

УДК 537.226

Про температурну залежність питомого електричного опору та відносного температурного коефіцієнта електричного опору, поблизу температури сегнетоелектричного фазового переходу для монокристала сегнетонапівпровідника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Реферат. У даній роботі наведено результати досліджень температурних залежностей питомого електричного опору $\rho(T)$ при нагріванні та при охолодженні в інтервалі температур 290 – 453 К для сегнетонапівпровідника монокристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Установлено, що залежність $\rho(T)$ в околі температури T_C сегнетоелектричного фазового переходу (СЕФП) можна розбити на три ділянки. Ділянка сегнетоелектричної фази (СЕФ) (fe), ділянка параелектричної фази (ПЕФ) один (pa1), котра лежить впритул до температури T_C , та ділянка параелектричної фази (ПЕФ) два (pa2), котра лежить за ділянкою ПЕФ один (pa1). Запропоновані алгебраїчні рівняння, які описують залежності $\rho(T)$ та $\alpha(T)$. Для СЕФ поблизу T_C та ПЕФ два (pa2) залежності $\rho(T)$ описуються рівнянням, $\rho(T) = P1 \cdot (1 - T/P2)^{P3}$, а для ПЕФ один (pa1) – $\rho(T) = P1 \cdot (-1 + T/P2)^{P3}$, де $P1, P2, P3$ – параметри апроксимації, відповідно. Досліджено та встановлено температурні залежності $\rho(T)$ та температурні залежності відносного температурного коефіцієнта питомого електричного опору $\alpha(T)$. Установлені рівняння та параметри, які описують $\rho(T)$ та $\alpha(T)$.

Ключові слова.

Монокристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, сегнетонапівпровідник, сегнетоелектричний фазовий перехід. Питомий електричний опір, відносний температурний коефіцієнт електричного опору. Температурні залежності.

ТЯГУР Ю. І.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000 Ужгород, Україна,
e-mail : yurii.tjahur@uzhnu.edu.ua

ВСТУП

Відомо [1-4], що сегнетонапівпровідники можуть бути застосовані для розробки різного роду перетворювачів та сенсорів поблизу точки сегнетоелектричного фазового переходу (СЕФП) T_C . Для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, дослідження електричної провідності (σ), енергії активації (w) приведені в літературі [3-5]. Досліджень відносного температурного коефіцієнта електричного опору (α), його температурної залежності $\alpha(T)$ в околі точки СЕФП, не було знайдено. Такі дослідження необхідні для розробки елементів первинних вимірювальних перетворювачів, сенсорів на основі монокристалів сегнетонапівпровідників, а також вони можуть додатково послужити для визначення температури СЕФП та характеру залежностей $\alpha(T)$ в сегнетоелектричній (СЕФ) та параелектричній (ПЕФ) фазах.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Питомий електричний опір (ρ) для елемента зразка $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ визначаємо за формулою:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l} = \frac{1}{\sigma} \quad (1)$$

Електричний опір (R) для елемента знаходимо із закону Ома:

$$R(T) = \frac{U}{I(T)} \quad (2)$$

У рівняннях (1), (2) маємо: l – довжина (товщина), S – площа, σ – питома електрична провідність, U – електрична напруга, прикладена до елемента, I – величина електричного струму на ділянці температур $291\text{K} \leq T \leq 453\text{K}$ при квазістатичному нагріванні та охолодженні ($v \approx 0,018\text{K/s}$).

Відносний температурний коефіцієнт електричного опору (ВТКЕО), тобто величина (α), визначається за формулою:

$$\alpha = \frac{\Delta R}{R \cdot \Delta T} = \frac{\Delta \rho}{\rho \cdot \Delta T} \quad (3)$$

Залежність ВТКЕО від температури, тобто $\alpha(T)$ знаходимо за рівнянням:

$$\alpha(T) = \frac{d(\ln R(T))}{dT} = \frac{1}{R(T)} \frac{dR(T)}{dT} \quad (4)$$

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

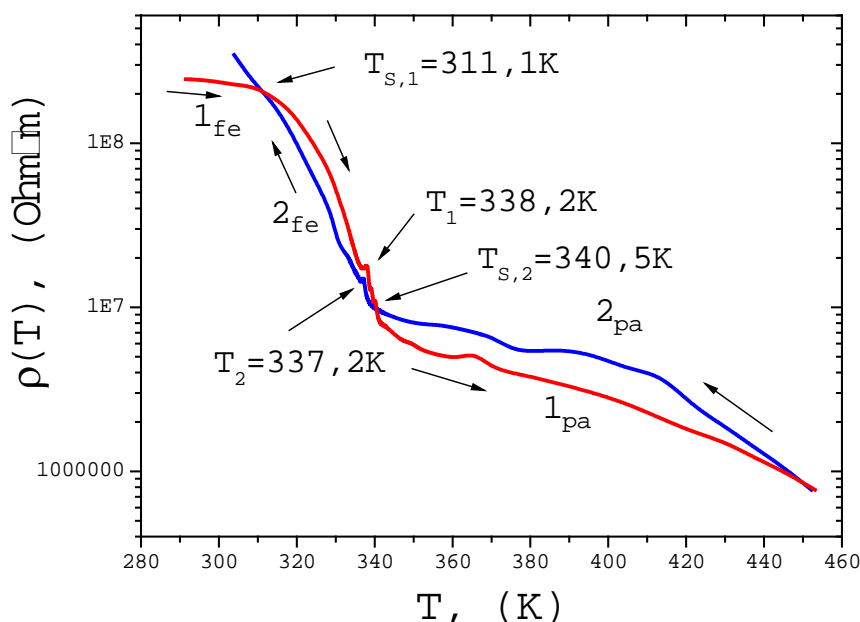


Рис. 1. Температурна залежність питомого електричного опору $\rho(T)$ монокристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у напрямку $[100]$ в інтервалі температур $291 - 453\text{K}$ в режимі нагрівання ($I_{fe} - I_{pa}$) та охолодження ($2_{pa} - 2_{fe}$). Прикладене електричне поле до елемента зразка дорівнює $E = 64,1\text{kV/m}$, [9].

З рис. 1 видно, що при нагріванні питома електричний опір (ρ) круто зменшується в сегнетоелектричній фазі (крива I_{fe}) та продовжує зменшуватися у параелектричній фазі (крива I_{pa}). Залежність $\rho(T)_{co}$ при

оохолодженні (крива $2_{fe} - 2_{pa}$) за формою аналогічна залежності $\rho(T)_{he}$ при нагріванні (крива $1_{fe} - 1_{pa}$), але існує специфічний гістерезис.

Значення питомого електричного опору (ρ_{co}) є більшими у параелектричній фазі при оохолодженні (крива 2_{pa}) від значень (ρ_{he}) у параелектричній фазі при нагріванні (крива 1_{pa}) (рис. 1), тобто $(\rho_{co})_{pa} \geq (\rho_{he})_{pa}$.

У точці $T_{s,2} = 340.5\text{K}$ (крива 2_{pa}) пересікає (криву 1_{pa}) і значення питомого електричного опору (ρ_{co}) є меншими в сегнетоелектричній фазі при оохолодженні (крива 2_{fe}) від значень (ρ_{he}) в сегнетоелектричній фазі при нагріванні (крива 1_{fe}) (рис. 1), тобто на ділянці $340,5 - 311,1\text{K}$ значення $(\rho_{co})_{fe} \leq (\rho_{he})_{fe}$. Далі, в сегнетоелектричній фазі при оохолодженні при температурі $T_{s,1} = 311.1\text{K}$ значення ρ_{co} стає більшим від ρ_{he} , тобто $(\rho_{co})_{fe} \geq (\rho_{he})_{fe}$ при $T < 311\text{K}$.

У цілому на ділянці температур $290 - 353\text{K}$ питомий електричний опір $\rho(T)$ елемента зразка $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ зменшується приблизно в 320 разів. Така крута поведінка залежностей $\rho(T)$ може бути придатна для досліджень та розробки сенсорів на основі сегнетонапівпровідникових кристалів.

Дослідження та аналіз залежності $\rho(T)$ при нагріванні.

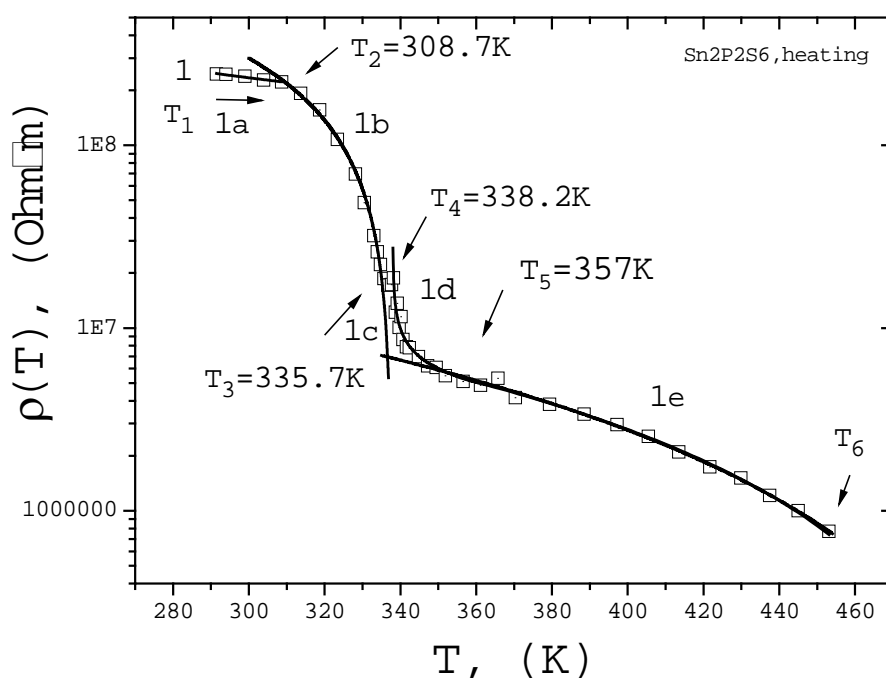


Рис. 2. Температурна залежність питомого електричного опору $\rho(T)$ кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у напрямку $[100]$ в інтервалі температур $291 - 453\text{K}$ у режимі нагрівання. Прикладене електричне поле до елемента зразка дорівнює $E = 64,1\text{kV/m}$.

Опис кривої $\rho(T)$ при нагріванні зразка, рис. 2.

В СЕФ (рис. 2, крива *1b*) при нагріванні зразка на ділянці температур 308,7 – 335,7 К, поблизу температури СЕФП, залежність $\rho(T) = \rho(T)_{he,fe}$, добре описується степеневим рівнянням (5), яке має вигляд :

$$\rho(T) = P1 \cdot \left(1 - \frac{T}{P2}\right)^{P3} = \rho(T)_{he,fe} = P1_{he,fe} \cdot \left(1 - \frac{T}{P2_{he,fe}}\right)^{P3_{he,fe}} \quad (5)$$

Для залежності $\rho(T)_{he,fe}$ (5), знайдені параметри $P1_{he,fe}$, $P2_{he,fe}$, $P3_{he,fe}$, для кривої *1b*, рисунок 2 і занесені в таблицю 1. Видно, що параметр $P3 = P3_{he,fe} = (1,032 \pm 0,089)$ в СЕФ при нагріванні приблизно дорівнює одиниці.

Таблиця 1. Параметри рівнянь (5, 6, 7), температурної залежності питомого електричного опору $\rho(T)$ при нагріванні для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

№, curve, Fig.2	$P1, (\text{Ohm} \cdot \text{m})$	$P2, (\text{K})$	$P3$
$\rho(T)_{he,fe}$, 308,7--335,7 К, Heating, fe, (1b)	$P1_{he,fe} = (2,89 \pm 0,59) \cdot 10^9$,	$P2_{he,fe} = (337,6 \pm 0,9)$,	$P3_{he,fe} =$ $= (1,032 \pm 0,089)$
$\rho(T)_{he,pa1}$, 338.2 – 361.2К, Heating, pa1, (1d)	$P1_{he,pa1} = (2,37 \pm 0,30) \cdot 10^6$,	$P2_{he,pa1} = (338,0 \pm 0,1)$,	$P3_{he,pa1} =$ $= (-0,281 \pm 0,023)$
$\rho(T)_{he,pa2}$, 361,2– 453,1 К, Heating, pa2, (1e)	$P1_{he,pa2} = (67 \pm 43) \cdot 10^6$,	$P2_{he,pa2} = (520 \pm 47)$,	$P3_{he,pa2} =$ $= (2,172 \pm 0,901)$

В експерименті, при нагріванні зразка, в інтервалі температур фазового переходу 335,7 – 338,2 К виділяється (проглядається) «полочка» (рис. 2, відрізок *1c*), залежність $\rho(T)_{he}$ змінюється слабо і має такі значення: $\rho_{335,7\text{K}} = 18,66$, $\rho_{336,7\text{K}} = 17,12$, $\rho_{337,7\text{K}} = 17,13$, $\rho_{338,2\text{K}} = 18,80$ (МОhm·m).

В ПЕФ один (pa1) (рис. 2, крива *1d*) при нагріванні зразка на ділянці температур 338,2 – 361,2 К, поблизу температури СЕФП, залежність $\rho(T)_{he}$ добре описується степеневим рівнянням (6), яке має вигляд:

$$\rho(T)_{he,pa1} = P1_{he,pa1} \cdot \left(\frac{T}{P2_{he,pa1}} - 1\right)^{P3_{he,pa1}}, \quad (6)$$

Для залежності $\rho(T)_{he,pa1}$, (6), обчислені параметри $P1_{he,pa1}$, $P2_{he,pa1}$, $P3_{he,pa1}$ приведені в таблиці 1, для кривої *1d*, рисунок 2, для ПЕФ один (pa1). Видно,

що параметр $P3_{he,pa1} = (-0,281 \pm 0,023)$ є від'ємний і менший за одиницю. Співвідношення параметрів $P3_{he,fe} / P3_{he,pa1}$ по модулю приблизно дорівнює 3,7.

В ПЕФ два (ра2) (рис. 2, крива 1е) при нагріванні зразка, на ділянці температур 361,2 – 453,1 К, яка лежить далі від ділянки ПЕФ один (ра1), для температур $T > 357$ К залежність $\rho(T)_{he,pa2}$, можна також описати степеневим рівнянням (7), яке аналогічне рівнянню (5), і має вигляд:

$$\rho(T)_{he,pa2} = P1_{he,pa2} \cdot \left(1 - \frac{T}{P2_{he,fe}} \right)^{P3_{he,pa2}}, \quad (7)$$

Для залежності $\rho(T)_{he,pa2}$, (7), знайдені параметри $P1_{he,pa2}$, $P2_{he,pa2}$, $P3_{he,pa2}$, занесені в таблицю 1, для кривої 1е, рисунок 2, для ПЕФ два (ра2). Видно, що параметр $P3_{he,pa2} = (2,172 \pm 0,901)$ є додатним і значно більшим від одиниці. Співвідношення параметрів $P3_{he,fe} / P3_{he,pa2}$ приблизно дорівнює 0,5.

Дослідження та аналіз залежності $\rho(T)$ при охолодженні.

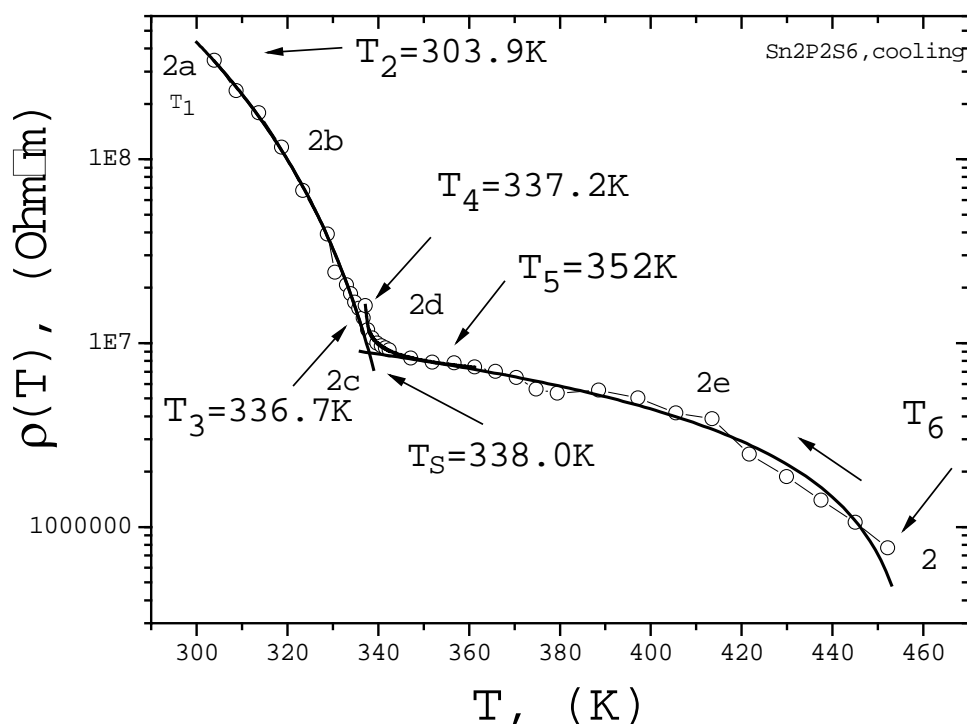


Рис. 3. Температурна залежність питомого електричного опору $\rho(T)$ кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у напрямку [100] в інтервалі температур 452,2 – 303,9 К в режимі охолодження. Прикладене електричне поле до елемента зразка дорівнює $E = 64,1 \text{ кВ/м}$.

Опис кривої $\rho(T)$ при охолодженні зразка, рис.3 .

При охолодженні зразка на ділянці температур 452,2 – 361,2 К для ПЕФ два (pa2) (рис. 3, крива 2e) залежність $\rho(T(452-361\text{K}))_{co,pa2}$ описується степеневим рівнянням (7). Для рівняння (7), при охолодженні зразка на вказаній ділянці температур, знайдені параметри $P1_{co,pa2}, P2_{co,pa2}, P3_{co,pa2}$, і занесені в таблицю 2. Видно, що при охолодженні зразка для ПЕФ два (pa2) параметр $P3_{co,pa2} = (0,984 \pm 0,170)$ і є приблизно рівним одиниці. Для ПЕФ два (pa2) обчислене відношення вказаних параметрів (Heating/Cooling) дорівнює $P3_{he,pa2} = (2,172 \pm 0,901) / (P3_{co,pa2} = (0,984 \pm 0,170)) = 2,2$.

Таблиця 2. Параметри рівнянь (5, 6, 7), температурної залежності питомого електричного опору $\rho(T)$ при охолодженні для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

№,curve, Fig.3	$P1, (Ohm \cdot m)$	$P2, (K)$	$P3$
$\rho(T)_{co,fe}$, 303,9–336,7К, Cooling, fe,(2b)	$P1_{co,fe} = (167 \pm 102) \cdot 10^9$	$P2_{co,fe} = (354 \pm 4)$	$P3_{co,fe} =$ $= (3,159 \pm 0,437)$
$\rho(T)_{co,pa1}$ 337,2–361,2К, Cooling, pa1,(2d)	$P1_{co,pa1} = (5,15 \pm 0,13) \cdot 10^6$	$P2_{co,pa1} = (337,12 \pm 0,03)$	$P3_{co,pa1} =$ $= (-0,137 \pm 0,006)$
$\rho(T)_{co,pa2}$ 361,2–452,2К, Cooling, pa2,(2e)	$P1_{co,pa2} = (33 \pm 8) \cdot 10^6$	$P2_{co,pa2} = (459 \pm 7)$	$P3_{co,pa2} =$ $= (0,984 \pm 0,170)$

Далі, на ділянці температур 361,2 – 337,2 К при охолодженні зразка в ПЕФ один (pa1), що лежить поряд з температурою фазового переходу $T_S = 338,0\text{K}$ і при $T < 352\text{K}$ (рис. 3, крива 2d), температурна залежність $\rho(T(361\text{K} - 337\text{K}))_{co,pa1}$ описується рівнянням (6). Для рівняння (6) параметри апроксимації $P1_{co,pa1}, P2_{co,pa1}, P3_{co,pa1}$ при охолодженні зразка для вказаної ділянки температур, тобто для ПЕФ один (pa1), знайдені і записані в таблицю 2. Температура СЕФП $T_S = 338,0\text{K}$ визначена з перетину кривих 2e, 2b, рис. 3. При охолодженні зразка для ПЕФ один (pa1) параметр $P3_{co,pa1} = (-0,137 \pm 0,006)$, по модулю є меншим за параметр $P3_{he,pa1}$ при нагріванні. Обчислене відношення параметрів дорівнює $(P3_{he,pa1} = (-0,281 \pm 0,023)) / (P3_{co,pa1} = (-0,137 \pm 0,006)) = 2,1$ для ПЕФ один (pa1).

Ще далі, при охолодженні зразка настає СЕФ (fe) (рис. 3, крива 2b). На ділянці температур 336,7 – 303,9 К у СЕФ, що лежить після температури фазового переходу при $T \leq 337\text{K}$ (рис. 3, крива 2b), температурна залежність $\rho(T(337\text{K} - 303\text{K}))_{co,fe}$ описується рівнянням (5). Для рівняння (5) параметри

апроксимації $P1_{co,fe}$, $P2_{co,fe}$, $P3_{co,fe}$ при охолодженні зразка для вказаної вище ділянки температур, тобто для СЕФ (fe), знайдені і записані в таблицю 2. Для СЕФ (fe), при охолодженні зразка параметр $P3_{co,fe} = (3,159 \pm 0,437)$ є більшим за параметр $P3_{he,fe}$ при нагріванні зразка. Обчислене відношення параметрів для СЕФ дорівнює $(P3_{he,fe} = (1,032 \pm 0,089)) / (P3_{co,fe} = (3,159 \pm 0,437)) = 0,33$. Це свідчить про особливості стану доменів у сегнетоелектричній фазі елемента зразка, а також про особливості при зародженні доменів поляризації при охолодженні зразка. Руйнування доменів (монодомену) при нагріванні і зародження доменів (монодомену) при охолодженні відбувається мабуть по-різному.

При охолодженні співвідношення параметрів СЕФ до ПЕФ один (pa1) $(P3_{co,fe} = (3,159 \pm 0,437)) / (P3_{co,pa1} = (-0,137 \pm 0,006))$ по модулю дорівнює 23,1. А співвідношення параметрів СЕФ до ПЕФ два (pa2) має таке значення: $(P3_{co,fe} = (3,159 \pm 0,437)) / (P3_{co,pa2} = (0,984 \pm 0,170)) = 3,2$.

При нагріванні співвідношення параметрів СЕФ до ПЕФ один (pa1) $(P3_{he,fe} = (1,032 \pm 0,089)) / (P3_{he,pa1} = (-0,281 \pm 0,023))$ по модулю дорівнює 3,7. А співвідношення параметрів СЕФ до ПЕФ два (pa2) має таке значення: $(P3_{he,fe} = (1,032 \pm 0,089)) / (P3_{he,pa2} = (2,172 \pm 0,901)) = 0,5$.

Відношення параметрів $P3_{he,pa2} / P3_{he,pa1} = -7,7$ при нагріванні і $P3_{co,pa2} / P3_{co,pa1} = -7,2$ при охолодженні у ПЕФ приблизно рівні між собою.

Аналіз температурних залежностей відносного коефіцієнта $\alpha(T)$.

Опишемо температурні залежності відносного температурного коефіцієнта електричного опору (ВТКЕО), тобто $\alpha(T)$, рівняння (4). Згідно (4) та даними експерименту залежностей $\rho(T)$, обчислено температурні залежності ВТКЕО $\alpha(T)$ для нагрівання та охолодження зразка.

У даній роботі для описання характеру експериментальних залежностей $\rho(T)$ в СЕФ та ПЕФ, поблизу температури СЕФП було застосовано алгебраїчні рівняння виду (5), (6), (7). Вище описано та встановлено, що рівняння (5), (6), (7) добре описують експериментальні залежності $\rho(T)$ у СЕФ та ПЕФ і поблизу температури СЕФП. Аналогічні рівняння, автором раніше використовувалися для опису залежностей температури СЕФП від тиску та концентрації для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [4, 6-9]. На основі рівнянь $\rho(T)$, знайдемо рівняння $\alpha(T)$, які описують температурну поведінку ВТКЕО (4).

Запишемо рівняння (5) у вигляді функції (8) і зробимо необхідні математичні перетворення і знайдемо відносний коефіцієнт, (10), (11).

$$y = P1 \cdot \left(1 - \frac{x}{P2}\right)^{P3} \quad (8)$$

$$y' = \frac{dy}{dx} = P1 \cdot P3 \cdot \left(1 - \frac{x}{P2}\right)^{(P3-1)} \cdot \left(-\frac{1}{P2}\right), \quad (9)$$

$$\frac{y'}{y} = \frac{(-P1 \cdot P3)}{P2} \cdot \left(1 - \frac{x}{P2}\right)^{(P3-1)} / P1 \cdot \left(1 - \frac{x}{P2}\right)^{P3} = \frac{(-P3/P2)}{\left(1 - \frac{x}{P2}\right)^1} = \frac{A}{\left(1 - \frac{x}{B}\right)^N} = A / \left(1 - \frac{x}{B}\right)^N. \quad (10)$$

Значить, експериментальна температурна залежність $\alpha(T)$ ВТКЕО, може бути описана рівнянням виду:

$$\alpha(T) = A / \left(1 - \frac{T}{B}\right)^N, \quad (11)$$

де A , B , N – параметри. Розмірність A [1/К]. Розмірність B [К]. N – показник степеня – величина безрозмірна і рівна одиниці (10). Апроксимація експериментальних даних $\alpha(T)$ дає значення N приблизно рівним одиниці і, мабуть, свідчить про задовільну узгодженість феноменологічного рівняння з експериментом [6].

Залежність коефіцієнта $\alpha(T)$ при нагріванні.

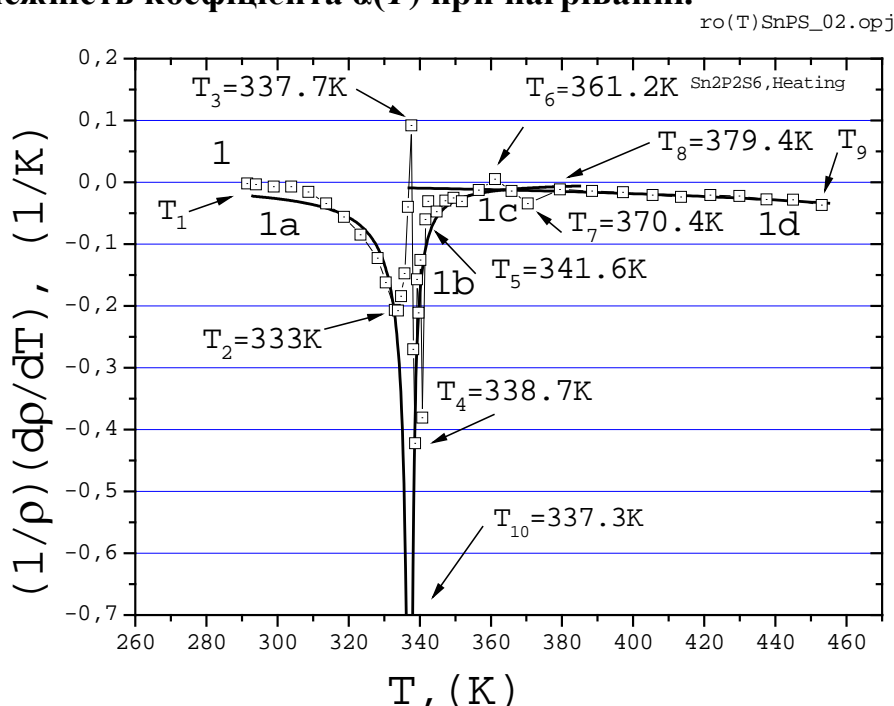


Рис. 4. Температурна залежність відносного температурного коефіцієнта питомого електричного опору $\alpha(T)$ при нагріванні для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. (Квадратики – експеримент, суцільні криві – обчислення).

З рис. 4 видно, що експериментальну залежність $\alpha(T)$, крива I можна розділити умовно на чотири ділянки (1a, 1b, 1c, 1d). У СЕФ (крива 1a, квадратики), температурна ділянка 291,5 – 333 К, маємо круте зменшення залежності $\alpha(T)$, яке задовільно описується рівнянням:

$$\alpha(T)_{fe}^{he} = P1 / \left(1 - \frac{T}{P2}\right)^{P3}, \quad (12)$$

де $P1$, $P2$, $P3$ – параметри апроксимації кривої при нагріванні для СЕФ, значення яких занесені у табл. 3.

Далі, в інтервалі температур 333 – 341,6 К відбувається стрибкоподібна поведінка залежності $\alpha(T)$. При температурі $T = 337,7$ К маємо експериментальний максимум, а при температурі $T = 338,7$ К маємо експериментальний мінімум (рис. 4, ділянка 1b). Ще далі, на ділянці 1с $\alpha(T)$ слабо наростає в інтервалі температур 341,6 – 361,2 К, виходить на перегин і, починаючи з температури $T = 379$ К, зменшується (крива 1d, рис. 4).

Для ПЕФ один (pa1) на ділянці температур 338,7 – 365,7 К при нагріванні залежність $\alpha(T)$ задовільно описується рівнянням виду (суцільна крива 1b, рис. 4):

$$\alpha(T)_{pa1}^{he} = P1 / \left(-1 + \frac{T}{P2} \right)^{P3} . \quad (13)$$

Параметри $P1$, $P2$, $P3$ знайдені методом апроксимації при нагріванні для вказаної вище ділянки температур для ПЕФ один (pa1), визначені і занесені в табл. 3. Також у табл. 3 приведені параметри $P1$ і $P2$ при $P3 = 1$ (фіксоване).

З рис. 4 видно, що при температурі $T = 337,3$ К, суцільна крива 1a, СЕФ, яка описується рівнянням (12), пересікається з суцільною кривою 1b, ПЕФ один (pa1), яка описується рівнянням (13). Таким чином, при нагріванні зразка для температури $T = 337,3$ К виявлено мінімум в залежності $\alpha(T)$, що свідчить про СЕФП кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Для ПЕФ два (pa2) на ділянці температур 356,6 – 453,1 К при нагріванні, залежність $\alpha(T)$ задовільно описується рівнянням (12) (суцільна крива 1d, рис. 4). Параметри $P1$, $P2$, $P3$ знайдені методом апроксимації при нагріванні для вказаної вище ділянки температур для ПЕФ два (pa2), визначені і занесені в табл. 3. Приблизно при температурі $T = 377$ К маємо перетин кривих. На ділянці температур 373–450 К при нагріванні $\alpha(T)$ змінюється в межах $(-0,014) - (-0,033)$, [1/К].

Таблиця 3.

ВТКЕО, рівняння $\alpha(T)$ та параметри для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при нагріванні.

$\alpha(T) = y$	$P1$ (1/К)	$P2$ (К)	$P3$
$y = P1/(1-x/P2)^{P3}$ 291,5 – 333 К, (1a) Heating, fe	(-0.0030 ± 0.0006)	(337.56 ± 1.46)	(1 ± 0) , fix
$y = P1/(-1+x/P2)^{P3}$ 338.7 – 365.8К, (1b-1c) Heating, pa1	(-0.0017 ± 0.0003)	(337.01 ± 0.00)	(1 ± 0) , fix
$y = P1/(-1+x/P2)^{P3}$ 338.7 – 365.8К, (1b-1c) Heating, pa1	(-0.0005 ± 0.0014)	$(337.01 \pm 0,00)$	(1.24 ± 0.55)
$y = P1/(1-x/P2)^{P3}$ 356,6 – 453,1 К, (1d) Heating, pa2	(-0.0037 ± 0.0012)	(506 ± 28)	(1 ± 0) , fix

Залежність коефіцієнта $\alpha(T)$ при охолодженні.

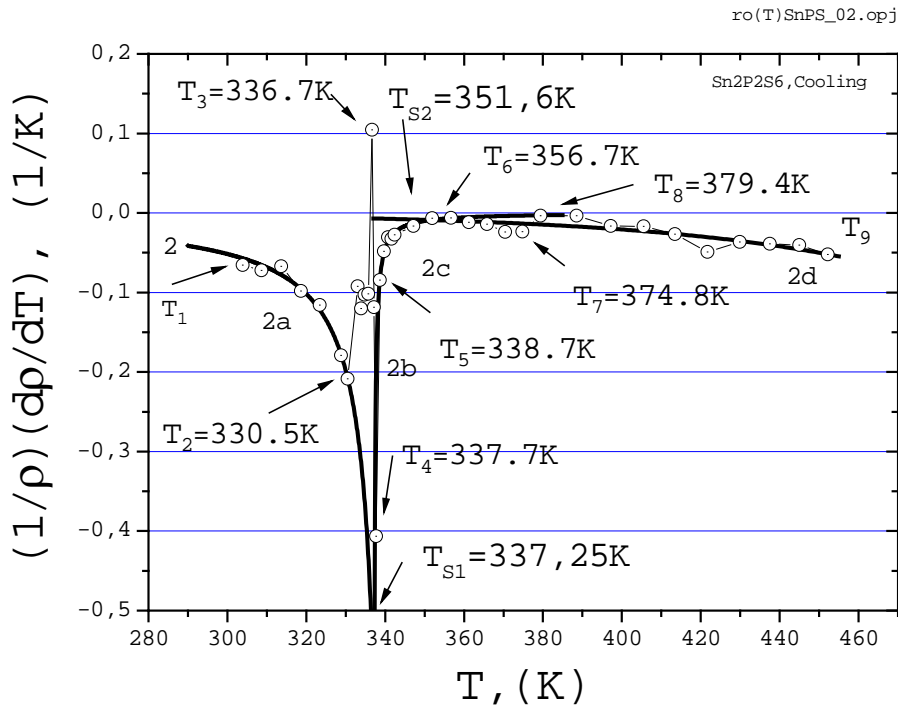


Рис. 5. Температурна залежність відносного температурного коефіцієнта питомого електричного опору $\alpha(T)$ при охолодженні для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. (Кружечки – експеримент, суцільні криві – обчислення).

З рис. 5, суцільна крива $2d$ видно, що при охолодженні зразка, на ділянці температур 452,2 К – 356,7 К, в ПЕФ два (ра2) значення $\alpha(T)_{pa2}^{co}$ плавно змінюються в межах $(-0,055 [1/K]) - (-0,013 [1/K])$, і описуються рівнянням (12).

Далі, на ділянці температур 356,7 – 337,7 К у ПЕФ один (ра1) суцільна крива ($2c-2b$) круто зменшується і описується рівнянням $\alpha(T)_{pa1}^{co}$ (13). Методом апроксимації при охолодженні зразка для вказаних вище температурних ділянок для ПЕФ два (ра2) та ПЕФ один (ра1), параметри $P1, P2, P3$ знайдені і занесені в табл. 4. Видно, (рис. 5, крива $2c-2b$, суцільна), що рівняння (13) добре описує залежність $\alpha(T)_{pa1}^{co}$ для ПЕФ один (ра1) при охолодженні зразка. Параметр $P3$ приблизно дорівнює одиниці.

Далі, (рис. 5, кружечки) при охолодженні зразка в інтервалі температур 338,7 – 330,5 К відбувається фазовий перехід, значення $\alpha(T)_{fe}^{co}$ змінюються стрибкоподібно і формується доменна структура сегнетоелектричної фази. У СЕФ на ділянці температур 330,5 – 303,9 К при охолодженні зразка, рівняння (12) добре описує залежність $\alpha(T)_{fe}^{co}$. Методом апроксимації при охолодженні для вказаної вище ділянки температур для СЕФ (fe) параметри $P1, P2, P3$ визначені і занесені в табл. 4.

З наведеного видно, що рівняння (12) і (13) добре описують експериментальні залежності $\alpha(T)$ поблизу точки СЕФП (рис. 5, табл.4). Параметр $P3$ у СЕФ та ПЕФ, можна вважати рівним одиниці.

Таблиця 4.

ВТКЕО, рівняння $\alpha(T)$ та параметрами для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при охолодженні.

$\alpha(T) = y$	$P1$ (1/K)	$P2$ (K)	$P3$
$y = P1/(1-x/P2)^{P3}$ 303.9 – 330.5K Cooling, fe	(-0.0115 ± 0.0066)	(336.13 ± 5.09)	(0.71 ± 0.26)
$y = P1/(1-x/P2)^{P3}$ 303,9 – 330,5 K Cooling, fe	(-0.0061 ± 0.0005)	(340.57 ± 1.15)	(1 ± 0) , fix
$y = P1/(-1+x/P2)^{P3}$ 338,7 – 356,7K, Cooling, pa1	(-0.00035 ± 0.00023)	$(337.01 \pm 0,00)$	(1.03 ± 0.14)
$y = P1/(-1+x/P2)^{P3}$ 338,7–356,7 K, Cooling, pa1	(-0.00039 ± 0.00002)	$(337.01 \pm 0,00)$	(1 ± 0) , fix
$y = P1/(1-x/P2)^{P3}$ 356,7 – 452,2 K, Cooling, pa2	(-0.00356 ± 0.00082)	(484 ± 12)	(1 ± 0) , fix

Аналіз знайдених залежностей коефіцієнта $\alpha(T)$.

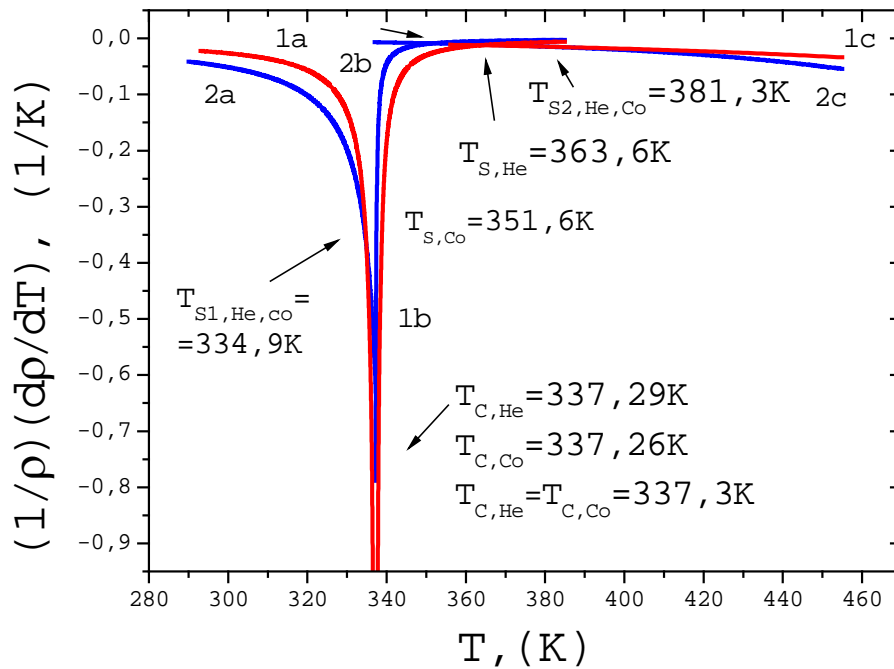


Рис. 6. Температурна залежність відносного температурного коефіцієнта питомого електричного опору $\alpha(T)$ при нагріванні (криві 1a, 1b, 1c) та охолодженні (криві 2c, 2b, 2a) для монокристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

У СЕФ (рис. 6) криві $1a$, $2a$ описуються рівнянням (12) та параметрами $P1, P2, P3 = 1, fix$, які наведені в табл. 3 та 4.

У ПЕФ один (pa1) (рис. 6) криві $1b$, $2b$ описуються рівнянням (13) та параметрами $P1, P2, P3 = 1, fix$, які наведені в табл. 3 та 4.

У ПЕФ два (pa2) (рис. 6) криві $1c$, $2c$ описуються рівнянням (12) та параметрами $P1, P2, P3 = 1, fix$, які наведені в табл. 3 та 4.

З рис. 6, крива 1 (нагрівання) та крива 2 (охолодження) видно, що існує незначний гістерезис величини $\alpha(T)$. Так, у ПЕФ два (pa2), крива $2c$ (охолодження) іде під кривою $1c$ (нагрівання). Те саме відбувається в СЕФ, крива $2a$ (охолодження) проходить під кривою $1a$ (нагрівання).

В околі точки СЕФП у ПЕФ один (pa1) крива $2b$ (охолодження) проходить над кривою $1b$ (нагрівання) і маємо такий собі особливий гістерезис. Особливість у тому, що з точністю до 0,1 К відсутній температурний гістерезис у точці мінімуму T_C для залежностей $\alpha(T)$ при нагріванні (криві $1a, 1b, 1c$) та при охолодженні (криві $2c, 2b, 2a$) для монокристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 6). Температура T_C (СЕФП) дорівнює $T_{C, he} = T_{C, co} = 337,3 \text{ К}$.

З досліджень $\alpha(T)$ (рівняння (10) – (13) та табл. 3, 4) випливає, що показник степеня в рівняннях для залежності $\alpha(T)$ можна вважати рівним одиниці. Виходячи з цього, знайдемо лінійні рівняння оберненої величини $\alpha(T)^{-1} = 1/\alpha(T)$. Запишемо рівняння (12) для $P3 = 1$ і знайдемо залежність $\alpha(T)^{-1}$:

$$\alpha(T) = \frac{P1}{\left(1 - \frac{T}{P2}\right)} = \frac{P1 \cdot P2}{P2 - T}, \quad (14)$$

$$\alpha(T)^{-1} = \frac{P2 - T}{P1 \cdot P2} = \frac{1}{P1} - \frac{1}{P1 \cdot P2} \cdot T = a - b \cdot T. \quad (15)$$

З рівняння (15) отримаємо параметри для $\alpha(T)$:

$$P1 = \frac{1}{a} \quad \text{та} \quad P2 = \frac{a}{b}. \quad (16)$$

Таким чином, з вище наведеного випливає, що температурні залежності оберненої величини ВТКЕО, тобто $\alpha(T)^{-1}$ у СЕФ, ПЕФ, в околі точки СЕФП можуть бути описані лінійними рівняннями (15) [6]. Для експериментальних залежностей $\alpha(T)$ (рис. 5, кружечки – експеримент) були побудовані залежності $\alpha(T)^{-1}$, виокремлено лінійні ділянки в СЕФ (fe), ПЕФ один (pa1) та ПЕФ два (pa2), та методом апроксимації визначені лінійні рівняння (15) та їх параметри. Отримані рівняння при охолодженні зразка мають вигляд:

$$\alpha(T)_{fe,co}^{-1} = (-142 \pm 17) + (0,414 \pm 0,054) \cdot T, \quad (17)$$

$$\alpha(T)_{pa1,co}^{-1} = (2003 \pm 194) - (5,953 \pm 0,569) \cdot T, \quad (18)$$

$$\alpha(T)_{pa2,co}^{-1} = (-356 \pm 77) + (0,756 \pm 0,181) \cdot T. \quad (19)$$

Виходячи з рівнянь (15) – (19), визначені параметри $P1$, $P2$ та рівняння, які описують залежності $\alpha(T)_{fe}^{co}$, $\alpha(T)_{pa1}^{co}$, $\alpha(T)_{pa2}^{co}$ при охолодженні елемента зразка. Так, для СЕФ (fe) на ділянці температур $290\text{K} \leq T \leq T_c, \text{K}$ рівняння $\alpha(T)_{fe}^{co}$ має вигляд:

$$\alpha(T)_{fe}^{co} = P1 / \left(1 - \frac{T}{P2} \right) = (-0,0070(1/\text{K})) / (1 - T / 343,0(\text{K})) . \quad (20)$$

Для ПЕФ один (pa1) на ділянці температур $T_c, \text{K} \leq T \leq 351,5\text{K}$ залежність $\alpha(T)_{pa1}^{co}$ описується рівнянням:

$$\alpha(T)_{pa1}^{co} = P1 / \left(-1 + \frac{T}{P2} \right) = (-0,0005(1/\text{K})) / (-1 + T / 336,47(\text{K})) . \quad (21)$$

Для ПЕФ два (pa2) на ділянці температур $350, \text{K} \leq T \leq 452, \text{K}$ залежність $\alpha(T)_{pa2}^{co}$ описується рівнянням:

$$\alpha(T)_{pa2}^{co} = P1 / \left(1 - \frac{T}{P2} \right) = (-0,0028(1/\text{K})) / (1 - T / 470,9(\text{K})) . \quad (22)$$

Побудовані залежності $\alpha(T)_{fe}^{co}$ (крива 1) та $\alpha(T)_{pa1}^{co}$ (крива 2), які розраховані згідно з рівняннями (20), (21) відповідно, зображено на рис. 7.

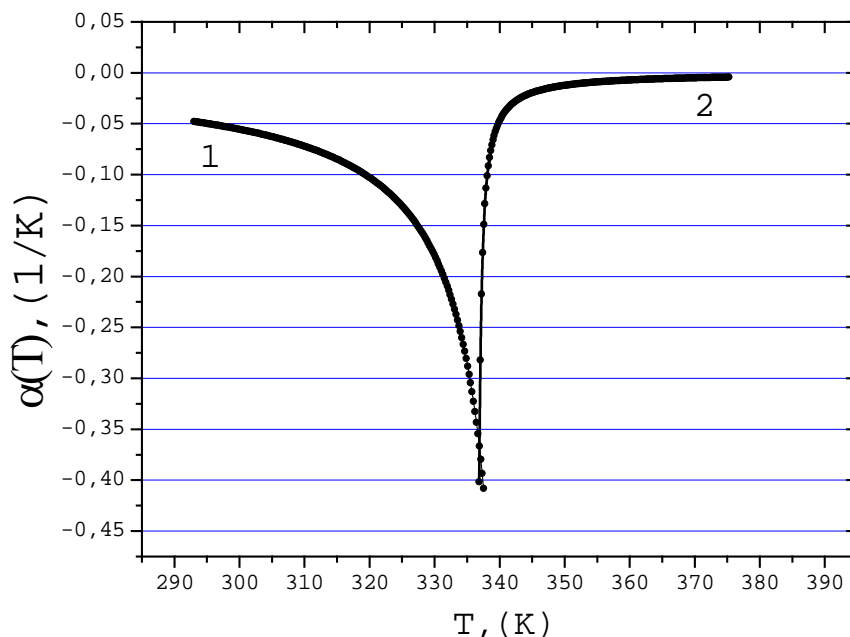


Рис. 7. Температурна залежність відносного температурного коефіцієнта питомого електричного опору $\alpha(T)_{fe}^{co}$ (крива 1) для сегнетоелектричної фази та $\alpha(T)_{pa1}^{co}$ (крива 2) для параелектричної фази один (pa1) при охолодженні для монокристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

На рис. 7 перетин кривої 1 залежності $\alpha(T)_{fe}^{co}$ (рівняння (20)) з кривою 2 залежності $\alpha(T)_{pa1}$ (рівняння (21)) відбувається при температурі $T = 337\text{ К}$. Перетин залежності $\alpha(T)_{pa1}$ (рівняння (21)) із залежністю $\alpha(T)_{pa2}^{co}$ (рівняння (22)) проходить при температурі $T = 351,5\text{ К}$ (рис. 6).

РЕЗУЛЬТАТИ І ДИСКУСІЯ

Відмітимо, що знайдений нами характер аномалії залежності $\alpha(T)$ (рис. 7) є аналогічним аномалії швидкості поздовжньої хвилі ультразвуку $v(T)$ на частоті 10 МГц і гіперзвуку [11], що розповсюджується в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вздовж напрямку [010]. Враховуючи написане вище, допустимо, що відношення $\alpha(T)$ до $v(T)$ може бути приблизно постійною величиною, яка дорівнює:

$$K = \frac{\alpha(T)}{v(T)} \approx \text{const} \left[\frac{\text{с}}{\text{м} \cdot \text{К}} \right]. \quad (23)$$

Для оцінки коефіцієнта теплопровідності (λ) для елемента досліджуваного зразка пропонуємо рівняння виду:

$$\lambda = K \cdot \frac{U^2}{R(T) \cdot t_g} \left[\frac{\text{с}}{\text{м} \cdot \text{К}} \cdot \frac{\text{Вт}}{\text{с}} \right]. \quad (24)$$

Таким чином, характер залежності $\lambda(T)$ пропорційний залежності $R(T)^{-1}$ для елемента досліджуваного зразка. Відомо, що для металів коефіцієнт теплопровідності (λ) пропорційний коефіцієнту електропровідності (закон Відемана – Франца).

Відомо [4, 6–9], що залежність температури СЕФП $T(p)$ для монокристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у режимі охолодження зразка при фіксованих тисках описується рівнянням (8):

$$T(p) = T_o \cdot \left(1 - \frac{p}{p_c} \right)^N = ((336,80 \pm 0.61) \text{ К}) \cdot \left(1 - \frac{p}{((1.35 \pm 0.15) \text{ GPa})} \right)^{(0.91 \pm 0.12)}, \quad (25)$$

Залежність температури СЕФП $T(x)$ при заміщенні сірки на селен в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{100-x})_6$, як було встановлено раніше [7-8], також добре описуються степеневим рівнянням,

$$T(x) = (194 \pm 2) + 145 \cdot \left(1 - \frac{x}{100} \right)^{1,54}, \quad (26)$$

Таким чином, виявляється, що на ділянці того чи іншого фізичного процесу функцію (y), що має одну змінну (x), можна описати трьома – чотирма параметрами, один із яких є показником степеня у рівнянні (8).

Наприклад, на ділянці температур 308 – 336 К при нагріванні в СЕФ залежність $\rho(T)$ має вигляд (рис. 2, крива 1b):

$$\rho(T)_{he,fe} = ((2,89 \pm 0,59) \cdot 10^9, \text{ Ohm} \cdot \text{m}) \cdot \left(1 - \frac{T}{(337,6 \pm 0,9), \text{ K}}\right)^{(1,032 \pm 0,089)} \quad (27)$$

На ділянці температур 308 – 336 К при охолодженні в СЕФ залежність $\rho(T)$ має вигляд (рис. 3, крива 2b):

$$\rho(T)_{he,fe} = ((167 \pm 102) \cdot 10^9, \text{ Ohm} \cdot \text{m}) \cdot \left(1 - \frac{T}{(354 \pm 4), \text{ K}}\right)^{(3,159 \pm 0,437)} \dots \quad (28)$$

Для експериментальних табличних даних, приведених в літературі [12], було встановлено, що рівняння (29), яке аналогічне приведеним вище, добре описує залежність температури кипіння води від тиску $T(p)$ на ділянці тисків $0,015 \leq p \leq 100, \text{ atm}$.

$$T(p) = (-37, ^\circ\text{C}) + ((53,5 \pm 1,6), ^\circ\text{C}) \cdot \left(-1 + \frac{p}{(0,010 \pm 0,001), \text{ atm}}\right)^{(0,2025 \pm 0,0009)} \quad (29)$$

ВИСНОВКИ

У даній роботі наведено результати досліджень температурних залежностей питомого електричного опору $\rho(T)$ та залежностей $\alpha(T)$ при нагріванні та при охолодженні в інтервалі температур 290 – 453 К для сегнетоелектрика монокристал Sn₂P₂S₆. Установлено аномальну поведінку вказаних залежностей поблизу температури СЕФП. Уперше встановлені рівняння та параметри, які описують залежності $\rho(T)$ та $\alpha(T)$ у СЕФ та ПЕФ зразків монокристалів Sn₂P₂S₆.

Такі рівняння (8) – (10) раніше використовувалися в роботах [4, 6-9] для опису залежностей фізичних величин від тиску, концентрації, температури та інше і були запропоновані автором в 1991 році. Таким чином, рівняння (8), мабуть, є універсальною функцією для алгебраїчного (аналітичного) опису залежностей фізичних величин при дії зовнішніх аргументів та поблизу критичних умов.

З наведених результатів досліджень залежностей $\rho(T)$ та $\alpha(T)$ при нагріванні та охолодженні випливає, що зразки монокристалів Sn₂P₂S₆ мають порівняно великі значення $\alpha(T)$ як у СЕФ, так і у ПЕФ і тому вказані матеріали можна рекомендувати для досліджень та розробок піроелектричних, температурних, тискових, фотоелектричних сенсорів. Вони також можуть бути використані для досліджень та розробок порогових тискових та температурних сенсорів та для п'єзоелектричних пристроїв [1–5, 9-10].

Література

1. М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы.-М.: Мир, 1981, -736 с.
2. Дж. Барфут, Дж Тейлор. Полярные диэлектрики и их применение.-М.: Мир, 1981, -526 с.
3. Ю. М. Высочанский, В.Ю. Сливка. Сегнетоэлектрики семейства $Sn_2P_2S_6$. Свойства в окрестности точки Лифшица.-Львів: Оріана-Нова, 1994, -264 с.
4. Ю. И. Тягур, Ю. Ю. Фирцак, Л. В. Лада. Реферативно – информационный обзор по материалам $A_2^{IV} B_2^V C_6^{VI}$. – Ужгород: ППП «Патент», 1992, -316 с.
5. Різак В. М., Різак І. М., Семак Д. Г. Функціональні халькогенідні напівпровідники. Монографія. Ужгород: Закарпаття, 2001. -152 с.
6. Тягур Ю. И., Щенников В. В. Исследования зависимостей электрического сопротивления кристаллов $Sn_2P_2S_6$ от давления в алмазной камере.- Науковий вісник Ужгородського університету, Серія Фізика, №25, С.79-87, (2009).
7. Тягур Ю. И. Сегнетоэлектрические фазовые поверхности смешанных кристаллов $(Pb,Sn)_2 P_2 (Se,S)_6$. ИАН, Серия Физическая, Т.57, № 3, сс.171-178. (1993).
8. Tyagur Yu. and Jun J. The influence of high hydrostatic pressures on phase transitions temperature in ferroelectric crystals of $(Pb_y, Sn_{1-y})_2 P_2 (Se_x, S_{1-x})_6$ family. // Ferroelectrics, Vol. 192, pp. 187-195, (1997).
9. Tyagur Yu. & Tyagur I. Temperature sensor based on $Sn_2P_2S_6$ crystal, //Ferroelectrics, Vol. 614:1, pp. 1-6, (2023)
To link to this article: <https://doi.org/10.1080/00150193.2023.2227084>
10. Тягур Ю. І. Електричний опір, питомий електричний опір, температурний коефіцієнт електричного опору для кристалів сегнето – напівпровідників, $Sn_2P_2S_6$. 9-та Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Матеріали конференції. – Ужгород, ТОВ «Рік - У», 2023, -396с.
[USCPS-9-2023 \(zbirnyk Tezy\)-fin.pdf](#)
11. Valevichius V., Samulionis V., Skrittiskij Orientational dependence of ultrasonic velocity near the phase transition in $Sn_2P_2S_6$ single crystals. //Ferroelectrics, Vol. 79, pp.225-228, (1988).
12. <https://tehtab.ru/Guide/GuideMedias/GuideWater/WaterBoilingFromPressure/>

On the temperature dependence of the specific electrical resistance and the relative temperature coefficient of the electrical resistance near the temperature, ferroelectric phase transition point for the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ single crystal

This work presents the results of research on the temperature dependences of the specific electrical resistance $\rho(T)$ upon heating and upon cooling in the temperature range of 290 to 453 K for the ferroelectric single crystal $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. It was established that the $\rho(T)$ dependence in the vicinity of the temperature T_C of the ferroelectric phase transition (FPT) can be separated into three sections. The section of the ferroelectric phase (FP), (fe), the section of the paraelectric phase (PP) one (pa1) that lies close to the temperature T_C , and the section of the paraelectric phase (PP) two (pa2) that lies behind the section of PP one (pa1). Algebraic equations describing the $\rho(T)$ and $\alpha(T)$ dependences are proposed. For FP near T_C and PP two (pa2), the $\rho(T)$ dependences are described by the equations $\rho(T) = P1 \cdot (1 - T/P2)^{P3}$, and for PP one (pa1) – $\rho(T) = P1 \cdot (-1 + T/P2)^{P3}$, where $P1$, $P2$, $P3$ are the approximation parameters, respectively. The $\alpha(T)$ temperature dependences of the relative temperature coefficient of the specific electrical resistance were investigated and ascertained. Equations and parameters describing $\rho(T)$ and $\alpha(T)$ were ascertained.

Keywords: $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ single crystal, ferroelectric, ferroelectric phase transition, electrical resistance, relative temperature coefficient of electrical resistance, temperature, temperature dependence.