

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Ю.И. ТЯГУР

Ужгородский национальный университет,
ул. Пидгирна, 46, Ужгород 88000, Украина

Исследованы зависимости электрического сопротивления $R(p)$ от давления для пластинки с-среза сегнетоэлектрических кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Установлено, что в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах зависимость $R(p)$ уменьшается с давлением, а вблизи давления фазового перехода выявляет аномалию. Теоретически получена экспоненциальная зависимость вида: $R(p) = R_0 \cdot \exp(D_0 + D_1 \cdot p + D_2 \cdot p^2 + D_3 \cdot p^3)$ и показано, что она хорошо описывает экспериментальные результаты $R(p)$. Определены параметры: R_0, D_0, D_1, D_2, D_3 для сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз. Найдены и исследованы зависимости функций характеризующих $R(p)$ таких как: $[1/R(p)] \cdot [d(R(p))/dp]$, $2kT[\ln(R(p)/R_0)]$, $2kT[d(\ln(R(p)/R_0))/dp]$, $[1/E_{gR}(T, p)] \cdot [dE_{gR}(T, p)/dp]$. Обнаружены четкие аномалии при фазовом переходе.

Введение

Кристаллы титогиподифосфата олова $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ впервые получены R. Nitsche в 1970 году [1-4]. Они являются ярко выраженными фото-сегнето-полупроводниковыми халькогенидными кристаллами группы $A_2^{IV}B_2^VC_6^{VI}$ [5-7]. При комнатной температуре и атмосферном давлении являются фото-сегнетоэлектриками-полупроводниками. Спонтанная поляризация равна (0.16 Кл/м^2) [3,9]. Принадлежат к моноклинной сингонии P_C . Кристаллографические данные описаны в работах

[3-4]. При температуре $T_0 = (339 \pm 3) \cdot K$ и атмосферном давлении в кристаллах происходит сегнето-электрический фазовый переход (СЭФП) второго рода близкий к трикритической точке (ТКТ) [3-9] с изменением симметрии $P_C \leftrightarrow P_{2/c}$ [4]. С увеличением высокого гидростатического давления, приложенного к образцу кристалла, температура СЭФП уменьшается [7-9]. В режиме охлаждения, зависимость температуры СЭФП от давления $T(p)$ хорошо описывается степенным уравнением вида:

$$T(p) = (336.80 \pm 0.61) \cdot \left(1 - \frac{p}{(1.35 \pm 0.15)} \right)^{(0.91 \pm 0.12)}$$

Монокристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ имеют высокие пироэлектрические [5,6], пьезоэлектрические [11-13], электрооптические [10] и другие критерии качества и поэтому представляют интерес для применения в качестве различных сенсоров в современной электронике. В связи с выше изложенным, представляет интерес исследовать зависимость электрического сопротивления кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ от давления при

фиксированных температурах в сегнето-электрической фазе, вблизи точки фазового перехода и в параэлектрической фазе.

1. Теоретическая часть

Известно [14,15], что зависимость электрического сопротивления $R(p)$ элемента образца от давления (p) при фиксированной

температуре (Т) определяется соотношением вида:

$$R(p) = \frac{\ell}{S} \cdot \rho(p) = \frac{\ell}{S} \cdot \frac{1}{\sigma(p)} = \frac{\ell}{S} \cdot \frac{1}{e \cdot n(p) \cdot \mu(p)}, \quad (1)$$

где ℓ – длина, S – площадь, ρ – удельное электрическое сопротивление, σ – удельная электрическая проводимость, e – заряд электрона, n – концентрация, μ – подвижность свободных носителей заряда.

Запишем уравнения зависимости концентрации свободных носителей заряда (n) и подвижности (μ) от давления (p):

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

где $E(T, p)$ – зависимости энергии залегания примесных уровней $E_i(T, p)$ или энергии ширины запрещенной зоны $E_g(T, p)$ в сегнетоэлектрической (параэлектрической) фазе кристалла от давления;

$$\mu(p) = \frac{v(p)}{E} = \frac{e\tau(p)}{m^*(p)}, \quad (3)$$

где v – скорость свободных носителей заряда в приложенном электрическом поле (скорость дрейфа), E – приложенное электрическое поле, τ – среднее время свободного пробега носителей заряда (время релаксации), m^* – эффективная масса носителей заряда.

Очевидно, что при фиксированной температуре с увеличением давления, вдали от точки фазового перехода, в пределах одной фазы (сегнетоэлектрической,

$$\ln R(p) = \ln \left(\frac{\ell \cdot m_0^*}{S \cdot e^2 \cdot n_0 \cdot \tau_0} \right) + \frac{E_g(T, p) - E_g(T, 0)}{2kT} + \ln(1 + \delta \cdot p) - \ln(1 + \xi \cdot p) \quad (8)$$

$$\ln \left(\frac{R(p)}{R_0} \right) = \frac{E_g(T, p) - E_g(T, 0)}{2kT} + \ln(1 + \delta \cdot p) - \ln(1 + \xi \cdot p) \quad (9)$$

где

$$R_0 = \frac{\ell \cdot m_0^*}{S \cdot e^2 \cdot n_0 \cdot \tau_0} \quad (10)$$

$$E_{gR}(T, p) = 2kT \cdot \ln \left(\frac{R(p)}{R_0} \right) + E_g(T, 0) = E_g(T, p) + 2kT \cdot \ln(1 + \delta \cdot p) - 2kT \cdot \ln(1 + \xi \cdot p) \quad (11)$$

Функция $E_{gR}(T, p)$ – энергетическая характеристика зависимости $\ln(R(p))$ при фиксированной температуре (Т). Эту функцию определяют зависимости: ширины запрещенной зоны, эффективной массы, времени релаксации носителей

параэлектрической) эффективная масса носителей заряда m^* , время релаксации τ изменяются линейно и описываются уравнениями вида:

$$m(p)^* = m_0^* (1 + \delta \cdot p) \quad (4)$$

$$\tau(p) = \tau_0 (1 + \xi \cdot p) \quad (5)$$

где δ – относительный давленческий коэффициент эффективной массы, ξ – относительный давленческий коэффициент времени релаксации.

Учитывая соотношения (2-5) уравнение (1) преобразуем к виду:

$$R(p) = \frac{\ell \cdot m_0^*}{S \cdot e^2 \cdot n_0 \cdot \tau_0} \cdot \frac{e^{-\frac{\Delta E_g(T,p)}{2kT}} \cdot (1 + \delta \cdot p)}{(1 + \xi \cdot p)}, \quad (6)$$

где

$$\Delta E_g(T, p) = E_g(T, p) - E_g(T, 0) \quad (7)$$

$E_g(T, p)$ – давленческая зависимость ширины запрещенной зоны при фиксированной температуре (Т).

$E_g(T, 0)$ – температурная зависимость ширины запрещенной зоны при давлении $p=0$ GPa.

Прологарифмируем уравнение (6) и определим некоторые соотношения, описывающие зависимость электрического сопротивления от давления:

заряда с давлением, соответственно первый, второй, третий член в уравнении (11).

Относительный давленческий коэффициент электрического сопротивления выражается уравнением (12):

$$\frac{d}{dp}(\ln(R(p))) = \frac{d}{dp} \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right) = \frac{1}{R(p)} \frac{dR(p)}{dp} = \frac{1}{2kT} \cdot \frac{dE_g(T, p)}{dp} + \frac{\delta}{(1+\delta \cdot p)} - \frac{\xi}{(1+\xi \cdot p)} \quad (12)$$

Произведение величины $2kT$ на величину относительного давленческого коэффициента электрического сопротивления (12) описывает производную по давлению от физической функции, $E_{gR}(T, p)$ (11) и

$$\begin{aligned} \frac{dE_{gR}(T, p)}{dp} &= 2kT \cdot \frac{d}{dp}(\ln(R(p))) = 2kT \cdot \frac{d}{dp} \left(\ln \frac{R(p)}{R_0} \right) = 2kT \cdot \frac{1}{R(p)} \frac{dR(p)}{dp} = \\ &= \frac{dE_g(T, p)}{dp} + 2kT \cdot \left(\frac{\delta}{(1+\delta \cdot p)} \right) - 2kT \cdot \left(\frac{\xi}{(1+\xi \cdot p)} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

Для более яркой локализации аномалий в зависимостях $R(p)$, которые могут быть связаны с фазовыми переходами, предложено на основе $R(p)$ исследовать зависимость $G(p)$ от давления

$$G(p) = \frac{2kT \cdot \frac{d}{dp} \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right)}{2kT \cdot \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right) + E_g(T, 0)} = \frac{1}{E_{gR}(T, p)} \frac{dE_{gR}(T, p)}{dp} = \frac{\frac{dE_g(T, p)}{dp} + 2kT \cdot \left(\frac{\delta}{(1+\delta \cdot p)} - \frac{\xi}{(1+\xi \cdot p)} \right)}{E_g(T, p) + 2kT \cdot (\ln(1+\delta \cdot p) - \ln(1+\xi \cdot p))}, \quad (14)$$

По-видимому, зависимость $G(p)$ (14), представляет собой эффективное суммарное относительное изменение величин $E_g(p)$, $m^*(p)$ и $\tau(p)$ с давлением.

$$G(p) = \frac{2kT \frac{d}{dp} \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right)}{2kT \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right) + E_g(T, 0)} = \frac{1}{E_{gR}(T, p)} \frac{dE_{gR}(T, p)}{dp} = \frac{1}{E_g(T, p)} \frac{dE_g(T, p)}{dp} = \varphi(p) \quad (15)$$

Уравнение $\varphi(p)$ (15) представляет собой зависимость относительного давленческого коэффициента ширины запрещенной зоны $E_g(T, p)$ от давления при фиксированной температуре (T). Эту зависимость легко получить из оптических исследований под давлением [7]. Сравнивая экспериментальные зависимости $G(p)$ (14), и $\varphi(p)$ (15) между собой, можно обсуждать вклад в зависимость $R(p)$ зависимостей $E_g(p)$, $m^*(p)$ и $\tau(p)$. Наши результаты показывают, что $m^*(p)$ и $\tau(p)$ вносят свой вклад в $R(p)$.

Таким образом, зависимость $R(p)$ изменяется с давлением за счет трех основных зависимостей физических величин от давления: $E_g(T, p)$ - ширины запрещенной зоны, $m^*(p)$ - эффективной

является энергетическим коэффициентом относительного давленческого коэффициента электрического сопротивления, и выражается уравнением (13).

(14). Эта зависимость описывает относительное изменение функции $E_{gR}(T, p)$ (11) с давлением и имеет вид:

Если в уравнениях (4,5) коэффициенты (δ) и (ξ) малы и ими можно пренебречь, то ур.(14) преобразуем к виду:

массы носителей заряда, $\tau(p)$ - времени релаксации носителей заряда. Очевидно, что характер зависимости $R(p)$ (6), определяется экспоненциальным членом:

$$\exp\left[\frac{\Delta E_g(p)}{2kT}\right].$$

Если коэффициенты δ и ξ в соотношениях (4) и (5) очень малы или равны нулю, то зависимость

$$E_{gR}(T, p) = 2kT \cdot \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right) + E_g(T, 0) = E_g(T, p)$$

(11) определяет зависимость ширины запрещенной зоны от давления $E_g(T, p)$.

Из оптических исследований известно [7,15], что в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах зависимость $E_g(T, p)$ уменьшается с давлением. В точке фазового перехода (p_0) зависимости

$E_g(T, p)$, $m^*(p)$ и $\tau(p)$ претерпевают аномалии. Поэтому, следует ожидать, что зависимость $R(p)$ (6), и ее производные функции $\ln(R(p))$, $E_{gR}(T, p)$, $\frac{d}{dp}(\ln(R(p)))$, $\frac{dE_{gR}(T, p)}{dp}$, $G(T, p)$, также будут уменьшаться с давлением, и проявят аномалии в точке фазового перехода, что действительно нами наблюдалось и описано ниже.

1.1. Вклад зоны.

Исследуем вклад ширины запрещенной зоны $E_g(T, p)$ в зависимость $R(p)$ при фиксированной температуре (T). Известно, что зависимость ширины запрещенной зоны в сегнетоэлектрической (параэлектрической) фазе с температурой можно записать линейным уравнением вида [15]:

$$E_g(T, 0) = E_{g0}(1 - \alpha \cdot T) \quad (16)$$

где E_{g0} – величина ширины запрещенной зоны при температуре ноль Кельвин; α –

$$E_g(T, p) = E_{g00} \left[(1 - \alpha_0 \cdot T) + (-\beta + \alpha_0 \cdot T \cdot \beta + \alpha_0 \cdot T \cdot \gamma) \cdot p - \alpha_0 \cdot T \cdot \beta \cdot \gamma \cdot p^2 \right] \quad (20)$$

$$E_g(T, p) = E_{g00} [A_0 + A_1 \cdot p + A_2 \cdot p^2] \quad (21)$$

где

$$A_0 = (1 - \alpha_0 T) \quad (22)$$

$$A_1 = (-\beta + \alpha_0 \cdot T \cdot \beta + \alpha_0 \cdot T \cdot \gamma) \quad (23)$$

$$A_2 = (-\alpha_0 T \beta \gamma) \quad (24)$$

Таким образом, зависимость ширины запрещенной зоны $E_g(T, p)$ от давления описывается квадратным уравнением (21) при различных фиксированных температурах (T). Параметры A_0 , A_1 , A_2 можно определить аппроксимацией

$$\gamma = \frac{A_2}{(1 - A_0) \cdot \beta} = \frac{A_2 \cdot 2A_0}{(1 - A_0) \left(-A_1 \pm \sqrt{A_1^2 - 4A_0 A_2} \right)} \quad (27)$$

С учетом выше изложенной квадратичной зависимости ширины запрещенной зоны от давления (21)

$$E_{gR}(T, p) = 2kT \cdot \ln \left(\frac{R(p)}{R_0} \right) + E_g(T, 0) = \quad (28)$$

$$= E_{g00} A_0 + E_{g00} A_1 p + E_{g00} A_2 p^2 + 2kT \cdot [\ln(1 + \delta \cdot p) - \ln(1 + \xi \cdot p)]$$

1.2. Вклад эффективной массы и времени релаксации носителей заряда.

относительный температурный коэффициент ширины запрещенной зоны.

Известно, [15] что высокое гидростатическое давление (p) уменьшает величину (E_{g0}) и (α). Допустим, что это изменение в определенной фазе имеет линейный характер и описывается уравнениями вида:

$$E_{g0}(p) = E_{g00}(1 - \beta \cdot p) \quad (17)$$

$$\alpha(p) = \alpha_0(1 - \gamma \cdot p) \quad (18)$$

где E_{g00} – величина ширины запрещенной зоны при 0 К и 0 ГПа; β – относительный давленческий коэффициент ширины запрещенной зоны при 0 К; α_0 – относительный температурный коэффициент ширины запрещенной зоны при 0 ГПа; γ – относительный давленческий коэффициент относительного температурного коэффициента ширины запрещенной зоны. С учетом выше изложенного запишем зависимость $E_g(T, p)$, (19):

$$E_g(T, p) = E_{g00}(1 - \beta \cdot p)[1 - \alpha_0(1 - \gamma \cdot p) \cdot T],$$

(19). Уравнение (19) преобразуем к виду:

экспериментальных результатов $E_g(T, p)$ при известной величине E_{g00} . Решая систему уравнений (22)-(24), можно определить коэффициенты и α_0, β, γ , которые равны:

$$\alpha_0 = \frac{1 - A_0}{T} \quad (25)$$

$$\beta_{1,2} = \frac{-A_1 \pm \sqrt{A_1^2 - 4A_0 A_2}}{2A_0} \quad (26)$$

зависимость $E_{gR}(T, p)$ (11) от давления преобразуем к виду:

Исследуем вклад эффективной массы и времени релаксации носителей заряда в

зависимость $E_{gR}(T, p)$ (28). Для этого разложим функции $\ln(1 + \delta \cdot p)$ и $\ln(1 + \xi \cdot p)$ в ряд и возьмем первых три члена ряда:

$$\ln(1 + \delta \cdot p) = \frac{p}{1} \cdot \delta - \frac{p^2}{2} \cdot \delta + \frac{p^3}{3} \cdot \delta \quad (29)$$

$$\ln(1 + \delta \cdot p) - \ln(1 + \xi \cdot p) = \frac{p}{1} \cdot \delta - \frac{p^2}{2} \cdot \delta + \frac{p^3}{3} \cdot \delta - \frac{p}{1} \cdot \xi + \frac{p^2}{2} \cdot \xi - \frac{p^3}{3} \cdot \xi = B_1 \cdot p + B_2 \cdot p^2 + B_3 \cdot p^3, \quad (31)$$

где коэффициенты B_1, B_2, B_3 равны:

$$B_1 = (\delta - \xi), \quad B_2 = \left(\frac{\xi}{2} - \frac{\delta}{2}\right), \quad B_3 = \left(\frac{\delta}{3} - \frac{\xi}{3}\right) \quad (32)$$

и они связаны между собой соотношениями $B_1 = 3B_3$; $B_2 = -0.5B_1 = -1.5B_3$.

$$\ln(1 + \xi \cdot p) = \frac{p}{1} \cdot \xi - \frac{p^2}{2} \cdot \xi + \frac{p^3}{3} \cdot \xi$$

Далее находим, что

С учетом выше изложенного, уравнение (28) принимает вид:

$$E_{gR}(T, p) = 2kT \cdot \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right) + E_g(T, 0) = \quad (33)$$

$$= E_{g00}A_0 + E_{g00}A_1p + E_{g00}A_2p^2 + 2kTB_1p + 2kTB_2p^2 + 2kTB_3p^3 = C_0 + C_1p + C_2p^2 + C_3p^3$$

где

$$C_0 = E_{g00}A_0;$$

$$C_1 = (E_{g00}A_1 + 2kTB_1) = (E_{g00}A_1 + 3C_3);$$

$$C_2 = (E_{g00}A_2 + 2kTB_2) = (E_{g00}A_2 - 1.5C_3);$$

$$C_3 = 2kTB_3. \quad (34)$$

Из (33) видно, что в линейном приближении функций $E_g(T)$, $m^*(p)$ и $\tau(p)$, зависимость $E_{gR}(T, p)$ от давления описывается кубическим уравнением, которое преобразуем к виду:

$$R(p) = R_0 \cdot \exp(D_0 + D_1 \cdot p + D_2 \cdot p^2 + D_3 \cdot p^3) \quad (36)$$

Таким образом, впервые теоретически установлена экспоненциальная зависимость $R(p)$ (36), а также показано, что она хорошо описывает полученные нами экспериментальные результаты $R(p)$ (рис. 1). Параметры уравнения находим аппроксимацией экспериментальной

зависимости $\ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right)$ кубическим

уравнением. При наличии экспериментальной зависимости ширины запрещенной зоны от давления, можно рассчитать величину коэффициентов δ (4) и ξ (5). При известном уравнении (36) легко определить все производные функции от давления: $E_{gR}(T, p)$,

$$\frac{d}{dp}(\ln(R(p))), \quad \frac{dE_{gR}(T, p)}{dp}, \quad G(T, p), \quad \text{которые}$$

будут приведены ниже.

$$\ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right) = D_0 + D_1 \cdot p + D_2 \cdot p^2 + D_3 \cdot p^3, \quad (35)$$

где $D_0 = \frac{C_0 - E_g(T, 0)}{2kT}, \quad D_1 = \frac{C_1}{2kT},$

$$D_2 = \frac{C_2}{2kT}, \quad D_3 = \frac{C_3}{2kT} \quad - \text{параметры}$$

уравнения. Откуда, искомая зависимость электрического сопротивления от давления имеет вид

1.2. Вклад энергии оптических фононов

Остановимся кратко на анализе вклада энергии оптического фонона в зависимость $R(p)$ (1). Для исследования зависимости $R(p)$ подвижность $\mu(p)$ (3) представим через энергию оптического фонона $\hbar\omega(p)$, и запишем уравнением вида [15]:

$$\mu(p) = \mu_0 e^{-\frac{\hbar\omega(p)}{kT}}, \quad (37)$$

где $\hbar\omega(p)$ – зависимость энергии оптического фонона от давления, k – постоянная Больцмана.

Преобразуем зависимость $R(p)$ (1) с учетом уравнений $n(p)$ (2) и $\mu(p)$ (37) и определим следующие соотношения, описывающие $R(p)$:

$$R(p) = \frac{1}{S \cdot e \cdot n_0 \cdot \mu_0} \cdot \frac{\exp\left(\frac{\Delta E_g(T, p)}{2kT}\right)}{\exp\left(\frac{\hbar\omega(p)}{kT}\right)} \quad (38)$$

$$\ln R(p) = \ln\left(\frac{\ell}{S \cdot e \cdot n_0 \cdot \mu_0}\right) + \frac{1}{kT} \cdot \left(\frac{1}{2} \Delta E_g(T, p) - \hbar\omega(p)\right) \quad (39)$$

$$\ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right) = \frac{1}{kT} \cdot \left(\frac{1}{2} \Delta E_g(T, p) - \hbar\omega(p)\right), \quad (40)$$

$$\frac{d}{dp} \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right) = \frac{1}{R(p)} \frac{dR(p)}{dp} = \frac{1}{2kT} \frac{dE_g(T, p)}{dp} - \frac{1}{kT} \frac{d\hbar\omega(p)}{dp} \quad (41)$$

где $R_0 = \frac{\ell}{S \cdot e \cdot n_0 \cdot \mu_0}$.

Находим относительный барический коэффициент величины $G(p)$, который равен:

$$G(p) = \frac{2kT \cdot \frac{1}{R(p)} \frac{dR(p)}{dp}}{2kT \cdot \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right) + E_g(T, 0)} = \frac{1}{\Phi(p)} \frac{d\Phi(p)}{dp} = \frac{\frac{dE_g(T, p)}{dp} - 2 \frac{d\hbar\omega(p)}{dp}}{E_g(T, p) - 2\hbar\omega(p)} \quad (42)$$

где значение $\Phi(p)$ равно:

$$\Phi(p) = [E_g(T, p) - 2\hbar\omega(p)] \quad (43)$$

Допустим, что, в дали от фазового перехода, зависимость $\hbar\omega(T, p)$ описывается нелинейным уравнением вида:

$$\hbar\omega(T, p) = K_0 + K_1 \cdot p + K_2 \cdot p^2 \quad (44)$$

$$\ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right) = \frac{1}{2kT} \cdot (E_{g00} \cdot A_1 \cdot p + E_{g00} \cdot A_2 \cdot p^2 - 2K_0 - 2K_1 \cdot p - 2K_2 \cdot p^2) = L_0 + L_1 \cdot p + L_2 \cdot p^2,$$

(45), где коэффициенты L_0, L_1, L_2 - параметры уравнения, которые равны:

$$L_0 = -\frac{2K_0}{2kT} \quad (46)$$

$$L_1 = \frac{E_{g00} \cdot A_1 - 2K_1}{2kT} \quad (47)$$

$$L_2 = \frac{E_{g00} \cdot A_2 - 2K_2}{2kT}. \quad (48)$$

Таким образом, если зависимость $\ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right)$ (45) описывается линейным (квадратным) уравнением, то в зависимости $R(p)$, по-видимому, принимают участие оптические фононы. Энергия оптического фонона K_0 , барический коэффициент

Учитывая зависимость функций $\Delta E_g(T, p)$ (7), $E_g(T, p)$ (21), $\hbar\omega(T, p)$ (44) от давления преобразуем соотношение (40) к виду:

энергии оптического фонона K_1 , рассчитываются из уравнений:

$$K_0 = -kTL_0, \quad (49)$$

$$K_1 = \frac{2kTL_1 - E_{g00} \cdot A_1}{-2} \quad (50)$$

при известной величине барического коэффициента ширины запрещенной зоны ($E_{g00} \cdot A_1$).

Таким образом, и в первом и во втором подходе мы получили, что зависимость $R(p)$ описывается экспоненциальным уравнением (36), показателем степени которого является функция, которая определяется полиномом. В первом случае (уравнение 35), коэффициент D_1 определяет значение относительного барического коэффициента сопротивления при давлении равном нулю. В целом,

производная по давлению от полинома определяет зависимость относительного барического коэффициента сопротивления от давления. Во втором случае (уравнение 45) коэффициент L_0 , определяет энергию оптического фонона (K_0), а коэффициент L_1 дает возможность рассчитать барический коэффициент энергии оптического фонона (K_1).

Методом наименьших квадратов, анализируем экспериментальные результаты $\ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right)$, применяя уравнения (35) и (45), находим коэффициенты полинома и определяем функцию, которая описывает зависимость $R(p)$ (36). В случае выполнения зависимости (45), можно оценить величину энергии фонона (K_0) и барический коэффициент энергии (K_1).

2. Экспериментальные результаты и дискуссия

2.1. Электрическое сопротивление, зависимость $R(p)$.

Экспериментальные результаты $R(p)$, зависимости электрического сопротивления $R(p)_{fe} = R_{01} \exp(D_0^{fe} + D_1^{fe} p + D_2^{fe} p^2 + D_3^{fe} p^3) = (1,141 \cdot 10^{10}) \cdot \exp(0 - 1.4p + 20p^2 - 109p^3)$ (51)

При увеличении давления и подходе к давлению фазового перехода $p_1=(0,21-0,22)$ ГПа, значение электрического сопротивления уменьшается скачком и достигает минимального значения (рис.1А, кр.2).

$$R(p)_{pa1} = R_{02} \exp(D_0^{pa1} + D_1^{pa1} p + D_2^{pa1} p^2 + D_3^{pa1} p^3) = (0,819 \cdot 10^{10}) \cdot \exp(-30 + 214p - 382p^2)$$
 (52)

В параэлектрической фазе (pa2) для давлений больше 0,3 ГПа зависимость $R(p)$

$$R(p)_{pa2} = R_{03} \exp(D_0^{pa2} + D_1^{pa2} p + D_2^{pa2} p^2 + D_3^{pa2} p^3) = (1,169 \cdot 10^{10}) \cdot \exp(-7,5 + 60p - 164p^2 + 144p^3)$$
 (53),

Таким образом, показано, что экспоненциальные уравнения (51, 52, 53) хорошо описывают экспериментальные результаты $R(p)$ и удобны для нахождения ряда других аналогичных барических

от давления, представлены на рис. 1А (сплошные квадраты). Рассчитанные аппроксимационные кривые согласно полученного уравнения (36) представлены сплошными кривыми (1, 3, 4). Видно, что они хорошо описывают полученные экспериментальные результаты. В таблице 1 приведены параметры аппроксимации.

В исследованном диапазоне давлений, зависимость $R(p)$ разделим на четыре участка (рис.1А). Первый – сегнетоэлектрическая фаза (fe). Второй – сегнетоэлектрическая фаза вблизи давления (p_0) фазового перехода. Третий – параэлектрическая фаза (pa1) для давлений (p) немного больше (p_0). Четвертый – глубокая параэлектрическая фаза (pa2).

В сегнетоэлектрической фазе в диапазоне давлений $0 < p < 0,21$ ГПа зависимость $R(p)$ нелинейно уменьшается с ростом давления. Это уменьшение хорошо описывается экспоненциальным соотношением вида (рис.1А, кр.1):

Затем на участке 3 (pa1) в диапазоне давлений $0,22 < p < 0,29$ ГПа зависимость $R(p)$ увеличивается с ростом давления и вблизи давления $p_2 = 0,297$ ГПа проходит через максимум (рис.1А, кр.3). В этом диапазоне давлений функция $R(p)$ имеет вид:

уменьшается (рис.1А, кр.4) и описывается уравнением:

функций, которые используются для анализа $R(p)$, для более яркого выделения аномалий в области фазового перехода и будут приведены ниже.

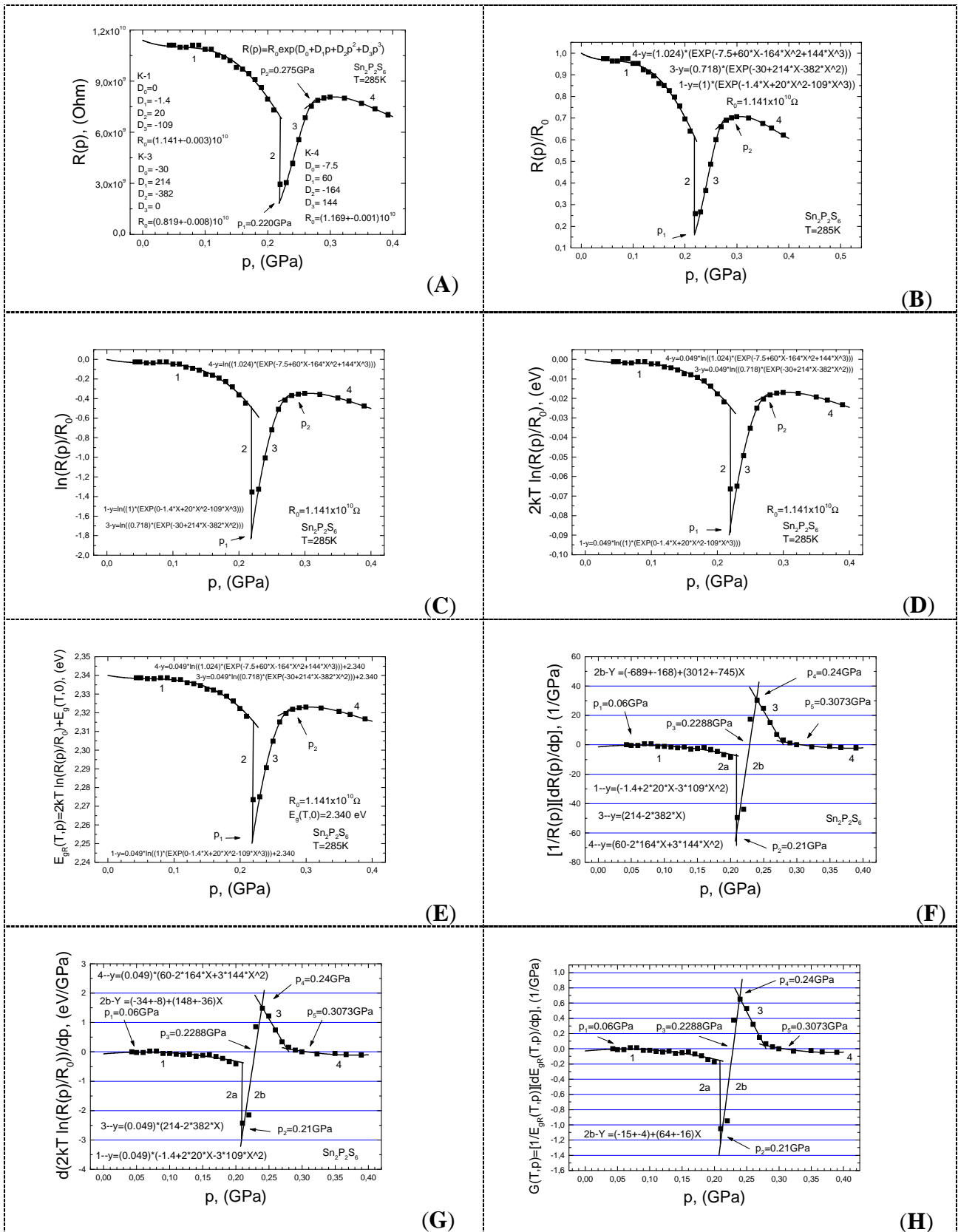


Рис.1. Зависимость электрического сопротивления от давления $R(p)$ (A) и ряд других аналогичных функций: $R(p)/R_0$ (B), $\ln(R(p)/R_0)$ (C), $(2kT \ln(R(p)/R_0))$ (D), $E_{gR}(T,p)$ (E), $[1/R(p)][dR(p)/dp]$ (F), $(d(2kT \ln(R(p)/R_0))/dp)$, (G), $G(T,p)$ (H) для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (монокристаллическая пластинка x-среза) при фиксированной температуре эксперимента $T \approx 285 \text{ K}$ ($p_1 = 0.21 \text{ GPa}$) в статическом режиме увеличения давления.

2.2. Зависимости $\frac{R(p)}{R_0}, \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right),$

$2kT \cdot \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right)$ и $E_{gR}(T, p)$ от давления.

На рис. 1 приведены зависимости $\frac{R(p)}{R_0}$ (рис.1B), $\ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right)$ (рис.1C),

$2kT \cdot \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right)$ (рис.1D),

$E_{gR}(T, p) = 2kT \cdot \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right) + E_g(T, 0),$

(рис.1E) от давления. Характер представленных выше зависимостей от давления, является аналогичным зависимости $R(p)$.

В сегнетоэлектрической фазе они не линейно уменьшаются, а вблизи давления фазового перехода обнаруживают скачок.

Из зависимости $\frac{R(p)}{R_0}$ видно, что

электрическое сопротивление при давлении фазового перехода примерно в 8 раз меньше электрического сопротивления при атмосферном давлении. Зависимости $\frac{R(p)}{R_0},$

$\ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right), 2kT \cdot \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right), E_{gR}(T, p),$

которые находим из уравнений (51, 52, 53) прекрасно описывают экспериментальные результаты в сегнетоэлектрической фазе

$$(E_{gR}(T, p))_{fe} = 2kT \cdot (-1.4 \cdot p + 20 \cdot p^2 - 109 \cdot p^3) + 2.34 \quad (55)$$

$$(E_{gR}(T, p))_{pa1} = 2kT \cdot (214 \cdot p - 382 \cdot p^2) + 0.85 \quad (56)$$

$$(E_{gR}(T, p))_{pa2} = 2kT \cdot (60 \cdot p - 164 \cdot p^2 + 144 \cdot p^3) + 1.97 \quad (57)$$

Найденные зависимости (55, 57) в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах, аналогичны зависимости ширины запрещенной зоны от давления. В области фазового перехода, наблюдается особенность поведения $E_{gR}(T, p)$ (56).

Функция $E_{gR}(T, p)$ является энергетической характеристикой зависимости $R(p)$. Она должна соответствовать зависимости ширины запрещенной зоны от давления, в том случае, если давление не приводит к

(fe) и параэлектрических фазах (pa1) и (pa2) кривые 1, 3, 4 - на рис.1. Найденная

зависимость $2kT \cdot \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right)$ описывает

разницу изменения энергии $[E_{gR}(T, p) - E_g(T, 0)]$ (11) с давлением,

относительно ширины запрещенной зоны $E_g(T, 0)$, которая соответствует ширине

запрещенной зоны в сегнетоэлектрической фазе при фиксированной температуре и

давлении равном нулю, то есть началу измерения зависимости $R(p)$. Значение

$E_g(T, 0)$ находим из температурной зависимости ширины запрещенной зоны

$E_g(T)$ в сегнетоэлектрической фазе при атмосферном давлении. Зависимость

$E_g(T)$ была нами [5, 8, 16] получена из оптических исследований края

собственного поглощения света образцами $Sn_2P_2S_6$ и было установлено, что в сегнетоэлектрической фазе зависимость

$E_g(T)$ может быть описана уравнением Варшни:

$$E_g(T) = 2.54 - \frac{(0.00084 \cdot T^2)}{(625 - T)} \quad (54)$$

Полученное значение $E_g(T, 0) = 2.34 \text{eV}$ (54) и уравнения (51, 52, 53) позволяют

определить зависимости $E_{gR}(T, p)$, которые равны (кр. 1, 3, 4 рис.1E) :

изменению эффективной массы и времени релаксации носителей заряда.

2.3. Зависимости $\frac{d}{dp} \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right),$

$\frac{d}{dp} \left(2kT \cdot \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right) \right)$ и $G(T, p)$ от давления.

На рис.1F приведена зависимость относительного давленческого коэффициента

электрического сопротивления
 $\frac{d}{dp} \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right) = \frac{1}{R(p)} \frac{dR(p)}{dp}$ от давления.

Из рисунка видно, что при атмосферном давлении в сегнетоэлектрической фазе (fe) коэффициент $\frac{d}{dp} \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right)$ является отрицательной величиной, равной: $(-1.4 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1})$. С увеличением давления зависимость

$$\frac{d}{dp} \left[\ln\left(\frac{R(p)}{R_{01}}\right)_{fe} \right] = \left(\frac{1}{R(p)} \frac{dR(p)}{dp} \right)_{fe} = (D_1^{fe} + 2D_2^{fe}p + 3D_3^{fe}p^2) = (-1.4 + 2 \cdot 20p - 3 \cdot 109p^2) \quad (58)$$

$$\frac{d}{dp} \left[\ln\left(\frac{R(p)}{R_{01}}\right)_{pa1} \right] = \left(\frac{1}{R(p)} \frac{dR(p)}{dp} \right)_{pa1} = (D_1^{pa1} + 2D_2^{pa1}p + 3D_3^{pa1}p^2) = (214 - 2 \cdot 382p + 0) \quad (59)$$

$$\frac{d}{dp} \left[\ln\left(\frac{R(p)}{R_{01}}\right)_{pa2} \right] = \left(\frac{1}{R(p)} \frac{dR(p)}{dp} \right)_{pa2} = (D_1^{pa2} + 2D_2^{pa2}p + 3D_3^{pa2}p^2) = (60 - 2 \cdot 164p + 3 \cdot 144p^2) \quad (60)$$

На рис.1G приведена зависимость давленческого коэффициента физической функции $E_{gR}(T, p)$ от давления.

Зависимость давленческого коэффициента физической функции $E_{gR}(T, p)$ от давления равна $\frac{d(E_{gR}(T, p))}{dp} = \frac{d}{dp} \left(2kT \cdot \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right) \right)$ и она

выражает энергетическую характеристику зависимости относительного давленческого коэффициента электрического сопротивления $\frac{d}{dp} \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right)$ от давленя.

При атмосферном давлении коэффициент $\frac{d(E_{gR}(T, p))}{dp} = \frac{d}{dp} \left(2kT \cdot \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right) \right)$ равен

$(-0.07 \frac{eV}{GPa})$ и является на порядок больше барического коэффициента ширины запрещенной зоны, который примерно равен $(-0.6 \frac{eV}{GPa})$ [8]. В сегнетофазе, найденный коэффициент

$\frac{d}{dp} \left(2kT \cdot \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right) \right)$ достигает значений -

$\frac{d}{dp} \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right)$ изменяется нелинейно. При

давлении примерно 0.06 GPa обнаруживает незначительный максимум. В области фазового перехода выявляет скачки. В параэлектрической фазе вблизи давления 0.3GPa имеет аномалию. Из уравнений (51, 52, 53) найдены зависимости относительного давленческого коэффициента электрического сопротивления от давления, которые имеют вид (кр.1, 3, 4 рис.1F):

$(-0.6 \frac{eV}{GPa})$, при давлениях близких к фазовому переходу (рис.1G , кр.1). В параэлектрической фазе (pa2) при давлениях больше 0.3GPa зависимость $\frac{d}{dp} \left(2kT \cdot \ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right) \right)$ изменяется слабо и ее величину можно считать постоянной, примерно равной $(-0.08 \frac{eV}{GPa})$. Найденное

значение $(-0.08 \frac{eV}{GPa})$ совпадает с барическим коэффициентом ширины запрещенной зоны, который нами получен из оптических исследований. Проведенный анализ свидетельствует, что в сегнетофазе в области фазового перехода в зависимость $R(p)$ существенный вклад вносят зависимости $m(p)^* = m_0^*(1 + \delta \cdot p)$ (4) и $\tau(p) = \tau_0(1 + \xi \cdot p)$ (5).

На рис.1H приведена зависимость относительного давленческого коэффициента $G(T, p)$ от давления.

Зависимость $G(T, p) = \frac{1}{E_{gR}(T, p)} \frac{d(E_{gR}(T, p))}{dp}$ и описывает относительный давленческий коэффициент

физической функции $E_{gr}(T, p)$. Она ведет себя аналогично зависимости относительного давленческого коэффициента электрического сопротивления от давления и состоит из пяти участков.

$$(G(T, p))_{fe} = \frac{(D_1^{fe} + 2D_2^{fe}p + 3D_3^{fe}p^2)}{\ln\left(\frac{R_{01}}{R_{01}}\right) + D_0^{fe} + D_1^{fe}p + D_2^{fe}p^2 + D_3^{fe}p^3 + \frac{E_g(T, 0)}{2kT}} = \frac{(-1.4 + 2 \cdot 20p - 3 \cdot 109p^2)}{(-1.4p + 20p^2 - 109p^3 + 47)} \quad (61)$$

$$(G(T, p))_{pa1} = \frac{(D_1^{pa1} + 2D_2^{pa1}p + 3D_3^{pa1}p^2)}{\ln\left(\frac{R_{02}}{R_{01}}\right) + D_0^{pa1} + D_1^{pa1}p + D_2^{pa1}p^2 + D_3^{pa1}p^3 + \frac{E_g(T, 0)}{2kT}} = \frac{(214 - 2 \cdot 382p)}{(214p - 382p^2 + 17)} \quad (62)$$

$$(G(T, p))_{pa2} = \frac{(D_1^{pa2} + 2D_2^{pa2}p + 3D_3^{pa2}p^2)}{\ln\left(\frac{R_{03}}{R_{01}}\right) + D_0^{pa2} + D_1^{pa2}p + D_2^{pa2}p^2 + D_3^{pa2}p^3 + \frac{E_g(T, 0)}{2kT}} = \frac{(60 - 2 \cdot 164p + 3 \cdot 144p^2)}{(60p - 164p^2 + 144p^3 + 40)} \quad (63)$$

При атмосферном давлении в сегнетоэлектрической фазе значение относительного коэффициента $G(T, p)$ равно $(-0.029 \text{ GPa}^{-1})$ (кр.1, рис.1Н).

Затем при увеличении давления относительный коэффициент $G(T, p)$ немного увеличивается и вблизи давления 0.06GPa имеет максимум. В целом в сегнетоэлектрической фазе в диапазоне давлений $(0 < p < 0,20 \text{ ГПа})$ (кр.1, рис.1Н) зависимость $G(T, p)$ имеет нелинейный характер, и хорошо описывается уравнением (61).

Вблизи давления фазового перехода (0.20-0.21) GPa зависимость $G(T, p)$ обнаруживает значительный скачок, сначала в область отрицательных величин (кр.2а), а затем в область положительных физических величин (кр.2в). Скачок величины $G(T, p)$ (кр.2а) может свидетельствовать о фазовом переходе первого рода под давлением. Кривая 2в, по видиму, свидетельствует о сосуществовании фаз при фазовом переходе первого рода. Далее при увеличении давления в параэлектрической фазе вблизи давления 0.3 GPa зависимость $G(T, p)$ обнаруживает

Исходя из уравнений (51, 52, 53) получены, соотношения, которые описывают зависимость относительного давленческого коэффициента $G(T, p)$ от давления в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах :

излом. С ростом давления, величина коэффициента $G(T, p)$ становится отрицательной. Его значения в параэлектрической фазе (ра.2) удовлетворительно совпадают с относительным барическим коэффициентом ширины запрещенной зоны в парафазе. Излом вблизи давления p_3 в зависимости $G(T, p)$, по-видимому, свидетельствует о несоразмерном фазовом переходе в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ под давлением [7-13].

2.6. Энергия оптического фонона.

При фазовом переходе под давлением в кристалле $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, по - видимому, возникает оптический фонон $\hbar\omega(T, p)$. Рассмотрим зависимость

$\ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right)$ от давления в параэлектрической фазе (ра1) вблизи фазового перехода (участок 3, рис. 1С). Зависимость $\ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right)$

на участке 3 хорошо аппроксимируется линейным уравнением вида:

$$\ln\left(\frac{R(p)}{R_0}\right) = L_0 + L_1 \cdot p = (-5.5 \pm 0.5) + (19 \pm 2) \cdot p \quad (64)$$

Из уравнений (64), (46), (47) находим коэффициенты K_0 , K_1 и записываем

зависимость энергии оптического фонона от давления для участка 3, рис. 1С:

$$\hbar\omega(T, p) \approx K_0 + K_1 \cdot p \approx 0.137 - 0.45 \cdot p, \quad (65)$$

где давление взято в гигапаскалях, а энергия в электронвольтах. Таким образом, из изложенного выше следует, что фазовый переход при давлении $p=0.21$ ГПа, сопровождается возникновением оптического фонона, энергия которого примерно равна 0.042 эВ, что соответствует длине волны 29 мкм или 345 (см^{-1}). При увеличении давления энергия оптического фонона уменьшается и при значении 0.3 ГПа становится равной нулю.

Выводы:

Исследованы барические зависимости электрического сопротивления $R(p)$ кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в кристаллографическом направлении $[100]$ вблизи направления спонтанной поляризации кристалла при фиксированной температуре

$$R(p) = R_0 \cdot \exp(D_0 + D_1 \cdot p + D_2 \cdot p^2 + D_3 \cdot p^3)$$

Показано, что она хорошо описывает экспериментальные результаты $R(p)$.

вблизи расщепления линии сегнето-электрических фазовых переходов [7, 16]. Установлено, что зависимость $R(p)$ уменьшается с давлением и связана с уменьшением ширины запрещенной зоны от давления. Вблизи давления фазового перехода зависимость $R(p)$ обнаруживает аномалии. В исследованных зависимостях вблизи давлений 0.06 и 0.3 ГПа в сегнетоэлектрической и пара-электрической фазах обнаружены изломы, которые, возможно, свидетельствуют о реализации трикритической точки и несоразмерного фазового перехода на фазовой p - T диаграмме $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [7-9]. Впервые получена аналитическая зависимость электрического сопротивления от давления

Таблица 1. Параметры аппроксимации зависимости $R(p)$ (36) для кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Параметры	$R_0, \text{ Ом}$	D_0	D_1	D_2	D_3	Отношение сопротивлений при атмосферном давлении
Сегнето-электрическая (fe), $0 \leq p \leq 0,22$ ГПа	$R_{01} = (1,141 \pm 0,003) \cdot 10^{10}$	$D_0^{fe} = 0$	$D_1^{fe} = -1,4$	$D_2^{fe} = 20$	$D_3^{fe} = -109$	$\frac{R_{01}}{R_{01}} = 1$
Параэлектрическая (pa1), $0,22 \leq p \leq 0,29$ ГПа	$R_{02} = (0,819 \pm 0,008) \cdot 10^{10}$	$D_0^{pa1} = -30$	$D_1^{pa1} = 214$	$D_2^{pa1} = -382$	$D_3^{pa1} = 0$	$\frac{R_{02}}{R_{01}} = 0,718$
Параэлектрическая (pa2), $0,29 \leq p \leq 0,4$ ГПа	$R_{03} = (1,169 \pm 0,001) \cdot 10^{10}$	$D_0^{pa2} = -7,5$	$D_1^{pa2} = 60$	$D_2^{pa2} = -164$	$D_3^{pa2} = 144$	$\frac{R_{03}}{R_{01}} = 1,024$

Литература

- Nitsche R., Wild P., Mat. Res. Bull, v.5, N6, P. 419-424, (1970).
- Carpentier C.D., Nitsche R., Mat. Res. Bull, v.9, N4, P. 401-410, (1974).
- Carpentier C.D., Nitsche R., Mat. Res. Bull, v.9, N8, P. 1097-1100, (1974).
- Dittmar G., Schaffer H., Naturforsch Z., 29b, P. 312-317, (1974).
- Тягур Ю.И., Фирцак Ю.Ю., Лада Л.В. Реферативно – информационный обзор по материалам $A_2^IV B_2^V C_b^{VI}$ (1957 – 1991г.). – Ужгород: ППП «Патент», 1992. – 315 с.

6. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю., Сегнетоэлектрики семейства $Sn_2P_2S_6$. Свойства в окрестности точки Лифшица. – Львов, 1991. – 264 с.
7. Tyagur Y.I., Jun J., *Ferroelectrics*, v.192, P.187-195, (1997).
8. Tyagur Y.I., *Ferroelectrics*, v.211, P. 299-308, (1998).
9. Tyagur Y.I., *Ferroelectrics*, v.345, P.91-101, (2006).
10. Kroupa J., Tyagur Y.I., Grabar A.A., Vysochanskii Y.M., *Ferroelectrics*, v.223, P. 421-428, (1999).
11. Tyagur Y., Burianova L., Tyagur I., Kopal A., Hana P., *Ferroelectrics*, v.300, P. 165–171, (2004).
12. Tyagur Y., Tyagur I., Kopal A., Burianova L., Hana P. *Ferroelectrics*, v.320, P. 35-42, (2005).
13. Тягур Ю.И., Науковий Вісник Ужгородського університету, Вип. 18, 2005. – С. 62-75.
14. Шалимова К.В. Физика полупроводников. М.: Изд-во “Энергия”, 1976. - 416 с. .
15. Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики-полупроводники. – М.: Изд-во “Наука”, 1976. – 408 с.
16. Tyagur Y., Tyagur I. *High Pressure Research*, v.28, Issue 4, P. 607-614, (2008).

DEPENDENCE OF ELECTRICAL RESISTANCE VERSUS PRESSURE OF $SN_2P_2S_6$ FERROELECTRIC CRYSTALS

YU.I. TYAGUR

Uzhhorod National University,
46 Pidhirna str., UA-88000 Uzhhorod, Ukraine

Dependences of electrical resistance $R(p)$ versus pressure are investigated for x-cut plates of $Sn_2P_2S_6$ ferroelectric crystal. It is established, that dependence $R(p)$ decreases with increasing pressure for ferroelectric and paraelectric phase and in the vicinity of the phase transition the anomaly occurs. The following exponential dependence is obtained theoretically: $R(p) = R_0 \cdot \exp(D_0 + D_1 \cdot p + D_2 \cdot p^2 + D_3 \cdot p^3)$. It is also shown, that experimental results of $R(p)$ are well described by this dependence. Also following parameters are obtained: R_0, D_0, D_1, D_2, D_3 for ferroelectric and paraelectric phase. Dependences of functions $[1/R(p)] \cdot [d(R(p))/dp]$, $2kT[\ln(R(p)/R_0)]$, $2kT[d[\ln(R(p)/R_0)]/dp]$, $[1/E_{gR}(T, p)] \cdot [dE_{gR}(T, p)/dp]$ are found and investigated. The clear anomalies of these functions occur in the point of the phase transition.