. Nair Polymorphic Tin Sulfide Thin Films of Zinc Blende and Orthorhombic Structures by Chemical Deposition Journal of The Electrochemical Society, Volume 155, Number 7, 2008, D517.
8. AMALRAJ, L., SANJEEVIRAJA, C., JAYACHANDRAN, M. Spray pyrolysised tin disulphide thin film and characte-risation, Journal of Crystal Growth, Volume 234, Issue 4, 2002, pp. 683-689, ISSN 0022-0248, https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01756-0.
9. RAMONI LASISI, A., OLAYINKA. A. BABALOLA, B., TALEATU, A., ADEREMI, B., ALABI, EZEKIEL OMOTOSO, et al. (2016). Synthesis and Characterization of Electrodeposited Tin Disulphide (SnS_2) Thin Films for Photovoltaic Application. International Journal of Materials Science and Applications, 5(5), pp.188-193. https://doi.org/10.11648/j.ijmsa.20160505.12
10. BURTON, L.A., COLOMBARA, D., ABELLON, R.D., GROZEMA, F.C., PETER, L.M., SAVENIJE, T.J., DENNLER, G., WALSH, A. Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of

Single-Crystal SnS, Sn_2S_3, and SnS_2 Chemistry of Materials 2013 25 (24), pp. 4908-4916 DOI: 10.1021/cm403046m.
11. SCHMIDT, P., BINNEWIES, M., GLAUM R., SCHMIDT, M. Chemical Vapor Transport Reactions - Methods, Materials, Modelling, 2013, DOI:10.5772/55547.

Mulțumiri

Această lucrare a fost susținută financiar din cadrul proiectului Tineri Cercetători „Cercetarea proprietăților fotocatalitice a nanomaterialelor 2D calcogenide” cu cifrul 25.80012.5007.38TC.