

УДК 537.226.4

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ЕЛЕКТРИЧНОГО ОПОРУ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛІВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Ю. І. Тягур

Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, Ужгород 88000, Україна
e-mail: tyagur@mail.uzhgorod.ua

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ЕЛЕКТРИЧНОГО ОПОРУ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛІВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Ю. І. Тягур

Анотація. Досліджені залежності електричного опору (R), відносного температурного коефіцієнту електричного опору (α) від температури для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Встановлено, що при зростанні температури залежність $R(T)$ експоненціально зменшується з різними термічними константами (B). Визначені константи (B) та енергія залягання домішкових рівнів в сегнетоелектричній та параелектричній фазах. Встановлено, що коефіцієнт (α) має великі значення в сегнетоелектричній і параелектричній фазах, а також проявляє аномалію в околі точки фазового переходу. Обчислено енергію домішкових рівнів, яка в сегнетофазі є рівною $E_{1,fe} = 0.12\text{eV}$, $E_{2,fe} = 1.17\text{eV}$, а в парафазі — $E_{3,pa} = 0.87\text{eV}$.

Ключові слова: сегнетоелектричні кристали, електричний опір, температура, енергія

INVESTIGATIONS OF TEMPERATURE DEPENDENCES OF ELECTRICAL RESISTANCE OF $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ FERROELECTRIC SEMICONDUCTOR CRYSTALS

Yu. Tyagur

Abstract. Dependences of electrical resistance (R) and relative temperature coefficient of electrical resistance (α) versus temperature are investigated for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals. It is established that with increasing temperature, dependence $R(T)$ exponentially decreases with different thermal coefficients (B). In this work coefficients (B) and energy of the doped levels are obtained for ferroelectric and paraelectric phases. It is established, that coefficient (α) has high values in both phases and also in the vicinity of the phase transition point the anomaly occurs. The energy of the doped levels is calculated: in ferroelectric phase $E_{1,fe} = 0.12\text{eV}$, $E_{2,fe} = 1.17\text{eV}$, and paraelectric phase — $E_{3,pa} = 0.87\text{eV}$.

Keywords: ferroelectric crystals, electrical resistance, temperature, energy

ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ — ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Ю. И. Тягур

Аннотация. Исследованы зависимости электрического сопротивления (R), относительного температурного коэффициента электрического сопротивления (α) от температуры для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Установлено, что при увеличении температуры зависимость $R(T)$ экспоненциально уменьшается с различными по значению термическими константами

(В). Определены константы (В) и энергия примесных уровней в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах. Установлено, что коэффициент (α) имеет большие значения в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах, а также проявляет аномалию в окрестности точки фазового перехода. Рассчитано энергию примесных уровней, которая в сегнетофазе равна — $E_{1,fe} = 0.12\text{эВ}$, $E_{2,fe} = 1.17\text{эВ}$, а в парафазе — $E_{3,pa} = 0.87\text{эВ}$.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические кристаллы, электрическое сопротивление, температура, энергия

Вступ

Відомо [1–3], що низка термосенсорів, оптичних сенсорів, газових сенсорів, вимірювачів швидкості потоку газу, рідини може бути створена на основі термісторів, позисторів, критизисторів. Термістор — це напівпровідниковий резистор з від’ємним температурним коефіцієнтом опору (α) (ТКО), в якому використовується залежність електричного опору напівпровідника від температури $R(T)$. Під це визначення також попадають відомі кристали SbSJ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і їх аналоги, які є яскравими фото-сегнето-напівпровідниковими матеріалами [4–10]. Вказані матеріали мають сегнето-електричні фазові переходи при температурі $T_c \approx 291\text{ K}$ (SbSJ) і $T_0 \approx 337\text{ K}$ ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$) [4,11]. Залежність $R(T)$ круто зменшується при зростанні температури. В точках фазових переходів $R(T)$ змінюється скачкоподібно (критично). Все це спонукає дослідити електропровідність (σ) та температурну залежність електропровідності $\sigma(T)$ цих матеріалів з метою вивчення природи фазових переходів, встановлення залежностей $R(T)$, $\alpha(T)$, а також, з метою пошуку ефективних матеріалів для розробки сенсорів на їх основі.

Підготовка зразків та вимірювання

Монокристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ були одержані методом хімічних транспортних реакцій [6]. Було проведено рентгенівську орієнтацію кристалів, після чого з них були виготовлені зразки для досліджень. Зразок для досліджень являє собою плоскопаралельну правильну пластинку (паралелепіпед), яка вирізана перпендикулярно кристалографічній осі (Х). Були виготовлені пластинки різних товщин (0.3 — 3.5)мм і різних площ (13 — 27)мм². Напрямок спонтанної поляризації кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (P_s) є перпендикулярним до пластинки і майже співпадає з напрямком кристалографічної осі (Х). Елемен-

тарна комірка має розміри: $a=9.3622$, $b=7.4932$, $c=6.5009\text{ Angstrom}$, кут моноклінності $\beta=91^\circ$. Методом магнетронного напилення на поліровані грані пластинки було напилено золоту плівку-електрод, на яку встановлювалися, за допомогою срібної пасти Degussa, тонкі золоті (срібні) провідники, які служили для підключення зразка в електричне вимірювальне коло. Таким чином, дослідження залежностей величини електричного струму (I) від температури (T) проводилися вздовж напрямку спонтанної поляризації кристалу. Дослідження проводилися за допомогою типових електрометричних підсилювачів та за допомогою схеми для дослідження вольт–амперних характеристик. Управління процесом дослідження та накопичення даних проводилося за допомогою програми на комп’ютері. Температурні дослідження проводилися в спеціальній комірці [10].

Теорія

З фізики напівпровідників відомо, що залежність електричного опору (R) елемента напівпровідникового зразка довжиною (l), площею (S) від температури (T) визначається рівнянням:

$$R(T) = \rho(T) \frac{l}{S} = \frac{1}{\sigma(T)} \frac{l}{S} = \frac{1}{e \cdot n(T) \cdot \mu(T)} \frac{l}{S} = \frac{1}{e \cdot \mu_0 \cdot n_0 \cdot \exp(-\frac{E_i}{2kT})} = R_\infty \cdot \exp(\frac{E_i}{2kT}), \quad (1)$$

де ρ — питомий електричний опір, σ — питома електрична провідність, e — заряд електрона, μ — рухливість, n — концентрація електричних носіїв заряду, E_i — енергія залягання домішків в забороненій зоні або енергія ширини забороненої зони, R_∞ — параметр. Залежність $R(T)$ описується рівнянням (1) при умові, що рухливість (μ) слабо залежить від температури (T), тобто $\mu(T) \approx \mu_0$. Таким чином, для напівпровідників

(термісторів) в яких при зростанні температури (T) має місце експоненціальне зменшення електричного опору (R), залежність $R(T)$ можна описати рівнянням виду:

$$R(T) = R_1(T_1) \cdot \exp\left(B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)\right) = R_\infty \cdot \exp\left(\frac{B}{T}\right), \quad (2)$$

де B — термічна константа, визначається фізичними властивостями матеріалу.

Коефіцієнт (B) може бути виражений через енергію іонізації домішки (донора, акцептора) (E_i) для домішкового напівпровідника, або через енергію ширини забороненої зони (E_g) для власного напівпровідника, або через енергію активації носіїв заряду (W) слідуєчим рівнянням:

$$B = E_i / 2k = W / k, \quad (3)$$

де $k = 0.8617 \cdot 10^{-4} \cdot [eV/K]$ — стала Больцмана.

Згідно визначення, відносний температурний коефіцієнт опору (α) показує відносну зміну опору при зміні температури на один Кельвін і для терморезистора з від'ємним ТКО, описується рівнянням:

$$\alpha(T) = \frac{1}{R(T)} \frac{d(R(T))}{dT} = -\frac{B}{T^2}. \quad (4)$$

Згідно закону Ома, залежність величини електричного струму (I) від температури (T), при фіксованій напрузі (U) прикладений до напівпровідникового зразка, описується рівнянням:

$$I(T) = \frac{U}{R(T)} = \frac{U}{\rho(T) \cdot \frac{l}{S}} = \frac{U \cdot S}{\rho(T) \cdot l} = \sigma(T) \cdot E \cdot S = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{2kT}\right) \cdot E \cdot S. \quad (5)$$

Таким чином, залежність $R(T)$ визначають з досліджень залежностей електричного струму від температури $I(T)$ при фіксованій напрузі (U) прикладений до зразка. Опір зразка при фіксованій температурі знаходять з вольтамперних досліджень.

Результати експерименту та обговорення

Проведені дослідження залежностей $I(T)$. З рівняння (5) витікає, що залежність $\ln(I(T))$ є лінійною функцією і описується рівнянням виду:

$$\ln(I(T)) = \ln(\sigma_0 \cdot E \cdot S) - \frac{E_i}{2k} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) = A - B \cdot \left(\frac{1}{T}\right). \quad (6)$$

На рис.1. зображено експериментальну залежність величини натурального логарифма електричного струму від величини оберненої температури, функція $\ln(I(T)) = f\left(\frac{1}{T}\right)$. З рис.1.

видно, що на певних температурних ділянках, ця залежність описується лінійними рівняннями (6). Методом апроксимації були розраховані лінійні рівняння лінійних ділянок і вони приведені на рис.1. Виходячи із знайдених коефіцієнтів були обчислені параметри B, W, E_i , які приведені в таблиці 1.

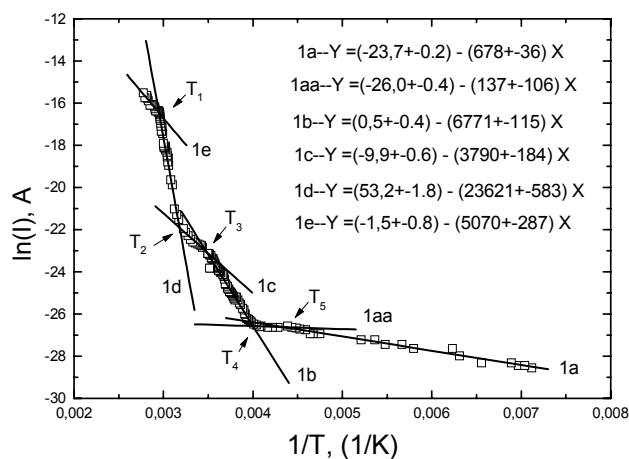


Рис. 1. Залежність логарифма значень електричного струму від величини оберненої температури, $\ln(I) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

З рис.1. витікає, що при зростанні температури починаючи з 130 K, електропровідність зразка зростає (крива 1a), так як відбувається температурна активація носіїв заряду, які знаходяться на енергетичному рівні з енергією $E_{1,fe} = 0.117 eV$. На ділянці температур 230-250K спостерігається виснаження рівня $E_{1,fe} = 0.117 eV$ (крива 1aa). Далі на ділянці температур (250-288) K знову спостерігається зростання електропровідності (крива 1b). Це зростання забезпечується активацією рівня з енергією $E_{2,fe} = 1.167 eV$. При дальшому зростанні температури, починаючи з 289 K в процес включається залежність поляризації зразка від температури (криві 1c, 1d) [11]. Залежність $P_s(T)$ приводить до критичного зростання струму в сегнетоелектричній фазі поблизу фазового переходу (крива 1d). При температурі $T_1 = T_0 = 339 K$ настає сегне-

тоелектричний фазовий перехід [6-10], залежність $\ln(I(T))$ виявляє ізлом. Визначена енергія енергетичного рівня в парафазі поблизу фазового переходу (крива 1e) рівна $E_{3,pa} = 0.874 \text{ eV}$. Таким чином, при зростанні температури з 289 до 363 К енергетичний рівень змінився на величину 0.293 eV . Обчислений температурний коефіцієнт посунення рівня складає величину

$(-39 \cdot 10^{-4} \text{ eV} / \text{K})$. З приведеної таблиці 1 видно, що коефіцієнт температурної чутливості матеріалу (B) є великим на ділянці 250-363 К. В сегнетоелектричній фазі, поблизу фазового переходу (крива 1d), він є аномально великим і свідчить, що кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ може бути застосований для розробки температурних сенсорів і приймачів теплового випромінювання.

Таблиця 1

Фізичні величини B, E_i, W кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Номер кривої	Діапазон температур, К	Температурна константа матеріалу (B), К	Енергія рівня ($E_i = 2kB$), eV	Енергія активації ($W = kB$), eV	Примітка,
1a	(130 — 231)	(678 ± 36)	(0.117 ± 0.006)	~ 0.06	Енергетичний рівень, сегнетофаза
1aa	(231 — 250)	(137 ± 106)	-----	-----	Перехідний процес
1b	(250 — 288)	(6771 ± 115)	(1.167 ± 0.020)	~ 0.60	Енергетичний рівень, сегнетофаза
1c	(288 — 313)	(3790 ± 184)	-----	-----	Перехідний процес
1d	(313 — 339)	(23621 ± 583)	-----	-----	Активна зміна поляризації, $T_0 = 339 \text{ K}$
1e	(339 — 363)	(5070 ± 287)	(0.874 ± 0.049)	~ 0.44	Енергетичний рівень, парафаза

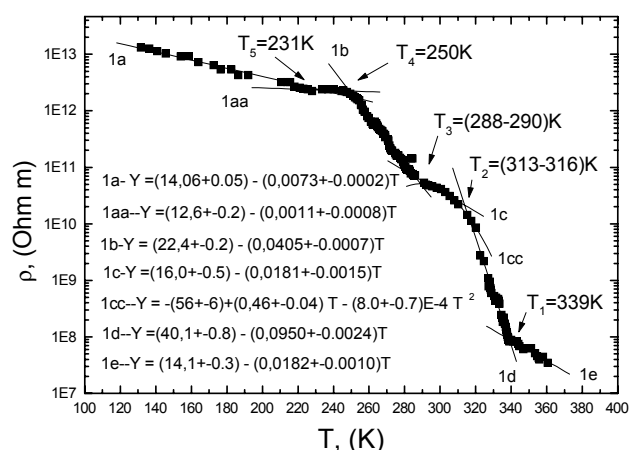
На рис.2. в масштабі десятичного логарифма по осі "у" зображено залежність питомого електричного опору від температури $\rho(T)$. З рисунку 2 видно, що при збільшенні температури від 120 до 360 Кельвін, $\rho(T)$ зменшується приблизно на п'ять порядків і свідчить про високу температурну чутливість кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Залежність $\rho(T)$ може бути описана прямими лініями, які виражаються рівняннями виду $\log(\rho(T)) = a - b \cdot T$ і мають різні за величиною коефіцієнти нахилу (b) на відповідних температурних ділянках кривої. Залежність $\log(\rho(T)) = a - b \cdot T$ виявляє ізлом при наступних температурах: $T_{1c} = 339 \text{ K}$; $T_{2f} = (313 - 316) \text{ K}$; $T_{3f} = (288 - 290) \text{ K}$; $T_{4f} = 250 \text{ K}$; $T_{5f} = 231 \text{ K}$. Розраховані лінійні рівняння залежностей $\log(\rho(T)) = a - b \cdot T$ приведені на рис.2. Знаючи параметр (b) легко визначити відносний температурний коефіцієнт опору (α) для середньої температури розглядуваних ділянок (рис.2.). Для знаходження (α) скористаємося рівнянням виду:

$$\alpha = \frac{1}{R(T)} \frac{dR(T)}{dT} = \frac{d}{dT} (\ln R(T)) =$$

$$= \frac{1}{\log(e)} \frac{d}{dT} (\log R(T)) = 2.3026 \cdot \frac{d}{dT} (a - b \cdot T) = 2.3026 \cdot (-b) \quad (7)$$

та значеннями параметра (b) приведених рівнянь на рис.2.

Рис. 2. Залежність питомого електричного опору ρ кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ від температури.

Провівши обчислення маємо наступні коефіцієнти: $\alpha_{1a} = (-17 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$,

$\alpha_{1b} = (-93 \pm 2) \cdot 10^{-3} \cdot K^{-1}$,
 $\alpha_{1d} = (-219 \pm 6) \cdot 10^{-3} \cdot K^{-1}$,
 $\alpha_{1e} = (-42 \pm 2) \cdot 10^{-3} \cdot K^{-1}$. З отриманих результатів видно, що як в сегнетоелектричній фазі так і в параелектричній фазі кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ має високі відємні коефіцієнти ТКО, які дозволяють використовувати цей матеріал в якості температурних сенсорів.

Виявлений ізлом при температурі $T_1 \approx 339\text{K}$ свідчить про фазовий перехід з сегнетоелектричної в параелектричну фазу, і величина температури відповідає літературним даним [5-10]. Високий гідростатичний тиск (p) прикладений до зразка зменшує температуру фазового переходу [11]. Залежність температури сегнетоелектричного фазового переходу $T(p)$ від тиску ($0 \leq p \leq 0.7\text{GPa}$) в режимі охолодження зразка описується рівнянням (фазова p - T діаграма):

$$T(p) = (336.80 \pm 0.61) \times \left(1 - \frac{p}{(1.35 \pm 0.15)} \right)^{(0.91 \pm 0.12)}. \quad (8)$$

Цікавим є те, що знайдені ізломи в залежності $\log(\rho(T)) = a - b \cdot T$, та скачки в залежності $\alpha(T)$ (рис.4) приблизно співпадають з відомими температурами особливих точок на p - T діаграмі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Ізлом (скачок) при $T_{2f} = (316 - 327)\text{K}$ відповідає значенню температури ймовірної реалізації трикритичної точки, ізлом (скачок) при $T_{3f} = (288 - 292)\text{K}$ відповідає значенню температури ймовірного розщеплення лінії фазових переходів фазової p - T діаграми (8). Ізлом (скачок) при температурі 231-250 Кельвін відповідає виходу температурної аномалії сегнетоелектричної фази на p - T діаграму $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Термічну константу (B) також можна визначити з експериментальних результатів залежності $\rho(T)$ застосовуючи рівняння (2). Для цього знайдемо натуральний логарифм від залежності $\rho(T)$ і побудуємо графік функції $\ln(\rho)$ від величини оберненої температури $\left(\frac{1}{T}\right)$. З рівняння (2) витікає, що залежність $\ln \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ являє собою лінійну функцію і має вигляд $\ln \rho = \ln(\rho_0) + \frac{B}{T}$, де B — шуканий параметр. На рис. 3 зображено експериментальну залежність $\ln \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

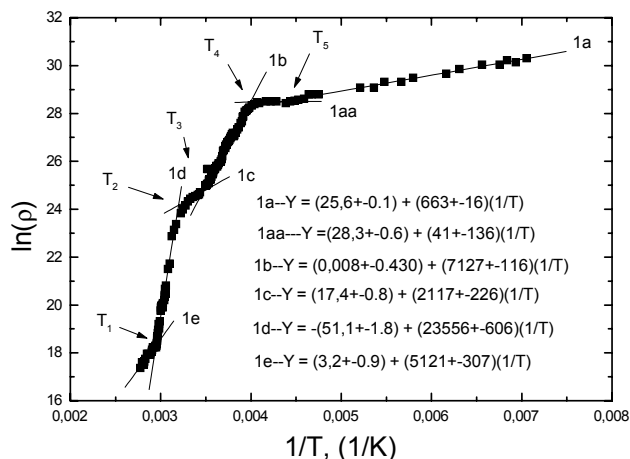


Рис. 3. Залежність логарифма питомого електричного опору ρ від величини оберненої температури,

$$\ln \rho = f\left(\frac{1}{T}\right) \text{ для кристалу } \text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6.$$

З рисунку 3 видно, що криву можна зобразити шістьма лінійними ділянками, рівняння яких знайдені методом апроксимації і приведені на рис.3. Нахил знайдених лінійних ділянок визначає термічну константу (B). Таким чином, використовуючи результати апроксимації (рис. 3) і рівняння (3), було визначено параметри B, W, E_i для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Аналіз ТКО від температури

На основі експериментальних результатів $R(T)$ (рис.2), була розрахована залежність $\alpha(T)$ (рис.4) відносного температурного коефіцієнту електричного опору від температури. З рисунку 4 витікає, що залежність $\alpha(T)$ проявляє аномальний характер. На ділянці температур 130 — 231 К, залежність $\alpha(T)$ вправно описується рівнянням 5 (рисунком 4, крива 1a), і має вигляд:

$$\alpha(T) = -\frac{(678 \pm 36)}{T^2}. \quad (9)$$

Поблизу $T=250\text{K}$ в залежності $\alpha(T)$ спостерігається скачок, який призводить до зменшення величини коефіцієнту α (рисунком 4, крива 1a, 1b). Далі, на ділянці температур 250 — 291 К, залежність $\alpha(T)$ описується рівнянням 5 (рисунком 4, крива 1b):

$$\alpha(T) = -\frac{(6771 \pm 115)}{T^2}. \quad (10)$$

При температурі приблизно 292 К в залежності $\alpha(T)$ спостерігається скачок, який приз-

водить до збільшення величини коефіцієнта α (рисунк 4, крива 1b, 1d). На ділянці температур 292 — 339.1 К, $\alpha(T)$ проявляє аномальний характер.

В сегнетоелектричній фазі на ділянці температур 292 — 327 К залежність $\alpha(T)$ круто зменшується. Далі, на ділянці 327 — 339.1 К залежність $\alpha(T)$ змінюється скачкоподібно. При температурі 327 К і 337 К залежність $\alpha(T)$ проявляє чітко виражених два мінімуми. Мінімум при температурі $T=337$ К пов'язаний з сегнетоелектричним фазовим переходом. Можливо, мінімум поблизу 327 К зв'язаний з уніполярним станом зразка, або появою цього стану поблизу фазового переходу при зростанні температури.

В параелектричній фазі на ділянці 339 — 363 К залежність $\alpha(T)$ задовільно описується рівнянням 5 (рисунк 4, крива 1e):

$$\alpha(T) = -\frac{(5070 \pm 287)}{T^2} \quad (11)$$

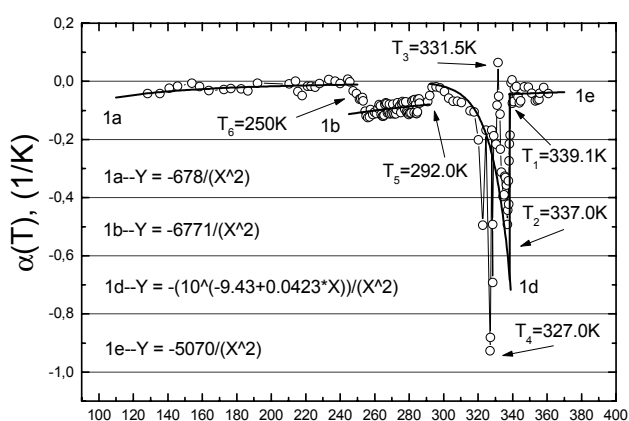


Рис. 4. Залежність відносного температурного коефіцієнту електричного опору від температури, $\alpha(T)$ для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Таким чином, з отриманих результатів витікає, що в сегнетоелектричній фазі залежність $\alpha(T)$ не описується відомим рівнянням (5). Для визначення залежності $\alpha(T)$ в сегнетоелектричній фазі поблизу фазового переходу, мабуть слід враховувати не тільки активацію носіїв заряду та зменшення ширини забороненої зони з температурою, а ще треба врахувати, що вклад в круте зростання електропровідності може давати і температурна залежність рухливості носіїв заряду та ефективної маси. Якщо вказані величини будуть змінюватися (зростати) з температурою експоненціально, то це приведе до залежності

від температури термічного коефіцієнту $B(T)$ та до значного зростання B , що спостерігається експериментально (рис.1., крива 1d). Виходячи з викладених припущень було знайдено залежність $B(T)$ та залежність $\alpha(T)$, яка задовільно описує експериментальні результати в сегнетоелектричній фазі (рис.4., крива 1d):

$$\alpha(T) = -\frac{(10^{(a+b \cdot T)})}{T^2} = -\frac{(10^{(-9.43+0.0423 \cdot T)})}{T^2}. \quad (12)$$

Дослідження залежності $\alpha(T)$ поблизу температури фазового переходу і в глибокій парафазі

Для детального вивчення аномальної поведінки $\alpha(T)$ поблизу фазового переходу в сегнетоелектричній і параелектричній фазах, були проведені дослідження $R(T)$ в інтервалі температур 291 — 453 К. Залежність $R(T)$ приведена на рисунку 5 в логарифмічному масштабі. З рисунку 5 видно, що вона має аномальний характер. Із залежності $R(T)$, використовуючи рівняння (2), була обчислена залежність термічного коефіцієнту від температури $B(T)$, яка зображена на рисунку 6 в напівлогарифмічному масштабі. З рисунку 6 (крива 1) видно, що в сегнетоелектричній фазі на ділянці температур T_1 — T_2 залежність $B(T)$ описується лінійним рівнянням виду:

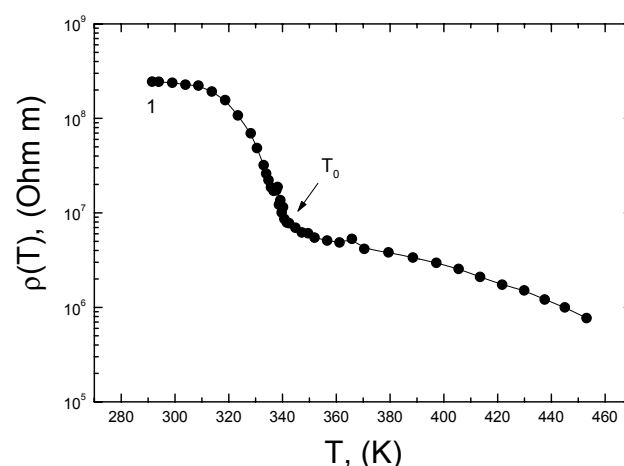


Рис. 5. Температурна залежність питомого електричного опору $\rho(T)$ кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, поблизу температури фазового переходу $T_0 = 339$ К.

$$\log(B(T)) = a + b \cdot T = (-10.0 \pm 0.4) + (0.043 \pm 0.001) \cdot T. \quad (13)$$

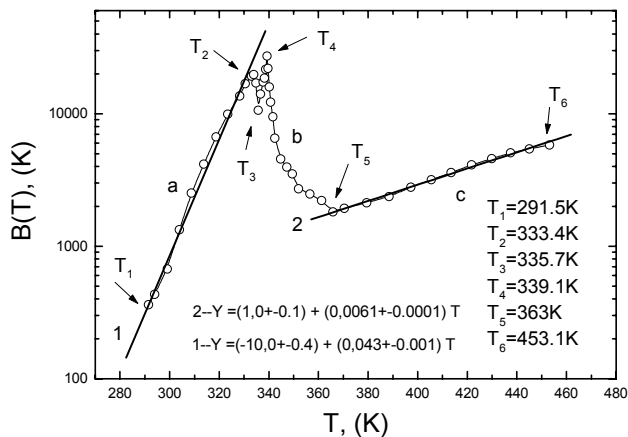


Рис. 6. Температурна залежність коефіцієнту температурної чутливості $B(T)$, кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, поблизу температури фазового переходу $T_0 = 339\text{K}$.

Поблизу температури сегнетоелектричного фазового переходу $B(T)$ веде себе скачкоподібно, при $T_2 = 333,4\text{ K}$ спостерігаємо максимум, при $T_3 = 335,7\text{ K}$ — мінімум, при $T_4 = 339,2\text{ K}$ — максимум. На ділянці температур $T_4 - T_5$ ($339 - 363\text{ K}$) спостерігаємо різке нелінійне зменшення залежності $B(T)$. На ділянці температур від 363 K до 453 K в параелектричній фазі, спостерігаємо лінійну залежність, яка описується рівнянням виду (крива 2, рис.6):

$$\begin{aligned} \log(B(T)) &= a + b \cdot T = \\ &= (1.0 \pm 0.1) + (0.0061 \pm 0.0001) \cdot T. \end{aligned} \quad (14)$$

На рисунку 7 зображена залежність сумарної енергії від температури $E_i^*(T)$, яка визначається за умови експоненціального зростання з температурою концентрації і рухливості електричних носіїв заряду, і розраховується за формулою: $E_i^*(T) = 2kB^*(T) = 2W^*(T)$. З рис.7 видно, що $E_i^*(T)$ веде себе аналогічно залежності $B(T)$. При умові, що залежність рухливості від температури описується відношенням:

$$\mu = \mu_0 e^{\frac{E_\mu(T)}{2kT}}, \quad (15)$$

де $E_\mu(T)$ — енергія. Для цього випадку коефіцієнт (B) (рис.6) визначається рівнянням:

$$B(T) = \frac{E_i(T)}{2k} + \frac{E_\mu(T)}{2k}. \quad (16)$$

Таким чином, додаванням енергій $E_i(T)$ і $E_\mu(T)$ і їхньою залежністю від температури, можна пояснити аномальну поведінку

залежності $B(T)$ (рис.6). Це дає можливість припустити, що в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ проявляється поляронний механізм електропровідності в сегнетоелектричній і параелектричній фазах.

З експериментальних результатів $R(T)$ була розрахована залежність $\alpha(T)$, яка зображена на рисунку 8. З рисунку 8 видно, що залежність $\alpha(T)$ має аномальний характер і не описується рівнянням (4) так як $B(T)$ проявляє складну залежність від температури (рис.6), що і було вище викладено. Застосовуючи знайдені співвідношення $\log(B(T))$ (13, 14), були визначені рівняння, які описують залежність $\alpha(T)$ в сегнетоелектричній (fe) і глибокій параелектричній (pa) фазах і вони мають вигляд:

$$\alpha(T)_{fe} = -\frac{(10^{(a+b \cdot T)})}{T^2} = -\frac{(10^{(-10.0+0.043 \cdot T)})}{T^2}, \quad (17)$$

$$\alpha(T)_{pa} = -\frac{(10^{(a+b \cdot T)})}{T^2} = -\frac{(10^{(1.0+0.0061 \cdot T)})}{T^2}, \quad (18)$$

відповідно, крива 1а і крива 2а, рис.8. Поблизу температури фазового переходу, $\alpha(T)$ веде себе скачкоподібно, і проявляє два мінімуми при температурах $T_2 = 333.4\text{ K}$ і $T_4 = 339.1\text{ K}$.

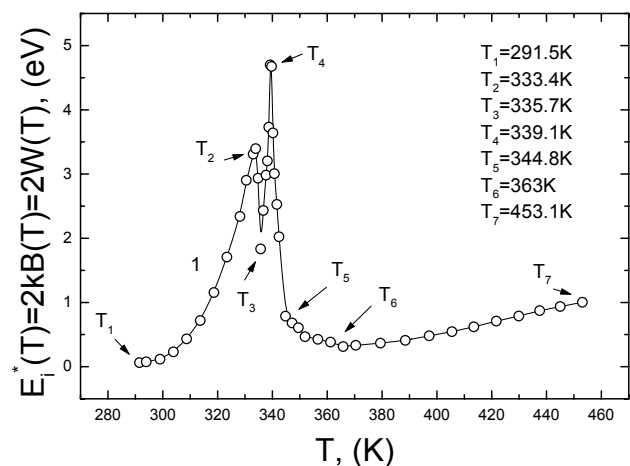


Рис. 7. Температурна залежність енергії $E_i^*(T) = 2kB^*(T) = 2W^*(T)$, кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, поблизу температури фазового переходу $T_0 = 339\text{K}$.

Далі, на ділянці ($T_4 - T_5 - T_6$) залежність $\alpha(T)$ зростає, а при температурі приблизно рівній $T_6 = 363\text{ K}$ в залежності виявлено перегин (ізом), після якого залежність $\alpha(T)$ починає зменшуватися з ростом температури і чітко описується рівнянням (18).

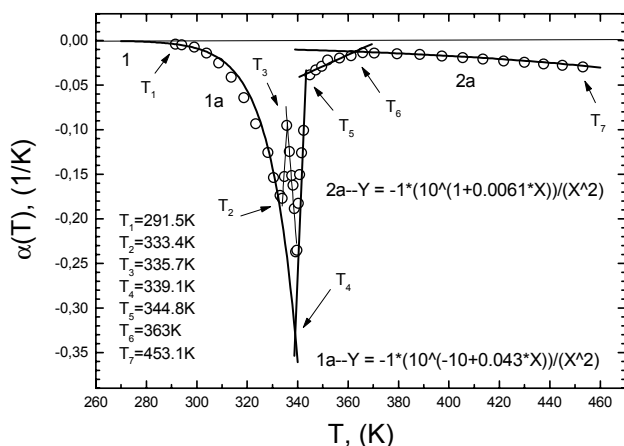


Рис. 8. Температурна залежність відносного температурного коефіцієнту електричного опору $\alpha(T)$, кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ поблизу температури фазового переходу $T_0 = 339\text{K}$.

Висновки

В даній роботі проведені дослідження залежностей електричного опору кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ від температури. Встановлені залежності $R(T)$. Виявлено, що при зростанні температури електричний опір стрімко зменшується в сегнетоелектричній і параелектричній фазах. В точці фазового переходу виявлені аномалії. Обчислено константи B , E_i , W які занесено в таблицю 1. Встановлено, що залежність $\alpha(T)$ має складний характер і веде себе аномально. В сегнетоелектричній фазі, на ділянці температур (130-291) K залежність $\alpha(T)$ зростає з ростом температури і описується відомим теоретичним рівнянням (4). При температурах: $(253 \pm 3)\text{K}$, $(291 \pm 3)\text{K}$, $327(333)\text{K}$, $337(339)\text{K}$ величина (α) змінюється скачком. В сегнетофазі, поблизу фазового переходу ($T_0 = 339\text{K}$), на ділянці температур (291-339K) та в глибокій парафазі — (363 — 453 K) залежність $\alpha(T)$ зменшується з ростом температури і чітко описується знайденими рівняннями (17, 18). В парафазі в залежності $\alpha(T)$ поблизу $T=363\text{K}$ спостерігається ізлом.

Відомо, що високі відносні температурні коефіцієнти електричного опору кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ створюють перспективу для використання цих

матеріалів в якості терморезисторів з від'ємним ТКО.

Приведені в статті матеріали доповідалися на Третій Міжнародній науково-технічній конференції “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології”, Одеса, Україна, 2-6 червня 2008 року.

Література

1. Готра З. Ю., Ильницький Л. Я., Полищук Е. С. и др. Датчики. Справочник. — Львів, Вид. Каміньяр, 1995г. — 312с.
2. Левшина Е. С., Новицкий П. В. Электрические измерения физических величин. Учебное пособие для вузов. — Ленинград, Энергоатомиздат, 1983г. — 320 с.
3. Виглеб Г. Датчики: Пер. с нем. — Москва, Изд. Мир, 1989г. — 196с.
4. Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики — полупроводники. — Москва, Изд. Наука, 1976г. — 408с.
5. Тягур Ю. И., Фирцак Ю. Ю., Лада Л. В. Реферативно — информационный обзор по материалам $A_2^{IV} B_2^V C_6^{VI}$. — Ужгород, Изд. Патент, 1992г. — 316с.
6. Высочанский Ю. М., Сливка В. Ю. Сегнетоэлектрики семейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Свойства в окрестности точки Лифшица. — Львов, Изд. Закарпаття, 1994г. — 264с.
7. Vysochanskii Yu., Yanssen T., Currat R., Folk R., Banys J., Grigas J., Samulionis V.. Phase transitions in phosphorus chalcogenide crystals. — Vilnius University Publishing House, Vilnius, 2006. — 453 p.
8. Семак Д. Г., Різак В. М., Різак І. М. Фото-термоструктурні перетворення халькогенідів. Монографія. — Ужгород, Вид. Закарпаття., 1999р. — 392с.
9. Різак В. М., Різак І. М., Семак Д. Г. Функціональні халькогенідні напівпровідники. Монографія. — Ужгород, Вид. Закарпаття., 2001р. — 152с.
10. Тягур Ю. И. Пьезоэлектрические свойства монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Научный Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. — 2005. — №18. — С. 62-75
11. Tyagur Yu. Spontaneous Polarization in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Ferroelectric Single Crystals. Ferroelectrics. — 2006. — V. 345. — P. 91-101.