

EXFOLIAREA MATERIALELOR 2D SnS, SnS₂ ȘI SnSe PRIN METODE ȘI TEHNICI COST-EFECTIVE

Mihail BATIRI

Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Moldova

Autorul corespondent: Mihail Batiri, e-mail michaelbatiri@gmail.com

Coordonator științific: Ion TIGHINEANU, Acad., Dr.hab., prof.univ.

Rezumat. Materialele bidimensionale, cum ar fi sulfura de staniu (SnS), disulfura de staniu (SnS₂) și selenura de staniu (SnSe), prezintă proprietăți unice și potențiale aplicații în domenii precum electronica, optoelectronica, cataliza și energia. Exfolierea este o metodă eficientă de obținere a acestor materiale, prin separarea straturilor subțiri dintr-un substrat masiv. În acest articol, sunt examinate diverse metode și tehnici cost-eficiente de exfoliere a acestor materiale bidimensionale, precum și caracteristicile acestora. Scopul general este de a evalua potențialele aplicații ale acestor materiale în domeniul dispozitivelor optoelectronice și de energie și de a oferi o perspectivă generală asupra evoluției acestor materiale și tehnicilor de exfoliere în contextul cost-eficienței.

Cuvinte cheie: exfoliere, materialele bidimensionale, metode, sulfura de staniu.

Introducere

Materialele bidimensionale (2D) sunt în prezent un subiect de interes major în cercetarea științifică și tehnologică [1]. Acestea sunt materiale cu grosimea de ordinul nanometric, cu proprietăți fizice și chimice unice și potențial pentru o gamă largă de aplicații, de la electronică și optoelectronică până la energie și medicină. Printre aceste materiale, SnS, SnS₂ și SnSe sunt sulfuri de staniu și seleniu, respectiv, care prezintă proprietăți interesante pentru aplicații în celule solare, fotodetectoare [2] și alte dispozitive optoelectronice [3]. Exfolierea este o tehnică importantă de producere a materialelor 2D, care implică desprinderea de straturi subțiri de materiale dintr-un substrat masiv. În cazul materialelor 2D, exfolierea poate fi realizată prin mai multe metode și tehnici cost-eficiente, cum ar fi exfolierea mecanică, exfolierea chimică și exfolierea electrochimică.

Metode cost-efective de exfoliere a materialelor 2D SnS, SnS₂ și SnSe

Exfolierea materialelor 2D este esențială pentru caracterizarea proprietăților lor fizice și optice și pentru dezvoltarea aplicațiilor lor practice.

Exfolierea mecanică este o metodă de obținere a materialelor 2D prin îndepărtarea unui strat subțire de material dintr-o suprafață mai mare. În cazul exfolierii cristalelor, o bucată mică este plasată pe o bandă adezivă și apoi banda este îndepărtată rapid pentru a lăsa un strat subțire de material pe suprafața benzii adezive. Acest proces este repetat de mai multe ori pentru a obține o cantitate suficientă de material 2D pentru caracterizare și aplicații ulterioare [4].

Exfolierea cu solvenți implică utilizarea unui solvent pentru a separa straturile de material 2D. O metodă comună este utilizarea solvenților organici, cum ar fi N-metilpirrolidonă (NMP) sau dimetilformamidă (DMF). Un studiu recent a arătat că exfolierea cu NMP a permis obținerea cu succes a materialelor 2D SnS, SnS₂ și SnSe [5]. În acest caz, cristalele au fost pulverizate în NMP și s-au obținut particule mici de material care au fost apoi curățate și dispersate în soluție.

Exfolierea cu ajutorul laserului este o metodă prin care se utilizează un fascicul de laser pentru a separa straturile de material 2D dintr-un cristal tridimensional. Această metodă a fost dezvoltată pentru prima dată pentru a exfolia grafenul [6] și constă în expunerea unei suprafețe de material la un fascicul de laser cu o anumită putere și durată.

În plus, există și alte metode de exfoliere, cum ar fi exfolierea cu abur, exfolierea cu ultrasunete și exfolierea chimică.

Caracterizarea materialelor exfoliate

Materialele SnS, SnS₂ și SnSe sunt materiale semiconductoare, cu banda interzisă în intervalul 0,8-2,2 eV, ceea ce le face potrivite pentru aplicații optoelectronice [7]. Materialele SnS, SnS₂ și SnSe prezintă o structură cristalină similară, cu un sistem de cristalizare ortorombic. Aceste materiale au de asemenea, o anizotropie puternică a proprietăților fizice, ceea ce înseamnă că proprietățile lor variază în funcție de direcția de creștere a cristalului. Cristalele masive fost crescute prin metoda transportului de gaz în fiole, acest proces a permis obținerea de suprafețe de oglindă cu dimensiuni aproximative de 5×7 mm și grosimi variabile cuprinse între 78 μm și 3 mm [8]. În plus, aceste materiale au o conductivitate termică scăzută și o conductivitate electrică moderată, ceea ce le face să fie atractive pentru aplicații termoelectrice [9]. Mai mult decât atât, materialele SnS, SnS₂ și SnSe prezintă o rezistență chimică bună la mediile corozive și stabilitate termică ridicată, ceea ce le face să fie potrivite pentru aplicații în medii extreme.

Pentru a determina proprietățile și caracteristicile materialelor exfoliate, sunt utilizate mai multe metode și tehnici de caracterizare [10]. Printre acestea se numără: microscopia electronică cu baleiaj (SEM), microscopia electronică de transmisie (TEM), microscopia cu forță atomică (AFM), fotoluminescența (PL), difracția de raze X (XRD), spectroscopia Raman, spectrometria de masă cu ionizare secundară (SIMS) și analiza termică (TGA), microscopia optică și alte metode de caracterizare.

Microscopia electronică cu baleiaj (SEM) este utilizată pentru a observa suprafața materialului exfoliat la o scară mare de magnificare, ceea ce permite observarea detaliată a morfologiei și topografiei suprafeței. Figura 1 prezintă două imagini SEM ale materialului SnS, unde (a) reprezintă imaginea SEM a materialului SnS masiv, iar (b) reprezintă imaginea SEM a materialului SnS₂ exfoliat în strat subțire prin metoda mecanică. Pentru a obține straturi subțiri de SnS, s-a folosit o metodă de exfoliere mecanică. În această metodă, o bucată de material SnS a fost lipită de o bandă adezivă cunoscută sub numele de "blue tape" [11]. Acest lucru a permis îndepărtarea cu ușurință a unui strat subțire de SnS de pe suprafața materialului. Pentru a transfera acest strat subțire pe un alt substrat, s-a folosit o altă bandă adezivă numită "TRT".

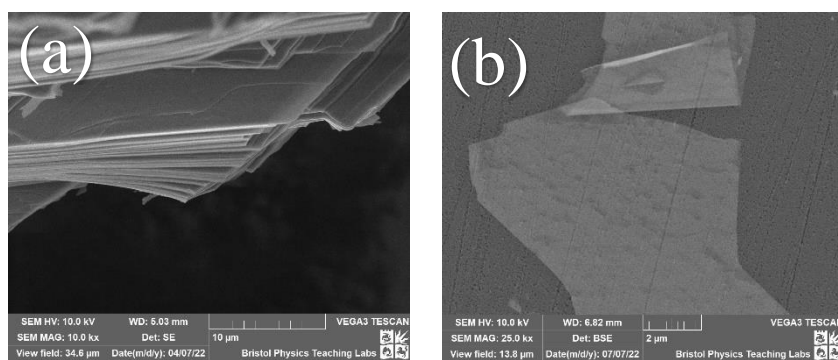


Figura 1. Imagine SEM al materialului SnS: (a) SnS masiv, (b) SnS exfoliat în strat subțire prin metoda mecanică.

Microscopia cu forță atomică (AFM) este o metodă de caracterizare non-destructivă care permite măsurarea topografiei suprafeței materialului exfoliat și caracterizarea proprietăților fizice ale suprafeței, cum ar fi aderența și rigiditatea. Caracterizarea structurii materialului stratificat SnS₂ și SnSe poate fi realizată prin utilizarea microscopiei cu forță atomică. Această metodă este una dintre cele mai utilizate metode pentru caracterizarea materialelor la scară nanometrică și poate fi folosită pentru a determina grosimea și topografia materialului. În figura 2 este prezentată caracterizarea AFM a straturilor subțiri de SnSe și SnS₂, prin care s-a analizat suprafața și grosimea acestuia [12]. Studiul a demonstrat că prin metoda mecanică se pot obține straturi foarte subțiri cu grosimea de până la 7 nm.

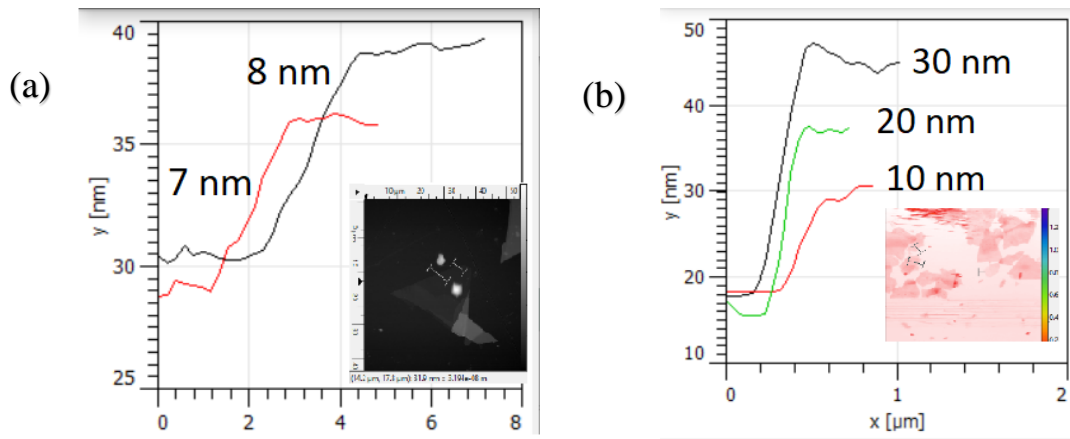


Figura 2. Caracterizarea AFM a straturilor subțiri de (a) SnS₂ (b)SnSe

Pe lângă determinarea grosimii, AFM poate fi utilizat și pentru a examina topografia suprafeței materialului SnSe. De exemplu, prin scanarea suprafeței, se pot detecta defectele și imperfecțiunile structurii materiale, iar grosimea stratului poate fi măsurată prin tehnicile AFM cu scanare în modul de contact sau non-contact.

Spectroscopia Raman este o tehnică de analiză a materialelor care se bazează pe interacțiunea dintre radiația luminoasă și legăturile moleculare ale materialului și poate fi folosită pentru a investiga compoziția și proprietățile structurale ale materialelor în diverse domenii științifice, de la fizica materialelor și ingineria mecanică până la biochimie și farmacologie.

Microscopia electronică de transmisie (TEM) este o metodă avansată de caracterizare a materialului care implică interacțiunea unui fascicul de electroni cu un material foarte subțire de obicei pregătit prin tehnici speciale de obicei cu grosimea sub 200 nm, pentru a produce o imagine cu o rezoluție extrem de mare. În timpul analizei, electronii trec prin materialul subțire și sunt dispersați și difracțați de structura internă a materialului. Prin colectarea și procesarea acestor electroni dispersați, se poate obține o imagine a structurii cristaline interne a materialului. TEM este, de asemenea, utilizat în caracterizarea materialelor la nivel atomic și molecular, precum și în studiul fenomenelor fizice și chimice la scară nanometrică.

Concluzii

În această lucrare s-a demonstrat eficiența metodei exfolierii mecanice pentru obținerea materialelor 2D. Au fost obținute straturi subțiri cu o grosime cuprinsă între 7-30 nm și suprafețe mai mari de 3 micrometri. Aceste materiale exfoliate pot fi utilizate în cercetări ulterioare pentru aprofundarea studiilor în domeniul lor și le fac potențiale candidați pentru o gamă largă de aplicații în nanotehnologie, electronică, celule fotovoltaice, dispozitive fotoconductoare, catalizatoare, detectoare de gaze, dispozitive optoelectronice. Prin urmare, concluzionăm că metoda mecanică de exfoliere este o metodă eficientă, cost-efectivă și promițătoare pentru producerea de materiale 2D cu proprietăți unice.

Mulțumiri

Autorul exprimă recunoștința sa față de conducătorul științific, Acad. Ion Tighineanu și față de Dr. Andrei Sarua, pentru îndrumarea lor valoroasă, cunoștințele și experiența dobândită în laborator. Această lucrare a fost realizată în cadrul programului H2020 grant #810652 „Nano-MedTwin” și al proiectului din Programul de Stat #20.80009.5007.20.

Referințe:

1. NOVOSELOV, K.S., GEIM, A.K., MOROZOV, S.V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S.V., GRIGORIEVA, I.V., AND FIRSOV, A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films. In: *Science*, 2004, 306, pp. 666–669.
2. DRAGOMAN, M., BATIRI, M., DINESCU, A., CIOBANU, V., RUSU, E., DRAGOMAN, D., TIGINYANU, I. A SnS₂-based photomemristor driven by sun. In: *Journal of Applied Physics*, 2018, 123, 024506.
3. WANG, H., CHEN, L., GUO, Y., YU, H., & ZHANG, S. Recent advances in two-dimensional SnS and SnSe materials for optoelectronics and energy conversion. In: *Materials Horizons*, 2020, 7(10), pp. 2487-2518.
4. RAZA, W., ALI, Z., & KHALID, N. R. An overview of recent advances in exfoliation of two-dimensional materials for energy storage applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(18), pp. 16707-16723.
5. VELICKÝ, M., DONNELLY, G. E., HENDREN, W. R., MCFARLAND, S., SCULLION, D., DEBENEDETTI, W. J. I., CORREA, G. C., HAN, Y., WAIN, A. J., HINES, M. A., MULLER, D. A., NOVOSELOV, K. S., ABRUÑA, H. D., BOWMAN, R. M., SANTOS, E. J. G., & HUANG, F. Mechanism of Gold-Assisted Exfoliation of Centimeter-Sized Transition-Metal Dichalcogenide Monolayers. In: *ACS Nano*, 2018, 12, 10, pp. 10463–10472.
6. ZHANG, X., ZHAO, C., LIU, Y., HE, C., & XIE, Y. Synthesis of SnS and SnS₂ nanosheets by liquid-phase exfoliation and their potential application in photodetection. In: *Nanotechnology*, 2017, 28(50), pp. 505705.
AN, S.J., KIM, Y.H., LEE, C., PARK, D.Y., JEONG, M.S. Exfoliation of Transition Metal Dichalcogenides by a High-Power Femtosecond Laser. In: *Scientific Reports*, 2018, volume 8, pp. 12957.
7. RUSU, E., SYRBU, N., TIRON, A., ZALAMAI, V. Band structure and optical constants of SnS₂ single crystals. In: *Mater. Res. Express*, 2019, 6 046203.
8. WANG, G., PANDEY, R., & KARNA, S. P. Emerging 2D semiconducting materials beyond graphene and TMDCs: properties, synthesis, and applications. In: *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(31), pp. 7239-7254.
9. Shanmugam, V., Mensah, R.A., Babu, K., Gawusu, S., Chanda, A., Tu, Y., Neisiany, R.E., Försth, M., Sas, G., Das, O. A Review of the Synthesis, Properties, and Applications of 2D Materials. In: *Part. Part. Syst. Charact.*, 2022, 39, 2200031.
10. ZHANG, J., GUO, S., & JIANG, J. Recent advances in thermoelectric materials based on SnS. In: *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(27), 7101-7116.
11. CHHOWALLA, M., & JENA, D. Heterostructures based on two-dimensional materials for advanced device applications. In: *Nature Materials*, 2016, 15(3), pp. 290-301.