

УДК 537.312.6

Д.І. Блецкан, В.В. Фролова

Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

e-mail: crystal\_lab457@yahoo.com

## ВПЛИВ МЕТОДУ ТА УМОВ ВИРОЩУВАННЯ НА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ SnS<sub>2</sub>

Узагальнено результати дослідження електропровідності, холлівської рухливості та ефективних мас електронів і дірок у шаруватих кристалах SnS<sub>2</sub>, вирощених методами хімічних транспортних реакцій, статичної сублімації й Бріджмена. Показано, що високе значення анізотропії електропровідності ( $\sigma_{\perp c} / \sigma_{\parallel c} = 10^3 \div 10^4$ ) не зв'язане з анізотропією ефективних мас електронів, а зумовлене наявністю плоских протяжних дефектів упаковки шарів в реальних кристалах, які є потенціальними бар'єрами для електронів.

**Ключові слова:** дисульфід олова, електропровідність, рухливість носіїв заряду, ефективні маси.

### Вступ

Дисульфід олова SnS<sub>2</sub> кристалізується в гексагональній структурі, структурний тип CdI<sub>2</sub> [1]. У дисульфіді олова чотиривалентне олово (Sn<sup>4+</sup>) шестикратно координоване атомами сірки. Атоми олова перебувають у центрі ідеальних октаєдрів [SnS<sub>6</sub>], останні ув'язані між собою спільними ребрами і формують тришарові пакети («сендвічі») –S–Sn–S–, які періодично повторюються вздовж осі *c* кристала. Середині тришарових пакетів діє ковалентно-іонний зв'язок, а між сусідніми тришаровими пакетами діє слабкий ван-дер-ваальсовий зв'язок.

Підвищений інтерес до вивчення дисульфиду олова обумовлений можливістю використання його в якості електродних матеріалів літій-іонних джерел струму [2, 3], газових сенсорів [4], створення високоякісних гетероструктур SnS<sub>2</sub>–SnSe<sub>2</sub>–SnS<sub>2</sub> методом ван-дер-ваальсової епітаксії [5] та посадкою на оптичний контакт [6]. З наукової точки зору інтерес до шаруватих кристалів SnS<sub>2</sub> викликаний тим, що вони є зручними об'єктами для дослідження явищ переносу, що мають місце в низькорозмірних системах, таких як анізотропія провідності, рухливості, ефективних мас електронів і дірок, від'ємного диференціального опору.

В реальних кристалах SnS<sub>2</sub> тришарові пакети не є повністю ідеальними, а ступінь

їх спотворення істотно залежить від умов і методу вирощування. Реальні кристали завжди містять вакансії олова та сірки, а також домішки заміщення (I, Cl → S). Крім того, наявність в шаруватих кристалах SnS<sub>2</sub> слабкого міжшарового зв'язку сприяє виникненню плоских дефектів, дефектів стиковки шарів, що приводить до порушення неперервності хвильових функцій в напрямку, перпендикулярному до шарів, і локалізації носіїв заряду. Все це зумовлює появу широкого спектра локальних станів в забороненій зоні, що в кінцевому рахунку приводить до особливостей перенесення заряду в даних кристалах.

У даній роботі узагальнені результати вивчення впливу методу та умов одержання на електропровідність, рухливість і концентрацію носіїв заряду в кристалах SnS<sub>2</sub>, вимірних вздовж та поперек шарів.

### Вплив методу та умов одержання на електропровідність кристалів

Дослідженню електричних властивостей шаруватих кристалів SnS<sub>2</sub>, вирощених різними методами (статичної сублімації, хімічних газотранспортних реакцій (ХТР) та Бріджмена), присвячено значне число робіт [7–23], а результати цих досліджень узагальнені в табл. 1–3 та на рис. 1–4. Як видно з табл. 1, питомий опір, концентрація вільних носіїв та їх рухливість у значній мірі залежать від методу і умов вирощування.

щування кристалів та їх післяростової термообробки. Кристали, вирощені методом сублімації та ХТР, мають  $n$ -тип провідності, а величина їх питомого опору (електропровідності) і характер його (її) температурної зміни (рис. 1 та 2) залежать як від температур гарячої ( $T_z$ ) та холодної ( $T_x$ ) зон, так і від градієнта температур ( $T_z - T_x$ ), що в кінцевому результаті відображається на ступені відхилення від стехіометричного складу. При температурному градієнті  $T_z - T_x = 993 - 923$  К методом сублімації виростають низькоомні кристали  $\rho = 3.7$  Ом·см  $n$ -типу провідності з концентрацією електронів  $3.9 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$ , для яких характерним є «металічний» хід зміни опору зі зниженням температури (рис. 1, крива 1) [7].

Відомо, що «металічний» характер зміни опору в області низьких температур спостерігається у вироджених напівпровідниках, за умови наявності в них домішкової зони. Оскільки спеціально нелеговані кристали SnS $_2$  мають  $n$ -тип провідності, то найбільш вірогідно, що формування домішкової донорної зони відбувається за рахунок наявності великої концентрації вакансій в аніонній підґратці. На користь цього свідчить той факт, що відпал низькоомних кристалів у парах сірки супроводжується істотним зростанням питомого опору (табл. 1) і досягає  $10^5$  Ом·см при  $T = 293$  К [8]. Такий самий ефект – збільшення питомого опору до  $10^3$  Ом·см, спостерігали автори [7] в кристалах SnS $_2$ , вирощених методом сублімації при менших температурах гарячої та холодної зон (913 – 853 К).

Беручи до уваги, що в кристалах SnS $_2$  можливе одночасне формування вакансій не тільки в аніонній, але й катіонній підґратках, автори [8], використавши вихідну шихту збагачену сіркою по відношенню до стехіометричного складу (надлишок 5 % сірки), виростили кристали  $p$ -типу провідності, питомий опір яких перевищував  $10^7$  Ом·см.

При вирощуванні кристалів SnS $_2$  з стехіометричної шихти методом ХТР (йод транспортер) в одній і тій самій ампулі можуть вирости кристали з питомим опором від 50 до  $10^{12}$  Ом·см [7, 13].

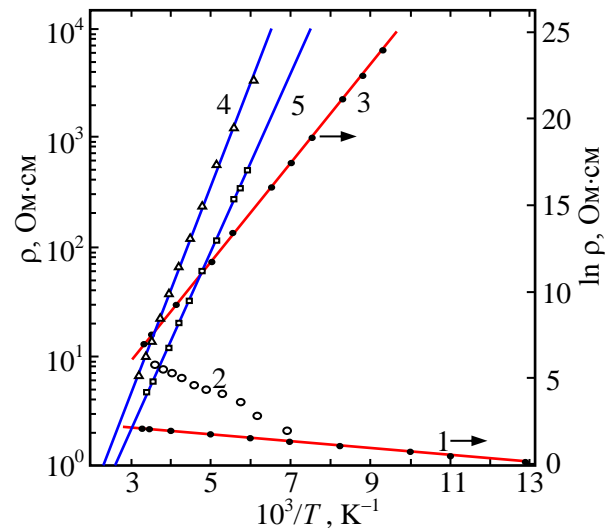


Рис. 1. Температурні залежності питомого опору монокристалів SnS $_2$ , вирощених методами статичної сублімації (1– 3) та ХТР (4, 5) при різних температурах гарячої ( $T_z$ ) та холодної ( $T_x$ ) зон ( $T_z - T_x$ ) К: 1 – 993 – 923; 2 – 1023 – 973; 3 – 913 – 853; 4 – 913 – 863; 5 – 1003 – 953; криві 1, 3 – [7]; 2, 4, 5 – [8].

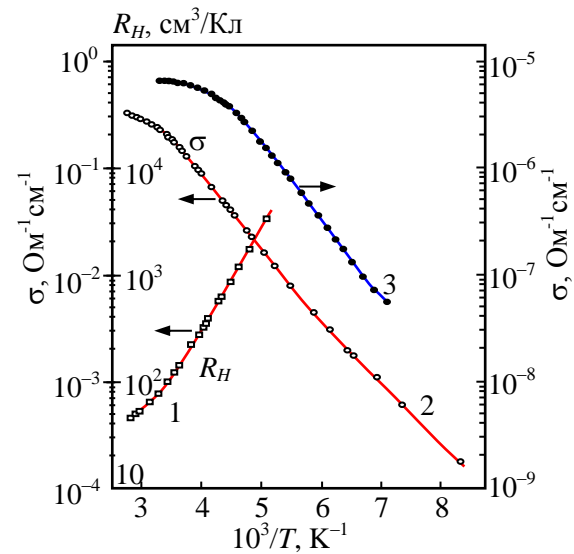


Рис. 2. Температурні залежності сталої Холла (1) і питомої електропровідності кристалів SnS $_2$ , вирощених методами ХТР (2) [15] та сублімації (3) [10].

Концентрація домішкових атомів йоду в таких кристалах, визначена методом мічених атомів, становить  $5 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{15}$  см $^{-3}$ , але кореляції між концентрацією домішки йоду і електропровідністю не встановлено [12]. Високоомні кристали широкозонних ( $E_g > 2$  еВ) напівпровідників характеризуються повною або частковою компенсацією донорів і акцепторів.

Таблиця 1

Електричні параметри кристалів SnS<sub>2</sub>, вирощених методом сублімації

№ п/п	Умови вирощування, $T_c - T_x, K$	Питомий опір, Ом·см 300 К	Рухливість, $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$	$E_a, eV$	Концентрація носіїв, $cm^{-3}$	Тип провідності	$E_g, eV$	Література
1.	993–923	3.7	4.3	0.01	$3.92 \cdot 10^{17}$	<i>n</i>		[7]
2.	913–853	$10^3$	5.6	0.24	$10^{15}$	<i>n</i>		[7]
3.	1023–973	4.5	26			<i>n</i>	2.28	[8]
4.	1023–973 (відпал 773 К, <1 атм. S)	6.9	46			<i>n</i>		[8]
5.	1023–973 (відпал 773 К, 2 атм. S)	$8 \cdot 10^4$				<i>n</i>		[8]
6.	1023–973 (відпал 873 К, 3 атм. S)	$2 \cdot 10^5$				<i>n</i>		[8]
7.	913–863	$10^4$				<i>n</i>		[8]
8.	923–873 (5 % надлишок S)	$>10^7$				<i>p</i>	2.28	[8]
9.	(1083–1103)– (953–973)	$10^5 - 10^9$		0.15–0.3		<i>n</i>	2.4	[9] [10]
10.	973–903	$4.5 \cdot 10^6$	6	0.4	$2.3 \cdot 10^{11}$	<i>n</i>		[11]

Електричні параметри кристалів SnS<sub>2</sub>, вирощених методами ХТР та Бріджмена

№ п/п	Умови вирощування, $T_c - T_x$ , К	Питомий опір, Ом·см 300 К	Рухливість, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$E_a$ , еВ	Концентрація носіїв, $\text{см}^{-3}$	Тип провідності	$E_g$ , еВ	Література
1.	ХТР (I <sub>2</sub> ) 973–873	$9.6 \cdot 10^9$				<i>n</i>	2.20	[12]
2.	ХТР (I <sub>2</sub> ) 963–923	$10^2 - 10^{12}$		0.05; 0.11; 0.4		<i>n</i>		[13]
3.	ХТР (I <sub>2</sub> ) 943–873	$50 - 10^4$	4,5	0.37; 0.14; 0.03	$2.31 \cdot 10^{16}$	<i>n</i>		[7]
4.	ХТР (Cl <sub>2</sub> ) 1003–953	3		0.06		<i>n</i>	2.22	[8]
5.	ХТР (Cl <sub>2</sub> ) 913–863	5	21	0.06		<i>n</i>	2.22	[8]
6.	ХТР (Cl <sub>2</sub> ) (відпал 773 К, <1 атм. S) 913–863	4.5	19			<i>n</i>		[8]
7.	ХТР (Cl <sub>2</sub> ) (відпал 773 К, 2 атм. S) 913–863	6.9	9,0			<i>n</i>		[8]
8.	ХТР (Cl <sub>2</sub> ) (722–728) – (693–711)	7.3	18.3	0.4; 0.11; 0.05	$5.2 \cdot 10^{16}$	<i>n</i>		[14]
9.	ХТР (I <sub>2</sub> ) 18R	10	6.3	0.19	$6.4 \cdot 10^{16}$	<i>n</i>		[15]
10.	Бріджмена	$4.2 \cdot 10^4$	15		$10^{13}$	<i>n</i>		[22]
11.	Бріджмена . (0.0416 мол. % Cl)	1.57	51		$7.8 \cdot 10^{16}$	<i>n</i>		[23]
12.	Бріджмена (0.0747 мол. % Cl)	6.04	32		$3.2 \cdot 10^{16}$	<i>n</i>		[23]
13.	Бріджмена (0.340 мол. % Cl)	2.24	38		$7.3 \cdot 10^{16}$	<i>n</i>		[23]
14.	Бріджмена (3.92 мол. % Cl)	0.28	21		$109 \cdot 10^{16}$	<i>n</i>		[23]

**Анізотропія електропровідності та енергії активації кристалів SnS<sub>2</sub>, вирощених методом сублімації [16]**

Зразок	$\sigma_{\perp c}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$E_{\perp c}, \text{ eV}$	$\sigma_{\parallel c}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$E_{\parallel c}, \text{ eV}$	$\sigma_{\perp c} / \sigma_{\parallel c}$	$E_{\parallel c} - E_{\perp c}, \text{ eV}$
1	$2.48 \cdot 10^{-8}$	0.610	$5.22 \cdot 10^{-13}$	0.795	$4.75 \cdot 10^4$	0.185
2	$8.45 \cdot 10^{-10}$	0.585	$1.75 \cdot 10^{-14}$	0.765	$4.83 \cdot 10^4$	0.18
3	$9.52 \cdot 10^{-9}$	0.520	$1.92 \cdot 10^{-13}$	0.700	$4.96 \cdot 10^4$	0.18
4	$4.8 \cdot 10^{-8}$	0.395	$1.14 \cdot 10^{-12}$	0.565	$4.21 \cdot 10^4$	0.17

У випадку вирощування кристалів SnS<sub>2</sub> методом ХТР з використанням в якості транспортера Cl<sub>2</sub>, хлор попадає в кристал і відіграє роль донорної домішки. За даними нейтронно-активаційного аналізу вміст хлору в кристалах досягає 22 ppm. Кристали виростають низькоомними  $\rho = 5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  і мають *n*-тип провідності [8].

Вплив донорної домішки хлору на електричні властивості кристалів SnS<sub>2</sub>, вирощених методом Бріджмена, досліджували автори [23]. Результати цих досліджень наведені в табл. 2. Зміна концентрації хлору в кристалах в межах від 0.0416 до 0.340 мол. % слабо впливає на величину питомого опору, яка знаходиться в межах 1.57–6.04 Ом·см, приводить до зменшення рухливості носіїв від 51 до 32 см<sup>2</sup>/(В·с). І тільки при концентрації домішки хлору 3.92 мол. % питомий опір досягає значення 0.28 Ом·см в основному за рахунок підвищення концентрації носіїв заряду до  $1.09 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Характерні температурні залежності питомого опору і питомої електропровідності високоомних кристалів SnS<sub>2</sub> наведені на рис. 1 (криві 3–5) та рис. 2 (криві 2, 3) відповідно. В діапазоні температур 77–300 К залежність питомого опору від температури високоомних кристалів описується виразом:

$$\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT), \quad (1)$$

з характерною для кожного типу кристалів енергією активації (табл. 1). Оскільки при цих температурах власна провідність в кристалах SnS<sub>2</sub> ще не проявляється, то наведені в табл. 1, 2 енергії активації відображають енергії залягання донорних рівнів відносно дна зони провідності.

**Анізотропія електропровідності та рухливості в шаруватих кристалах SnS<sub>2</sub>**

Описані вище закономірності поведінки електропровідності на постійному струмі кристалів SnS<sub>2</sub> відносяться до вимірювань уздовж шарів. Однак, специфіка кристалічної будови шаруватих кристалів SnS<sub>2</sub> відображається на анізотропії фізичних властивостей у тому числі і на процесах електричного переносу. Результати дослідження електропровідності вздовж шарів ( $\sigma_{\perp c}$ , перпендикулярно осі *c*) і поперек шарів ( $\sigma_{\parallel c}$ , паралельно осі *c*) та рухливості  $\mu_{\parallel c}$  і  $\mu_{\perp c}$  викладені в роботах [10, 16, 18, 19]. Анізотропія електропровідності в кристалах SnS<sub>2</sub> досягає значень  $(4.2\text{--}5) \cdot 10^4$  (табл. 3) і є функцією температури, що видно з рис. 3, на якому наведені температурні залежності електропровідності, вимірюваної вздовж та поперек шарів. У діапазоні температур  $300 < T < 420 \text{ К}$  спостерігається експоненціальне зростання  $\sigma_{\perp c}$  і  $\sigma_{\parallel c}$  зі збільшенням температури. В цій області температур домінуючою є провідність термозбуджених домішкових носіїв заряду в дозволені зони.

Температурна залежність рухливості, вимірюваної вздовж і поперек шарів кристала SnS<sub>2</sub> наведена на рис. 4. Рухливість вздовж шарів  $\mu_{\perp c}$  відповідає звичайному розсіюванню на ґратці (степенева залежність від  $T^{-1.9}$ , крива 1), у той час як рухливість у напрямку, перпендикулярному до шарів  $\mu_{\parallel c}$ , визначається стрибковим механізмом провідності (експоненціальна залежність від температури з показником 0.18 eV, крива 2) [19]. Зауважимо, що не дивлячись на значну різницю у величинах питомого опору кристалів SnS<sub>2</sub>, одержаних різними методами при відмінних температурних градієнтах, рухливість носіїв заряду

вздовж шарів змінюється в межах одного порядку ( $\mu_{\perp c} = 4.3 \div 46 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) (табл. 1).

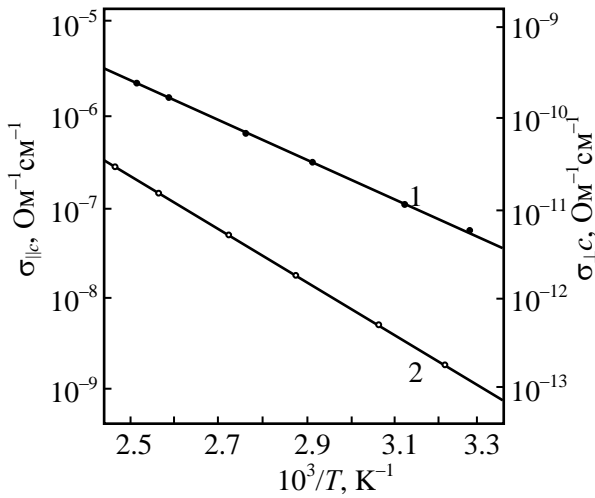


Рис. 3. Температурні залежності електропровідності кристала SnS<sub>2</sub>, вирощеного методом сублімації: 1 –  $\sigma_{\parallel c}$ ; 2 –  $\sigma_{\perp c}$  [16].

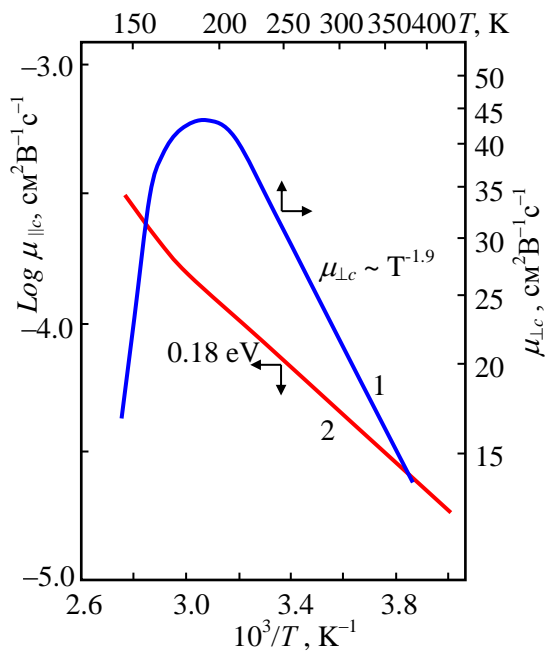


Рис.4. Температурна залежність рухливості поперек  $\mu_{\parallel c}$  (1) та вздовж  $\mu_{\perp c}$  (2) шарів в кристалі SnS<sub>2</sub> [19].

Таким чином, анізотропія провідності на постійному струмі шаруватих кристалів SnS<sub>2</sub> описується виразом [16]

$$\sigma_{\parallel c} / \sigma_{\perp c} = A \cdot \exp(-\Delta E / kT), \quad (2)$$

де  $A$  рівне відношенню ефективних мас носіїв електричного заряду, а  $\Delta E$  – енергія активації переносу поперек шарів. Анізотропію

провідності в шаруватих кристалах зазвичай вважають відображенням сильної анізотропії ефективних мас, оскільки  $A = m_{\perp c} / m_{\parallel c}$ . У цьому розумінні допускається, що взаємодія носіїв заряду з коливаннями ґратки приводить до локалізації їх в окремому шаровому пакеті. При цьому перенесення носіїв заряду може здійснюватися звичайною зонною провідністю вздовж шарів і стрибкоподібним механізмом поперек шарів [24].

Розраховані нами [25] дисперсійні криві були використані для оцінки величини ефективних мас носіїв заряду в напрямках уздовж і поперек шарів у кристалах 2H-SnS<sub>2</sub>. Відношення ефективних мас електронів і дірок у кристалах 2H-SnS<sub>2</sub> із позначенням відповідних напрямків у оберненому просторі складає  $m_e^{\tilde{A}-M} / m_e^{\tilde{A}-A} = 1.07$  і  $m_e^{\tilde{A}-K} / m_e^{\tilde{A}-A} = 1.88$  для електронів і  $m_h^{\tilde{A}-M} / m_h^{\tilde{A}-A} = 28.01$  і  $m_h^{\tilde{A}-K} / m_h^{\tilde{A}-A} = 93.40$  для дірок. Отже, ефективна маса електронів у кристалі 2H-SnS<sub>2</sub> практично ізотропна, а для ефективної маси дірок спостерігається анізотропія.

Таким чином, велике значення анізотропії провідності в шаруватих кристалах SnS<sub>2</sub>, що не відповідає анізотропії ефективних мас носіїв заряду, характерне практично для більшості шаруватих кристалів. Так, наприклад, для шаруватих кристалів InSe анізотропія електропровідності досягає  $\sigma_{\parallel c} / \sigma_{\perp c} \sim 10^5$  [26], натомість за даними циклотронного резонансу [27] ефективні маси електронів перпендикулярно до площини шарів ( $m_{e\perp} = 0.08m_0$ ) навіть менші ніж в площині шарів ( $m_{e\parallel} = 0.13m_0$ ).

Висока анізотропія електропровідності шаруватих кристалів SnS<sub>2</sub> не є також наслідком двовимірності зонної структури, оскільки виконані нами теоретичні розрахунки [25] і експериментальні дані дослідження краю оптичного поглинання [17] вказують на тривимірний характер енергетичних зон.

Враховуючи, що зонна структура шаруватих кристалів, всупереч очікуваному, далека від двовимірної і нагадує скоріш зонну структуру тривимірних кристалів, Еванс і Юнг [28] показали, що анізотропію електропровідності, обумовлену відно-

шенням ефективних мас, можна очікувати на рівні між 1 і 10. Отже, в досконалих шаруватих кристалах не повинна спостерігатися сильна анізотропія, яка має місце в реальних кристалах  $\text{SnS}_2$  і досягає  $\sim 10^4$ .

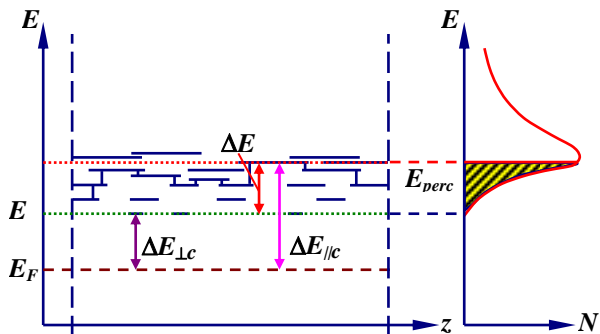


Рис. 5. Модель перенесення носіїв заряду поперек шарів. Просторовий та енергетичний розподіл електронних станів зображено горизонтальними лініями. Вертикальні лінії вказують напрямки можливих перескоків носіїв заряду [24].

Сильна анізотропія електропровідності в реальних шаруватих кристалах обумовлена наявністю в них різного роду протяжних дефектів, які спричиняють утворення потенціальних бар'єрів для руху носіїв заряду поперек шарів. Виникненню численних плоских дефектів, дефектів упаковки шарів, гвинтових дислокацій [9] сприяє слабкий міжшаровий ван-дер-ваальсовий зв'язок в шаруватих кристалах. Наявність дефектів упаковки в реальних шаруватих кристалах приводить до порушення трансляційної інваріантності у напрямку, перпендикулярному до шарів, у той час як уздовж шарів трансляційна інваріантність зберігається [24]. Тому реальні шаруваті кристали слід розглядати як структури з одновимірним розупорядкуванням уздовж кристалографічної осі  $c$ . Теоретичні викладки впливу одновимірної неупорядкованості шаруватих напівпровідників у напрямку, перпендикулярному до шарів, на величину статичної електропровідності приведені в роботах [24]. У цій моделі вважається, що безлад є недиагональним і задається розподілом матричних елементів перескоків електронів з шару в шар, а сам механізм статичної провідності у напрямку, перпендикулярному до шарів, описується одновимірною моделлю перес-

кокової провідності. Такий характер провідності вздовж осі  $c$  зв'язаний з локалізацією хвильових функцій електронів у скінченному числі шарів, викликаною дефектами упаковки.

По аналогії з аморфними напівпровідниками, феноменологічний опис властивостей переносу в шаруватих кристалах можна здійснити, увівши край рухливості ( $E_{perc}$ ) для провідності поперек шарів (рис. 5) [24]. Внаслідок розповсюдженого характеру блохівських хвильових функцій вздовж шарів, енергія активації переносу в режимі постійного струму у цьому напрямку рівна  $E_a = E_0 - E_{perc}$ , як у звичайному напівпровіднику, а поперек шарів ефективна енергія активації  $E_a = E_{perc} - E_F$  (рис. 5). Тоді  $E_{perc} - E_0 = \Delta E$  є експериментально визначена енергія активації переносу у режимі постійного струму поперек шарів (рівняння 2).

## Висновок

Незалежно від методу та умов вирощування із стехіометричної шихти завжди виростають кристали  $\text{SnS}_2$   $n$ -типу провідності, а умови вирощування (температура гарячої та холодної зон, тип транспортера) впливають на величину електропровідності, яка змінюється в широких межах  $10^{-1} \div 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Висока анізотропія електропровідності, притаманна шаруватим кристалом  $\text{SnS}_2$ , не відповідає анізотропії ефективних мас носіїв заряду, а може бути пояснена тільки з врахуванням їх реальної дефектної кристалічної структури.

В шаруватих кристалах  $\text{SnS}_2$  має місце одночасне домінування двох різних механізмів перенесення заряду в різних кристалографічних напрямках. Провідність уздовж тришарових пакетів здійснюється шляхом перенесення заряду по протяжним станам у зоні провідності, а в напрямку, перпендикулярному до шарів, має місце перескоковий характер перенесення заряду.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Блецкан Д.И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе. – Ужгород. ВАТ «Видавництво «Закарпаття»». – 2004. – Т. I. – 292 с.
2. Morales J., Perez-Vicente C., Torado J.L. Chemical and electrochemical lithium intercalation and staging in  $2H\text{-SnS}_2$  // Sol. St. Ionics. – 1992. – V.51, № 3–4. – P.133–138.
3. Zai J., Wang K., Su Y., Qian X., Chen J. High stability and superior rate capability of three-dimensional hierarchical  $\text{SnS}_2$  microspheres as anode material in lithium ion batteries // J. Power Sources. – 2011. – V. 196. – P. 3650–3654.
4. Shi W., Huo L., Wang H., Zhang H., Yang J., Wei P. Hydrothermal growth and gas sensing property of flower-shaped  $\text{SnS}_2$  nanostructures // Nanotechnol. – 2006. – V. 17, № 12. – P.2918–2924.
5. Schlaf R., Pettenkofer C., Jaegermann W. Band lineup of a  $\text{SnS}_2/\text{SnSe}_2/\text{SnS}_2$  semiconductor quantum well structure prepared by van der Waals epitaxy // Journal of Applied Physics. – 1999. – V. 85, № 9. – P. 6550–6556.
6. Катеринчук В.М., Ковалюк М.З. Вплив інверсійного шару на електричні властивості гетеропереходу n- $\text{SnS}_2$ -p-InSe // Укр. фіз. ж. - 1993. - Т. 38, № 2. - С. 259-262.
7. Arora S.K., Patel D.H., Agarwal M.K. Electrical and optical behaviour of vapour-grown  $\text{SnS}_2$  crystals // J. Mater. Sci. – 1994. – V. 29. – P. 3979–3983.
8. Kourtakis K., DiCarlo J., Kershaw R., Dwight K., Wold A. Preparation and characterization of  $\text{SnS}_2$  // J. Solid State Chem. – 1988. – V. 76. – P. 186–191.
9. Блецкан Д.И., Копинец И.Ф., Миголинец И.М., Микуланинец С.В. Получение и исследование свойств монокристаллов  $\text{SnS}_2$  // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1976. – Т. 12, № 12. – С. 2138–2141.
10. Блецкан Д.И. Получение, оптические и фотоэлектрические свойства  $2H$ - и  $4H$ -политипов  $\text{SnS}_2$  // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1984. – Т. 20, № 9. – С. 1454–1458.
11. George J., Valsala Kumari C.K. Electrical characterization of tin disulphide crystals // Solid State Commun. – 1984. – V. 49, № 1. – P. 103–106.
12. Conroy L., Park K.C. Electrical properties of the group IV disulfides  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{ZnS}_2$ ,  $\text{HfS}_2$ , and  $\text{SnS}_2$  // Inorg. Chem. – 1968. – V. 7, № 3. – P. 459–463.
13. Said G., Lee P.A. Electrical conduction mechanisms in tin disulphide // Phys. Status Solidi (a). – 1973. – V. 15, № 1. – P.99–103.
14. Shibata T., Muranushi Y., Miura T., Kishi T. Electrical characterization of  $2H\text{-SnS}_2$  single crystals synthesized by the low temperature chemical vapor transport method // J. Phys. Chem. Solids. – 1991. – V. 52, № 3. – P. 551–553.
15. Ishizawa Y., Fujuki Y. Hall mobility in  $\text{SnS}_2$  single crystals // J. Phys. Soc. Japan. – 1973. – V. 35, № 4. – P. 1259.
16. Patil S.G., Tredgold R.H. Electrical and photoconductive properties of  $\text{SnS}_2$  crystals // J.Phys. D: Appl. Phys. – 1971. – V.4, № 5. – P. 718–722.
17. Domingo G., Itoga R.S., Kannewurf C.R. Fundamental optical absorption in  $\text{SnS}_2$  and  $\text{SnSe}_2$  // Phys. Rev. – 1966. – V. 143, № 2. – P. 536–541.
18. Lee P.A., Said G., Davis R. Negative resistance and switching effect in the single crystal layer compounds  $\text{SnS}_2$  and  $\text{ZnS}_2$  // Solid State Commun. – 1969. – V. 7, № 18. – P. 1359–1361.
19. Gowers J.P., Lee P.A. Mobility of electrons in  $\text{SnS}_2$  single crystals // Solid State Commun. – 1970. – V. 8, № 18. – P. 1447–1449.
20. Acharya S., Srivastava O.N. Electronic bandgap measurements of  $\text{SnS}_2$  polytypes // Phys. Status Solidi (a). – 1979. – V. 56, № 1. – P. K1–K4.
21. Acharya S., Srivastava O.N. Electronic behaviour of  $\text{SnS}_2$  crystals // Phys. Stat. Solidi (a). – 1981. – V. 65, № 2. – P. 717–723.
22. Julien C., Eddrief M., Samaras I., Balkanski M. Optical and electrical characterizations of  $\text{SnSe}$ ,  $\text{SnS}_2$  and  $\text{SnSe}_2$  single crys-



- tals // Mater. Sci. Eng. B. – 1992. – V.15, №1. – P. 70–72.
23. Sharp L., Soltz D., Parkinson B.A. Growth and characterization of tin disulfide single crystals // Crystal Growth & Design. – 2006. – V.6, № 6. – P.1523–1527.
24. Maschke K. Influence of stacking disorder on the electronic properties of layered semiconductors // Crystal Research and Technology. – 1981. – V. 16, № 2. – P. 265–269.
25. Блецкан Д. І., Фролова В. В., Глухов К. Є. Електронна структура  $2H\text{-SnS}_2$  // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2009, № 25, С.8–23
26. Savitskii P.I., Mintyanskii I.V., Kovalyuk Z.D. Annealing effect on conductivity anisotropy in indium selenide single crystals // Physica Status Solidi (a). – 1996. – V. 155, № 2. P. 451–460.
27. Kress-Rogers E., Nicholas R.J., Portal J.C., Chevy A. Cyclotron resonance studies on bulk and two-dimensional conduction electrons in InSe // Solid State Communications. – 1982. –V 44, № 3. – P. 379–383.
28. Evans B.L., Young P.A. Delocalized excitons in thin anisotropic crystals // Phys. Stat. Sol. B. – 1968. – V.25, № 1. – P. 417–425.
29. Fivaz R. C., Schmid Ph. E. Transport properties of layered semiconductors // Physics and chemistry of materials with layered structures, by D.Reidel Publishing Company, Dordrech-Holland. – 1976. – P. 343–384.

Стаття поступила в редакцію 04.02.2015.

D.I. Bletskan, V.V. Frolova

Uzhgorod National University, Voloshyn Str., 54, Uzhhorod, 88000

## THE INFLUENCE OF GROWTH METHOD AND CONDITIONS ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{SnS}_2$ CRYSTALS

Research results of an electrical conductivity, Hall mobility and effective masses of electrons and holes in layered crystals  $\text{SnS}_2$ , grown up by CTR, static sublimation and Bridgman methods are generalized. It is shown that the high value of anisotropy of electrical conductivity ( $\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c} = 10^3 \div 10^4$ ) is not associated with the anisotropy of effective masses of electrons and it is caused by the presence of plane extended defects of layers packing in real crystals, which are the potential barriers for electrons.

**Keywords:** tin disulphide, electrical conductivity, carrier mobility, effective masses.

Д.И. Блецкан, В.В. Фролова

Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

## ВЛИЯНИЕ МЕТОДА И УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{SnS}_2$

Обобщенно результаты исследования электропроводности, холловской подвижности и эффективных масс электронов и дырок в слоистых кристаллах  $\text{SnS}_2$ , выращенных методами ХТР, статической сублимации и Бриджмена. Показано, что высокое значение анизотропии электропроводности ( $\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c} = 10^3 \div 10^4$ ) не связано с анизотропией эффективных масс электронов, а обусловлено наличием плоских протяженных дефектов упаковки слоев в реальных кристаллах, которые являются потенциальными барьерами для электронов.

**Ключевые слова:** дисульфид олова, электропроводность, подвижность носителей заряда, эффективные массы.