

PACS: 62.50.+p, 74.62.Fj, 77.84.-s

Ю.И. Тягур<sup>1</sup>, И.Ю. Тягур<sup>2</sup>

ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО  
СОПРОТИВЛЕНИЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ ВБЛИЗИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА  
В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

<sup>1</sup>Ужгородский национальный университет  
ул. Пидгирна, 46, г. Ужгород, 88000, Украина

<sup>2</sup>International Center for Piezoelectric Research, Technical University of Liberec  
6 Halkova str., CZ-461 17 Liberec 1, Czech Republic  
E-mail: irena.tjagur@centrum.cz

Статья поступила в редакцию 9 ноября 2009 года

*Исследованы зависимости электрического сопротивления  $R$  от давления  $p$  для кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при фиксированных температурах вблизи давления фазового перехода  $p \approx 0.2$  GPa. Установлено, что в сегнето- и параэлектрической фазах зависимость  $R(p)$  уменьшается с увеличением давления и описывается степенными уравнениями  $R(p)/R_{01} = (1 - p/p_{01})^{N_1}$  и  $R(p)/R_{02} = (1 - p/p_{02})^{N_2}$  соответственно. Из экспериментальных результатов методом аппроксимации найдены параметры уравнений. Получены зависимости относительного давленческого коэффициента электрического сопротивления  $\alpha_T$  от давления в сегнетоэлектрической фазе при трех различных фиксированных температурах для кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (314, 291 и 268 K) и  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  (171, 145 и 120 K). Проведена оценка зависимости  $\mu(p)$ .*

**Ключевые слова:**  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  – сегнетоэлектрик-полупроводник, электрическое сопротивление, давление, температура, фазовый переход

### Введение

Кристаллы тиогиподифосфата олова  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  являются фотосегнетоэлектрическими полупроводниковыми кристаллами группы  $A_2^{IV}B_2^V C_6^{VI}$  [1–10]. Спонтанная поляризация образцов вблизи направления [100] составляет  $0.16 \text{ C/m}^2$  [11]. В сегнетоэлектрической фазе образцы кристаллов принадлежат к моноклинной сингонии  $P_C$ . При температуре  $T_0 = 339 \pm 3$  K и атмосферном давлении в кристаллах происходит сегнетоэлектрический фазовый переход (СЭФП) второго рода, близкий к трикритической точке (ТСР) [11–14]. При фазовом переходе происходит изменение симметрии  $P_C \leftrightarrow P2_1/C$  [1–4]. При увеличении высокого гидростатического давления  $p$ , приложенного к образ-

цу кристалла, температура СЭФП уменьшается [12–14]. Нами получено уравнение [13], которое хорошо описывает зависимость температуры СЭФП от давления в режиме охлаждения образца:

$$T_{0C}(p) = T_0 \left( 1 - \frac{p}{p_0} \right)^n, \quad (1)$$

где  $T_0 = (336.80 \pm 0.61)$  К – температура СЭФП при атмосферном давлении;  $p_0 = (1.35 \pm 0.15)$  GPa – давление СЭФП при температуре, близкой к нулю Кельвина;  $n = (0.91 \pm 0.12)$  – показатель степени уравнения (1). На  $p$ – $T$ -диаграмме кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  вблизи давления  $p \approx 0.2$  GPa происходит изменение рода фазового перехода со второго на первый, и наблюдается расщепление линии СЭФП [12–14].

На сегодня известен ряд публикаций по исследованию физических свойств и  $p$ – $T$ -диаграмм сегнетоэлектриков  $\text{A}_2^{\text{IV}}\text{B}_2^{\text{V}}\text{C}_6^{\text{VI}}$  [1–10]. Однако все еще остаются мало изученными вопросы зависимости электрического сопротивления  $R$  и относительного давленческого коэффициента электрического сопротивления  $\alpha_T$  кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  от давления вблизи фазового перехода. Изучение этих вопросов необходимо для разработки сенсоров и пороговых датчиков высоких давлений на основе сегнетоэлектрических материалов.

### Теоретическая часть

Известно [15,16], что зависимость электрического сопротивления  $R$  от давления  $p$  при фиксированной температуре  $T$  для элемента образца определяется соотношением вида

$$R(p) = \frac{l}{S} \rho(p) = \frac{l}{S} \frac{1}{\sigma(p)} = \frac{l}{S} \frac{1}{en(p)\mu(p)}, \quad (2)$$

где  $l$  – длина,  $S$  – площадь,  $\rho$  – удельное электрическое сопротивление,  $\sigma$  – удельная электрическая проводимость,  $e$  – заряд электрона,  $n$  – концентрация,  $\mu$  – подвижность свободных носителей заряда. Зависимости  $n(p)$  и  $\mu(p)$  описываются уравнениями

$$n(p) = n_0 e^{-\frac{E(T,p)}{2kT}}, \quad (3)$$

$$\mu(p) = \frac{v(p)}{E} = \frac{e\tau(p)}{m^*(p)}. \quad (4)$$

С учетом изложенного уравнение (2) преобразуем к виду

$$R(p) = \frac{lm_0^*}{Se^2 n_0 \tau_0} \frac{e^{\frac{\Delta E_g(T,p)}{2kT}} (1 + \delta p)}{(1 + \xi p)} = R_0 \frac{e^{\frac{\Delta E_g(T,p)}{2kT}} (1 + \delta p)}{(1 + \xi p)}, \quad (5)$$

где  $E(T, p)$  – зависимость энергии залегания примесных уровней  $E_i$  или энергии ширины запрещенной зоны  $E_g$  от давления в сегнетоэлектрической (параэлектрической) фазе кристалла при фиксированной температуре;  $v$  – скорость свободных носителей заряда в приложенном электрическом поле  $E$  (скорость дрейфа);  $\tau$  – среднее время свободного пробега носителей заряда (время релаксации);  $m^*$  – эффективная масса носителей заряда;  $\Delta E_g(T, p) = E_g(T, p) - E_g(T, 0)$  – прирост ширины запрещенной зоны с ростом давления при фиксированной температуре ( $E_g(T, p)$  – зависимость ширины запрещенной зоны от давления при фиксированной температуре,  $E_g(T, 0)$  – температурная зависимость ширины запрещенной зоны при давлении, равном 0.0001 GPa);  $\delta$  – относительный давленческий коэффициент эффективной массы;  $\xi$  – относительный давленческий коэффициент времени релаксации. Предполагалось (4), что в сегнето- и параэлектрической фазах вдали от фазового перехода эффективная масса  $m^*$  и время  $\tau$  с изменением давления изменяются линейно:  $m^*(p) = m_0^*(1 + \delta p)$ ,  $\tau(p) = \tau_0(1 + \xi p)$  [10,15,16]. Также предполагается, что изменения  $\Delta E_g$  (5) будут незначительны в сравнении с изменениями полупроводниковых свойств в пределах применяемых давлений.

Из зависимости (5) получаем энергетическую функцию  $E_{gR}(T, p)$ , которая имеет вид

$$E_{gR}(T, p) = 2kT \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right) + E_g(T, 0) = E_g(T, p) + 2kT \ln(1 + \delta p) - 2kT \ln(1 + \xi p). \quad (6)$$

Она характеризует совокупное изменение ширины запрещенной зоны, эффективной массы и времени релаксации с изменением давления. При условии, что эффективная масса и время релаксации с изменением давления не изменяются ( $\delta = 0$ ,  $\xi = 0$ ), функция  $E_{gR}(T, p)$  описывает изменение ширины запрещенной зоны с изменением давления, т.е.  $E_g(T, p)$ .

Определим коэффициенты  $\delta$  и  $\xi$ . Для этого линейный член под логарифмом в уравнении (6) разложим в ряд и возьмем 2 первых члена ряда. В этом случае согласно теории величина  $\delta p$  должна удовлетворять условию:  $-1 < \delta p \leq 1$ . Это условие выполняется, так как  $\delta < 1$  и величина внешнего приложенного к образцу давления в эксперименте и расчетах берется в гигапаскалях. Полученное уравнение имеет вид

$$E_{gR}(T, p) = E_{g00} + (-E_{g00}\beta + 2kT\delta - 2kT\xi)p + (-kT\delta^2 - kT\xi^2)p^2 = A_0 + A_1p + A_2p^2, \quad (7)$$

где  $E_{g00}$  – ширина запрещенной зоны при  $p = 0.0001$  GPa,  $\beta$  – относительный давленческий коэффициент ширины запрещенной зоны и соответственно фиксированной температуры.

Из уравнения (7) через коэффициенты  $A_0, A_1, A_2, dE_g/dp$  находим соотношение, связывающее  $\delta$  и  $\xi$ :

$$\frac{(\delta - \xi)}{(\delta^2 + \xi^2)} = \frac{-(A_1 + E_{g00}\beta)}{2A_2} = \frac{-(A_1 + dE_g / dp)}{2A_2}. \quad (7a)$$

Видно, что знак в правой части уравнения определяют параметры  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $dE_g/dp$ . Для сегнетоэлектрической фазы коэффициенты  $A_1$ ,  $A_2$  находим из уравнений (6), (8):

$$E_{gR}(T, p) = 2kT \ln\left(\frac{R(p)}{R_{01}}\right) + E_g(T, 0) = 2kTN_1 \ln\left(1 - \frac{p}{p_{01}}\right) + E_g(T, 0)$$

(член под логарифмом в уравнении разложим в ряд). После вычислений соотношение (7a) приведем к виду

$$\frac{(\delta - \xi)}{(\delta^2 + \xi^2)} = \frac{p_{01}^2 (dE_g / dp)}{2kTN_1} - p_{01}.$$

Значения величин  $p_{01}$ ,  $N_1$  приведены в таблице. При температуре 300 К для сегнетоэлектрической фазы  $dE_g/dp \approx -0.60$  eV/GPa [5,13]. Тогда уравнение, связывающее  $\delta$  и  $\xi$ , в сегнетоэлектрической фазе для монокристаллического образца имеет вид:  $\frac{(\delta - \xi)}{(\delta^2 + \xi^2)} \approx -4.1$ . На компьютере рассчитана функция

$\delta(\xi) \approx [-0.24 \pm \sqrt{(0.24)^2 - 4(\xi^2 - 0.24\xi)}] / 2$  и найдены координаты экстремумов. Из зависимости  $\delta(\xi)$  следует, что в сегнетоэлектрической фазе, когда правая часть уравнения (7a) имеет знак «минус» ( $-4.1$ ), коэффициент  $\xi$  имеет знак «плюс» ( $\xi \approx +0.12$  GPa<sup>-1</sup>), а  $\delta_1$  – знак «минус» ( $\delta_1 \approx -0.29$  GPa<sup>-1</sup>) или «плюс» ( $\delta_2 \approx +0.05$  GPa<sup>-1</sup>). Это, по-видимому, будет означать, что время  $\tau$  увеличивается, а эффективная масса  $m^*$  уменьшается (или слабо увеличивается) с ростом давления. В этом случае подвижность  $\mu$  (4) будет повышаться, а электрическое сопротивление  $R$  (2) – уменьшаться с увеличением давления.

Таблица

**Физические параметры аппроксимации зависимости  $R(p)$  в соответствии с уравнениями (8) и (9)**

	$R_{01}$	$p_{01}$ , GPa	$N_1$	$R_{02}$	$p_{02}$ , GPa	$N_2$
1	$(267.52 \pm 0.55) \cdot 10^6 \Omega \cdot m$	0.196	0.026	$(265.04 \pm 0.75) \cdot 10^6 \Omega \cdot m$	0.203	-0.068
2	$(1015.5 \pm 2.8) \cdot 10^7 \Omega$	0.230	0.072	$(242.8 \pm 7.1) \cdot 10^7 \Omega$	0.194	-0.940
3	$(11.75 \pm 0.19) \cdot 10^9 \Omega$	0.220	0.150	$(16.91 \pm 0.27) \cdot 10^9 \Omega$	0.220	+0.560

В данной работе приведены экспериментальные исследования зависимостей  $R(p)$  вблизи фазового перехода, вблизи трикритической точки  $p = 0.20 \pm \pm 0.03$  GPa при фиксированных температурах. Показано, что для сегнетоэлектрической фазы при  $0 \leq p \leq p_0$  зависимость  $R(p)$  хорошо описывается степенным уравнением вида

$$R(p)_{\text{fe}} = R_{01} \left( 1 - \frac{p}{p_{01}} \right)^{N_1}, \quad (8)$$

где давление  $p_{01}$  равно или немного больше величины давления фазового перехода при фиксированной температуре,  $R_{01}$  – электрическое сопротивление сегнетоэлектрической фазы при  $p = 0.0001$  GPa ( $p \approx 0$ ),  $N_1$  – показатель степени уравнения в сегнетоэлектрической фазе.

Для параэлектрической фазы при  $p_0 \leq p$  зависимость  $R(p)$  представлена уравнением

$$R(p)_{\text{pa}} = R_{02} \left( \frac{p}{p_{02}} - 1 \right)^{N_2}, \quad (9)$$

где давление  $p_{02}$  равно или немного меньше величины давления фазового перехода при фиксированной температуре,  $R_{02}$  – электрическое сопротивление,  $N_2$  – показатель степени уравнения в сегнетоэлектрической фазе.

Безразмерный показатель степени  $N_1$  в соотношении (8) при  $p = 0$  связан с относительным давленческим коэффициентом электрического сопротивления  $\alpha_T$  уравнением вида

$$N_1 = -\alpha_T p_{01}. \quad (10)$$

Зависимость величины относительного значения электрического сопротивления  $R/R_{01}$  от высокого давления определяется уравнением

$$\frac{R(p)}{R_{01}} = \left( 1 - \frac{p}{p_{01}} \right)^{N_1}. \quad (11)$$

Функция логарифма натурального от уравнения (11) имеет вид

$$\ln \left( \frac{R(p)}{R_{01}} \right) = N_1 \ln \left( 1 - \frac{p}{p_{01}} \right). \quad (12)$$

Зависимость относительного давленческого коэффициента электрического сопротивления  $\alpha_T$  от давления описывается соотношением

$$\alpha_T(p) = \frac{d}{dp} \left[ \ln \left( \frac{R(p)}{R_{01}} \right) \right] = \frac{1}{R(p)} \frac{dR(p)}{dp} = \frac{\left( -\frac{N_1}{p_{01}} \right)}{\left( 1 - \frac{p}{p_{01}} \right)}. \quad (13)$$

Из уравнения (13) видно, что обратная зависимость относительного давленческого коэффициента  $(\alpha_T(p))^{-1}$  имеет линейную зависимость вида

$$(\alpha_T(p))^{-1} = \frac{R(p)}{dR(p)/dp} = -\frac{p_{01}}{N_1} + \frac{1}{N_1} p = -a_1 + b_1 p. \quad (14)$$

Зависимость энергетических характеристик, которые характеризуют изменение электрического сопротивления от давления при фиксированной температуре, определяется приведенными ниже уравнениями.

Зависимость прироста энергетической величины  $\Delta E_{gR}(T, p)$  с повышением давления определяется уравнением

$$\Delta E_{gR}(T, p) = 2kT \ln \left( \frac{R(p)}{R_{01}} \right) = 2kTN_1 \ln \left( 1 - \frac{p}{p_{01}} \right). \quad (15)$$

Величина  $\Delta E_{gR}(T, p)$  связана с изменением прироста ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g(T, p)$  с повышением давления. Она равна изменению прироста запрещенной зоны  $\Delta E_g(T, p)$  в том случае, когда подвижность носителей заряда не зависит от давления или этой зависимостью можно пренебречь.

Зависимость энергетической функции  $E_{gR}(T, p)$  от давления выражается уравнением

$$E_{gR}(T, p) = 2kT \ln \left( \frac{R(p)}{R_{01}} \right) + E_g(T, 0) = 2kTN_1 \ln \left( 1 - \frac{p}{p_{01}} \right) + E_g(T, 0), \quad (16)$$

где  $E_g(T, 0)$  – значение ширины запрещенной зоны кристалла при  $p = 0$  и фиксированной температуре эксперимента. Значение  $E_g(T, 0)$  находят путем оптических исследований зависимости ширины запрещенной зоны от температуры при атмосферном давлении.

Давленческий коэффициент функции  $E_{gR}(T, p)$  при фиксированной температуре выражается уравнением

$$\begin{aligned} \frac{dE_{gR}(T, p)}{dp} &= \frac{d}{dp} \left[ 2kT \ln \left( \frac{R(p)}{R_{01}} \right) + E_g(T, 0) \right] = \\ &= \frac{d}{dp} \left[ 2kTN_1 \ln \left( 1 - \frac{p}{p_{01}} \right) \right] = \frac{2kT \left( -\frac{N_1}{p_{01}} \right)}{\left( 1 - \frac{p}{p_{01}} \right)}. \end{aligned} \quad (17)$$

Из уравнений (13) и (17) вытекает соотношение

$$\frac{dE_{gR}(T, p)}{dp} = 2kT \frac{1}{R(p)} \frac{dR(p)}{dp}. \quad (18)$$

Обратная функция зависимости  $\frac{dE_{gR}(T, p)}{dp}$  (17) является линейным уравнением

$$\begin{aligned} \frac{1}{dE_{gR}/dp} &= \frac{1}{2kT} (\alpha_T(p))^{-1} = \\ &= \frac{1}{2kT} \left( -\frac{p_{01}}{N_1} + \frac{1}{N_1} p \right) = \frac{1}{2kT} (-a_1 + b_1 p) = -a_2 + b_2 p. \end{aligned} \quad (19)$$

Относительный давленческий коэффициент  $G(T, p)$  энергетической функции  $E_{gR}(T, p)$  определяется уравнением вида

$$G(T, p) = \frac{1}{E_{gR}(T, p)} \frac{dE_{gR}(T, p)}{dp} = \frac{1}{2kTN_1 \ln\left(1 - \frac{p}{p_{01}}\right) + E_g(T, 0)} \frac{2kT\left(-\frac{N_1}{p_{01}}\right)}{1 - \frac{p}{p_{01}}}. \quad (20)$$

Зависимость  $G(T, p)$  аналогична зависимости относительного давленческого коэффициента ширины запрещенной зоны от давления при условии, что подвижность носителей заряда не зависит от давления. В случае зависимости подвижности от давления функция  $G(T, p)$  является относительной эффективной энергетической характеристикой зависимости  $R(p)$ .

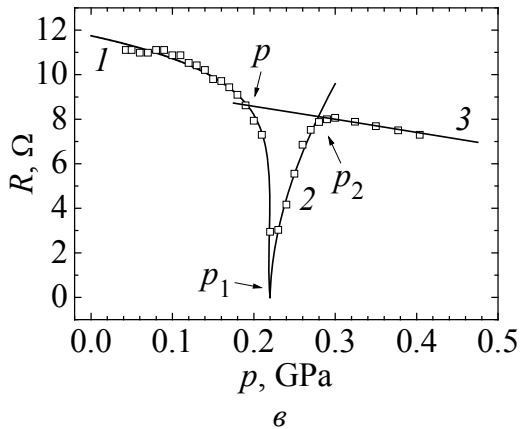
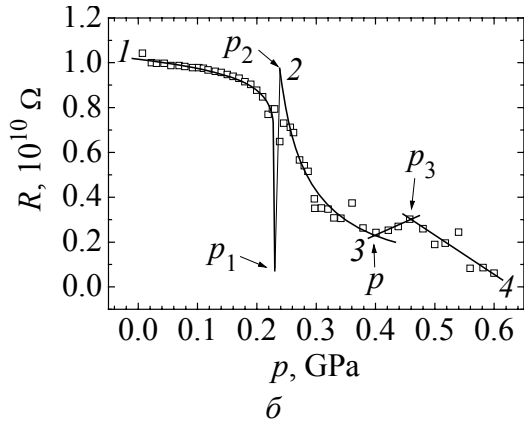
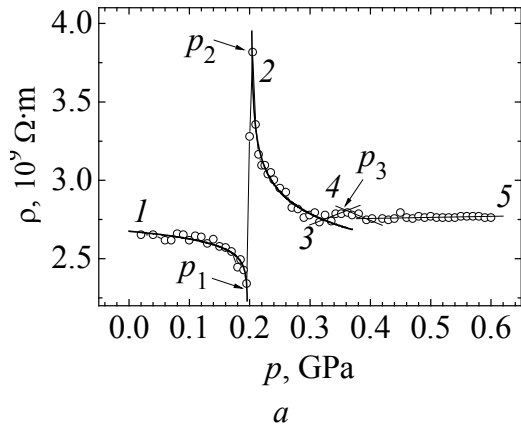
## 2. Экспериментальная часть и обсуждение

Исследования зависимостей электрического сопротивления кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  представлены на рис. 1. Подготовка образцов кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  описана в работах [5,12,19]. Получение полидоменного, униполярного, монодоменного состояний образца осуществляется при помощи специальной технологической процедуры с применением влияния электрического поля, освещения и температурных циклов в окрестности фазового перехода.

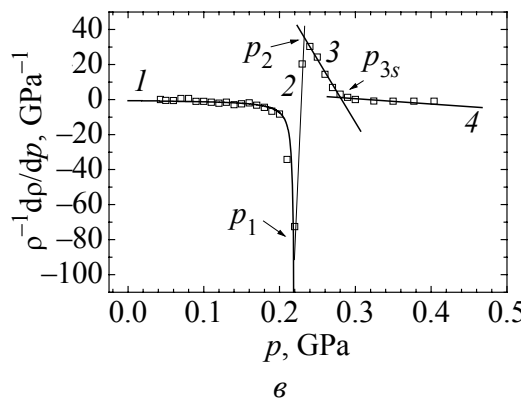
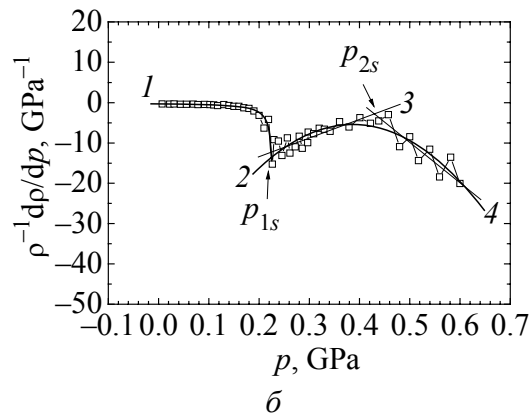
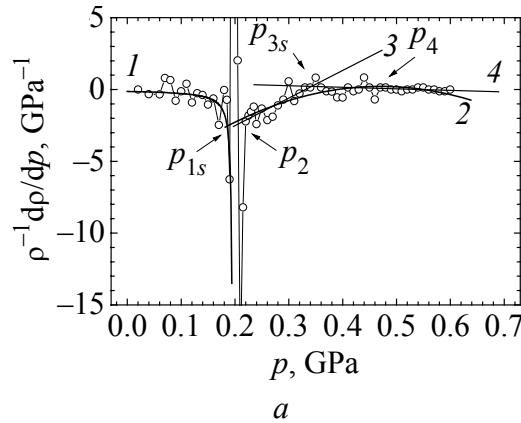
На рис. 1,а представлена зависимость удельного электрического сопротивления  $\rho$  от давления для униполярного образца № 1 при фиксированной температуре измерения  $T = 292.0$  К. Видно, что зависимость  $\rho(p)$  следует анализировать в четырех давленческих интервалах. Первый участок – сегнетоэлектрическая фаза (кривая 1), второй – область фазового перехода (от  $p_1 = 0.196$  ГПа до  $p_2 = 0.206$  ГПа), третий – параэлектрическая фаза вблизи давления фазового перехода  $p_0$  (ра1), четвертый – далекая параэлектрическая фаза (ра2). Возможно, параэлектрическая фаза вблизи давления  $p_0$  является несоразмерной [6,9,13].

В сегнетоэлектрической фазе удельное электрическое сопротивление  $\rho$  (рис. 1,а, кривая 1), электрическое сопротивление  $R$  (рис. 1,б,в, кривые 1) образцов резко уменьшаются при увеличении давления, включительно до точки фазового перехода. Такое изменение электрического сопротивления с ростом давления удачно описывается степенной зависимостью (8). Для сегнетоэлектрической фазы параметры аппроксимации  $R_{01}, p_{01}, N_1$  для исследованных образцов приведены в таблице. Анализ результатов исследований параметров  $R_{01}, p_{01}, N_1$  показывает, что для естественных униполярных образцов значение критического коэффициента  $N_1$  примерно в 6 раз меньше его значения для монодоменного образца.

При наличии параметров  $R_{01}, p_{01}, N_1$  из уравнений (10)–(20) легко рассчитать ряд аналоговых зависимостей, которые дополнительно характеризуют поведение  $R(p)$ . Расчет и анализ этих зависимостей показывают, что они хорошо описывают экспериментальные результаты (рис. 2 и 3).

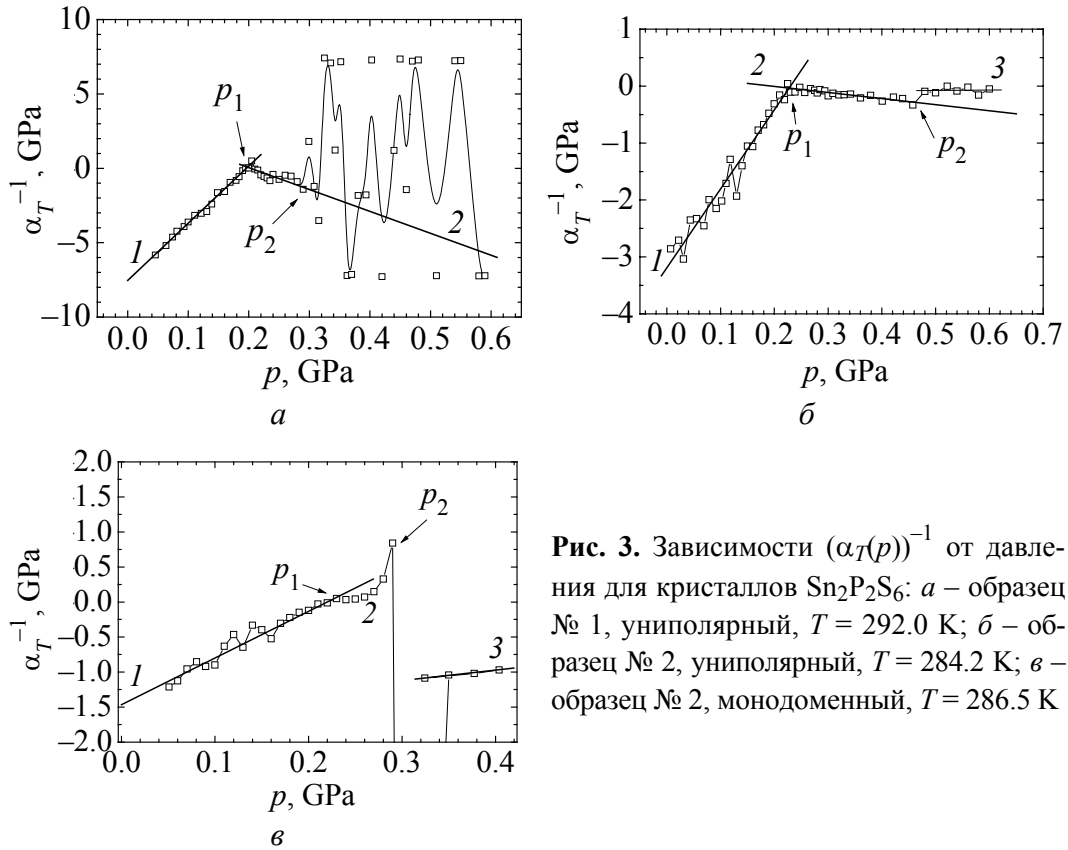


**Рис. 1.** Зависимости электрического сопротивления от давления для кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ : *a* –  $\rho(p)$ , образец № 1, униполярный,  $T = 292.0$  К; *б* –  $R(p)$ , образец № 2, униполярный,  $T = 284.2$  К; *в* –  $R(p)$ , образец № 2, монодоменный,  $T = 286.5$  К



**Рис. 2.** Зависимости относительного давленческого коэффициента электрического сопротивления от давления для кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ : *a* –  $\rho^{-1}(p)[d\rho(p)/dp]$ , образец № 1, униполярный,  $T = 292.0$  К; *б* –  $R^{-1}(p)[dR(p)/dp]$ , образец № 2, униполярный,  $T = 284.2$  К; *в* –  $R^{-1}(p)[dR(p)/dp]$ , образец № 2, монодоменный,  $T = 286.5$  К





**Рис. 3.** Зависимости  $(\alpha_T(p))^{-1}$  от давления для кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ : *a* – образец № 1, униполярный,  $T = 292.0$  К; *б* – образец № 2, униполярный,  $T = 284.2$  К; *в* – образец № 2, монодоменный,  $T = 286.5$  К

Для атмосферного давления для кривых 1 на рис. 1*a, б* и *в* определены относительные коэффициенты  $\alpha_T(p=0) = -N_1 / p_{01}$  (13) соответственно  $-0.133$ ,  $-0.313$ ,  $-0.682 \text{ GPa}^{-1}$ .

Найдена зависимость давленческого коэффициента  $dE_{gR}(T, p)/dp$  энергетической функции  $E_{gR}(T, p)$  от давления:

$$\frac{dE_{gR}(T, p)}{dp} = 2kT \frac{1}{R(p)} \frac{dR(p)}{dp} = 2kT\alpha_T(p) = 1.7234 \cdot 10^{-4} \left( \frac{\text{eV}}{\text{K}} \right) T\alpha_T(p). \quad (21)$$

Для образцов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  рассчитаны коэффициенты  $dE_{gR}(T, p)/dp$  для температур 292, 284.2 и 286.5 К при атмосферном давлении: соответственно  $-0.007$ ,  $-0.015$  и  $-0.034 \text{ eV/GPa}$  (рис. 1).

Из приведенного результата следует, что параметры  $N_1$ , коэффициенты  $\alpha_T(p=0)$ ,  $dE_{gR}(T, p)/dp$  увеличиваются от униполярного образца к монодоменному. Различные значения приведенных параметров, коэффициентов исследуемых образцов могут быть связаны с доменами и дефектами. Таким образом, коэффициент оптической ширины запрещенной зоны, который для сегнетоэлектрической фазы примерно равен:  $dE_g(T, p)/dp = -0.60 \text{ eV/GPa}$  [5,13], является по абсолютной величине больше найденных из зависимости  $R(p)$  коэффициентов  $dE_{gR}(T, p)/dp$ . Это может свидетельствовать о том, что в зависимость  $R(p)$  свой вклад вносит зависимость подвижности от давления.

В параэлектрической фазе ра1 вблизи давления фазового перехода для униполярных образцов (рис. 1,а, кривая 3 и рис. 1,б, кривая 2) зависимости  $\rho(p)$  и  $R(p)$  резко уменьшаются с ростом давления. В этой фазе вблизи давления фазового перехода для монокристаллического образца (рис. 1,в, кривая 2) зависимость  $R(p)$  резко увеличивается с ростом давления и вблизи  $p = 0.279$  GPa испытывает излом, приводящий к ее уменьшению. Методом аппроксимации экспериментальных зависимостей  $\rho(p)$  и  $R(p)$  в параэлектрической фазе ра1 было установлено, что они хорошо описываются уравнением (9). Для кривых 2 рис. 1 найдены параметры  $R_{02}, p_{02}, N_2$ , которые приведены в таблице.

В параэлектрической фазе в экспериментальных зависимостях  $\rho(p)$  (рис. 1,а) и  $R(p)$  (рис. 1,б) наблюдался незначительный пик при давлениях соответственно 0.36 и 0.46 GPa. По аналогии с  $x$ - $T$ -диаграммой кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  [6,9] допустим, что этот пик связан с проявлением структурного фазового перехода на  $p$ - $T$ -диаграмме кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при координатах  $(p_i, T_i)$ . Далее с увеличением давления для  $p > p_3$  зависимости  $\rho(p)$  и  $R(p)$  могут быть описаны линейными уравнениями.

На рис. 2 представлены зависимости относительного давленческого коэффициента электрического сопротивления  $\alpha_T$  от высокого давления для кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . В сегнетоэлектрической фазе зависимость  $\alpha_T(p)$  хорошо описывается уравнением (13). Полученные кривые 1 приведены на рис. 2.

В параэлектрической фазе ра1 с ростом давления зависимость  $\alpha_T(p)$  незначительно увеличивается для униполярных образцов (рис. 2,а,б, кривые 3). В параэлектрической фазе ра2 с ростом давления зависимость  $\alpha_T(p)$  уменьшается (рис. 2,а,б, кривые 4). Пересечение линий 3 и 4 образует незначительный пик (рис. 2,а,б).

Для монокристаллического образца в параэлектрической фазе с ростом давления зависимость  $\alpha_T(p)$  линейно уменьшается и при давлении  $p = 0.28$  GPa в ней обнаружен излом (рис. 2,в, кривые 3, 4).

Таким образом, для униполярных или монокристаллических образцов в параэлектрической фазе на участках ра1 и ра2 зависимость  $\alpha_T(p)$  может быть описана линейной функцией вида:  $\alpha_T(p) = D_1 + 2D_2p$  (рис. 2, кривые 3, 4).

В целом для всей параэлектрической фазы для применяемых давлений  $p > p_0$  зависимость  $\alpha_T(p)$  хорошо усредняется квадратичной функцией вида:  $\alpha_T(p) = D_1 + 2D_2p + 3D_3p^2$  (рис. 2,а,б, кривые 2). Линейное и квадратичное уравнения  $\alpha_T(p)$  свидетельствуют о том, что на участке парафазы зависимости  $\rho(p)$  и  $R(p)$  описываются экспоненциальным уравнением [17,18]. Для униполярного образца найдены параметры:  $D_1^{\text{pa}} = (-0.7 + -0.5)$ ,  $D_2^{\text{pa}} = 15.6$ ,  $D_3^{\text{pa}} = 11.3$  для давлений  $0.22 \leq p \leq 0.61$  GPa (рис. 2,а, кривая 2). Зависимость  $\alpha_T(p)$  выявляет незначительный максимум при давлении  $p_{\text{max}} = 0.47$  GPa.

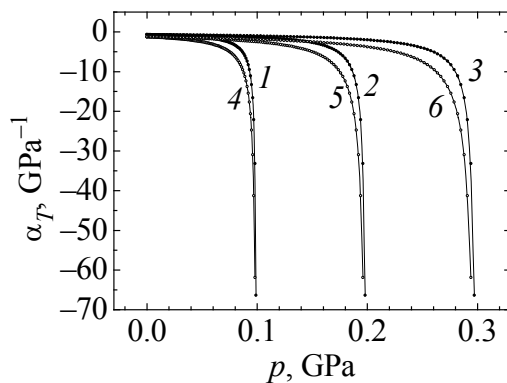
Для того чтобы дополнительно убедиться, какими функциями следует описывать зависимость  $R(p)$  в сегнето- и параэлектрической фазах, были построены зависимости функции  $(\alpha_T(p))^{-1}$  от давления (рис. 3). Из уравнения

(14) следует, если экспериментальная зависимость  $(\alpha_T(p))^{-1}$  является линейной функцией, то зависимость  $R(p)$  хорошо описывается степенным соотношением (8). Из рис. 3 видно, что в сегнетоэлектрической фазе для униполярного и монокристаллического образцов зависимость  $(\alpha_T(p))^{-1}$  является линейной, а значит, зависимости  $\rho(p)$  и  $R(p)$  хорошо описываются степенной функцией (8) (рис. 1, кривая 1). Для униполярных образцов (рис. 3, а, б, кривые 2) в параэлектрической фазе зависимость  $(\alpha_T(p))^{-1}$  является линейной вблизи давления фазового перехода ( $p_{a1}$ ). Для монокристаллического образца в параэлектрической фазе зависимость  $(\alpha_T(p))^{-1}$  нелинейно увеличивается и при давлении 0.29 ГПа выявляет скачок, затем продолжает слабо расти с повышением давления (рис. 3, в, кривые 2, 3).

Исследования зависимостей  $R(p)$  монокристаллических образцов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  показали, что при атмосферном давлении коэффициент  $(\alpha_T(p))^{-1} = -1.47$  ГПа. Этот коэффициент является аналогом модулю упругости  $K$ . Для униполярных образцов его значения намного меньше (рис. 3). Допустим, что мерой коэффициента  $(\alpha_T(p))^{-1}$  является относительный барический коэффициент температуры сегнетоэлектрического фазового перехода  $\frac{1}{T(p)} \frac{dT(p)}{dp}$

(уравнение (1)). Нами установлено [12,13], что для кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  этот коэффициент равен  $-0.68 \text{ ГПа}^{-1}$ , а для кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  –  $(-1.25) \text{ ГПа}^{-1}$ .

На основании изложенных результатов рассчитаны зависимости относительного коэффициента  $\alpha_T$  (13) от давления в сегнетоэлектрической фазе для кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  при различных температурах (рис. 4). Значения коэффициентов зависимости  $\alpha_T(p)$  для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  больше значений этих коэффициентов для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  в интервале всей сегнетофазы.



**Рис. 4.** Зависимости относительного давленческого коэффициента электрического сопротивления  $\alpha_T$  от давления  $p$  для кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (кривая 1 –  $T = 314$  К, кривая 2 –  $T = 291$  К, кривая 3 –  $T = 268$  К) и  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  (кривая 4 –  $T = 171$  К, кривая 5 –  $T = 145$  К, кривая 6 –  $T = 120$  К)

### Выводы

Исследованы зависимости  $\rho(p)$ ,  $R(p)$ ,  $\alpha_T(p)$ ,  $(\alpha_T(p))^{-1}$  для униполярных и монокристаллических образцов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Установлено, что в сегнето- и параэлектрической фазах вблизи давления фазового перехода зависимость  $R(p)$  хорошо описывается степенными уравнениями (8), (9). В широкой параэлектрической фазе

для униполярных, полидоменных образцов зависимость  $\alpha_T(p)$  удовлетворительно описывается квадратичным уравнением. Найдены параметры уравнений. В монодоменном образце в параэлектрической фазе зависимость  $\alpha_T(p)$  проявляет аномалию. В зависимостях  $R(p)$ ,  $\alpha_T(p)$  и других (уравнения (15)–(20)) наблюдаются четкие аномалии при сегнетоэлектрическом фазовом переходе. В параэлектрической фазе на зависимости  $R(p)$  выявлен незначительный пик. Найдены зависимости относительных барических коэффициентов  $\alpha_T$  от давления и установлены параметры уравнений (13) для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ . Значения  $(\alpha_T(p))^{-1}$  монодоменного образца являются большими, чем для униполярного образца. Образец является монодоменным, если значение коэффициента  $\alpha_T$  примерно равно коэффициенту  $\frac{1}{T(p)} \frac{dT(p)}{dp}$  вблизи атмосферного давления.

1. R. Nitsche, P. Wild, Mat. Res. Bull. **5**, 419 (1970).
2. C.D. Carpentier, R. Nitsche, Mat. Res. Bull. **9**, 401 (1974).
3. C.D. Carpentier, R. Nitsche, Mat. Res. Bull. **9**, 1097 (1974).
4. G. Dittmar, H. Schaffer, Z. Naturforsch. **B29**, 312 (1974).
5. Ю.И. Тягур, Ю.Ю. Фирцак, Л.В. Лада, Реферативно-информационный обзор по материалам  $\text{A}_2^{\text{IV}}\text{B}_2^{\text{V}}\text{C}_6^{\text{VI}}$  (1957 – 1991 гг.), Изд-во ППП «Патент», Ужгород (1992).
6. Ю.М. Высочанский, В.Ю. Сливка, Сегнетоэлектрики семейства  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Свойства в окрестности точки Лифшица, Закарпаття, Львов (1994).
7. Д.Г. Семак, В.М. Різак, І.М. Різак, Фото-термо-структурні перетворення халькогенідів, Закарпаття, Ужгород (1999).
8. В.М. Різак, І.М. Різак, Д.Г. Семак, Функціональні халькогенідні напівпровідники, Закарпаття, Ужгород (2001).
9. Yu. Vysochanskii, T. Yanssen, R. Currat, R. Folk, J. Banys, J. Grigas, V. Samulionis, Phase transitions in phosphorus chalcogenide crystals, Vilnius University Publishing House, Vilnius (2006).
10. О.І. Герзанич, Сегнетоэлектрики групи  $\text{A}_2^{\text{IV}}\text{B}_2^{\text{V}}\text{C}_6^{\text{VI}}$  під впливом високого тиску, Видавець Т.Б. Сорока, Львів (2008).
11. Y.I. Tyagur, Ferroelectrics **345**, 91 (2006).
12. Ю.И. Тягур, Е.И. Герзанич, Кристаллография **29**, 957 (1984).
13. Y.I. Tyagur, J. Jun, Ferroelectrics **192**, 187 (1997).
14. Y.I. Tyagur, Ferroelectrics **211**, 299 (1998).
15. В.М. Фридкин, Сегнетоэлектрики–полупроводники, Наука, Москва (1976).
16. К.В. Шалимова, Физика полупроводников, Энергия, Москва (1976).
17. Ю.И. Тягур, Науковий вісник Ужгородського університету. Сер. Фізика № 23, 141 (2008).
18. Y. Tyagur, I. Tyagur, Int. J. High Pressure Research **28**, № 4, 179 (2008)
19. Y. Tyagur, I. Tyagur, A. Kopal, L. Burianova, P. Hana, Ferroelectrics **320**, 35 (2005).

Ю.І. Тягур, І.Ю. Тягур

## ТИСКОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНОГО ОПОРУ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛІВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ БІЛЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ

Досліджено залежності електричного опору  $R$  від тиску  $p$  кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  біля точки фазового переходу  $p \approx 0.2$  GPa при фіксованих температурах. Встановлено, що в сегнето- і параелектричній фазах залежності  $R(p)$  зменшуються з ростом тиску і можуть бути описані рівняннями  $R(p)/R_{01} = (1 - p/p_{01})^{N_1}$  та  $R(p)/R_{02} = (1 - p/p_{02})^{N_2}$  відповідно. Визначено параметри рівнянь. Отримано залежності відносного тискового коефіцієнту електричного опору  $\alpha_T$  від тиску в сегнетоелектричній фазі для трьох різних фіксованих температур для кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (314, 291 та 268 K) і  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  (171, 145 та 120 K). Оцінено залежність  $\mu(p)$ .

**Ключові слова:**  $\text{Sn}_2\text{P}_6\text{S}_6$  – сегнетоелектрик-напівпровідник, електричний опір, тиск, температура, фазовий перехід

Yu.I. Tyagur, I.Yu. Tyagur

## INVESTIGATION OF PRESSURE DEPENDENCES OF ELECTRICAL RESISTANCE NEAR PHASE TRANSITION IN $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ FERROELECTRIC CRYSTALS

Dependences of the electrical resistance  $R$  on pressure  $p$  have been investigated for crystals of  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  under fixed temperatures near the phase transition pressure  $p \approx 0.2$  GPa. It has been determined that in ferro- and paraelectric phases the  $R(p)$  dependence decreases with pressure increase and is described by exponential equations  $R(p)/R_{01} = (1 - p/p_{01})^{N_1}$  and  $R(p)/R_{02} = (1 - p/p_{02})^{N_2}$ , respectively. Parameters of equations have been determined from the experimental results by the approximation method. Dependences of the relative pressure coefficient of electrical resistance  $\alpha_T$  on pressure have been obtained for the ferroelectric phase at three different temperatures for crystals  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (314, 291 and 268 K) and  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  (171, 145 and 120 K). The  $\mu(p)$  dependence has been estimated.

**Keywords:**  $\text{Sn}_2\text{P}_6\text{S}_6$  ferroelectric semiconductor, electrical resistance, pressure, temperature, phase transition

**Fig. 1.** Pressure dependences of electrical resistance for  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  crystals:  $a - \rho(p)$ , sample № 1, unipolar,  $T = 292.0$  K;  $b - R(p)$ , sample № 2, unipolar,  $T = 284.2$  K;  $c - R(p)$ , sample № 2, monodomain,  $T = 286.5$  K

**Fig. 2.** Dependences of relative pressure coefficient of electrical resistance on pressure for  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystals:  $a - \rho^{-1}(p)[d\rho(p)/dp]$ , sample № 1, unipolar,  $T = 292.0$  K;  $b - R^{-1}(p)[dR(p)/dp]$ , sample № 2, unipolar,  $T = 284.2$  K;  $c - R^{-1}(p)[dR(p)/dp]$ , sample № 2, monodomain,  $T = 286.5$  K

**Fig. 3.** Dependences  $(\alpha_T(p))^{-1}$  for  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystals: *a* – sample № 1, unipolar,  $T = 292.0$  K; *b* – sample № 2, unipolar,  $T = 284.2$  K; *c* – sample № 2, monodomain,  $T = 286.5$  K

**Fig. 4.** Dependences of relative pressure coefficient of electrical resistance  $\alpha_T$  on pressure  $p$  for  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (curve 1 –  $T = 314$  K, curve 2 –  $T = 291$  K, 3 –  $T = 268$  K) and  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  (curve 4 –  $T = 171$  K, curve 5 –  $T = 145$  K, curve 6 –  $T = 120$  K)