

05;06;12

## Электрические свойства твердых электролитов с общей формулой $ABCD_3$ ( $A = Ag, Cu$ ; $B = Pb, Sn$ ; $C = As, Sb$ ; $D = S, Se$ )

© О.Л. Хейфец, Л.Я. Кобелев, Н.В. Мельникова, Л.Л. Нугаева

Уральский государственный университет им. А.М. Горького,  
620083 Екатеринбург, Россия  
e-mail: olga.kobeleva@usu.ru

(Поступило в Редакцию 27 января 2006 г.)

Исследованы электрические свойства халькогенидов  $AgPbSbS_3$ ,  $AgSnAsS_3$ ,  $AgPbSbSe_3$ ,  $AgPbAsSe_3$ ,  $AgSnSbSe_3$ ,  $CuSnSbS_3$ ,  $CuSnSbSe_3$ ,  $CuSnAsSe_3$ ,  $AgSnSbS_3$ ,  $AgPbAsS_3$  методом импедансной спектроскопии с целью получения материалов, обладающих улучшенными свойствами (повышение доли ионного переноса, понижение области температур его появления, увеличение проводимости, наличие сегнетоэлектрических, магнитных свойств и т.п.). Обнаружен ряд новых ионных проводников и новые полупроводники-сегнетоэлектрики.

PACS: 81.05.Hd

Развитие современной криоэлектроники требует создания новых полупроводниковых материалов с низкими температурами начала как электронного, так и ионного переноса электрического заряда. Многокомпонентные халькогениды серебра и меди известны как перспективные материалы для научных и прикладных целей, обладают разнообразными физическими свойствами (оптическими, электрическими, сегнетоэлектрическими свойствами, ионной проводимостью и т.д.). Некоторые из них имеют низкую температуру начала ионного переноса [1,2]. Поиски новых соединений для криогенной микроэлектроники в классе четырехкомпонентных халькогенидов серебра и меди являются интересной и актуальной для физики полупроводников и физики твердого тела задачей.

Сложные халькогенидные соединения типа  $ABCD_3$  ( $A = Ag, Cu$ ;  $B = Pb, Sn, Cd$ ;  $C = In, Bi, As, Sb$ ;  $D = S, Se, Te$ ) мало изучены (в основном исследовалась кристаллическая структура природных минералов: айкинита ( $CuPbBiS_3$ ), бурнонита ( $CuPbSbS_3$ ), зелигманита ( $CuPbAsS_3$ ) и некоторых синтезированных минералов. Соединения  $AgGeCD_3$ , где  $A = Cu, Ag$ ;  $C = As, Sb$ ;  $D = S, Se$  являются ионными либо смешанными (электронно-ионными) полупроводниками с проводимостью по ионам серебра и меди. В этих соединениях наблюдается понижение температуры начала ионного переноса по сравнению с трехкомпонентными халькогенидами, не содержащими германий (типа  $AgAsS_2$  и т.п.) [1,2].

В связи с этим исследование электрических свойств четырехкомпонентных халькогенидов серебра и меди, содержащих вместо германия другие элементы IV группы периодической системы (в частности, свинец или олово), является одной из актуальных задач, позволяющих выяснить вопрос о возможности существования в классе четырехкомпонентных халькогенидов новых соединений, обладающих кроме ионной проводимости полезными для научных и прикладных целей физическими свойствами.

Работа посвящена синтезу и исследованию электрических свойств поликристаллических соединений  $AgSnAsS_3$ ,  $AgPbSbS_3$ ,  $CuSnSbS_3$ ,  $CuSnSbSe_3$ ,  $AgPbSbSe_3$ ,  $AgSnSbSe_3$ ,  $CuSnAsSe_3$ ,  $AgPbAsSe_3$ ,  $AgSnSbS_3$ ,  $AgPbAsS_3$ .

### 1. Синтез соединений и их структура

Синтез всех соединений проводился с помощью ампульной технологии. Кварцевые ампулы предварительно промывались и подвергались травлению в азотной, серной и фтористоводородной кислотах, а затем многократно промывались бидистиллированной водой и сушились в вакуумной печи при температуре 900–1000 К и остаточном давлении 0.001 Па в течение 6–7 ч. В качестве исходных материалов применяли реактивы высокой чистоты (не ниже ОСЧ). Ампулы с шихтой эвакуировались до давления  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  Па и заполнялись обескислороженным аргоном до  $0.5 \cdot 10^5$  Па, а затем помещались в муфельную печь горизонтально или наклонно. В процессе синтеза их содержимое неоднократно перемешивалось. Полученные слитки в случае неоднородности перетирались, прессовались в таблетки и заново спекались, затем проводилась их рентгенографическая и металлографическая аттестация.

Синтез соединений проводился по следующей схеме: ампулы в печи нагревались до температуры, превышающей на 20–30 К температуру плавления самого легкоплавящегося соединения из входящих в шихту, при этой температуре ампула выдерживалась в течение некоторого времени, после этого производился нагрев до температуры плавления следующего составляющего шихты и т.д. Проводилась выдержка также при температурах кипения серы и селена. После расплавления всех составляющих шихта выдерживалась до 10 дней при температуре, подбираемой экспериментально. По-

Таблица 1. Структурные данные синтезированных соединений

| Соединение            | Сингония    | $a$ , nm | $b$ , nm | $c$ , nm | $\alpha$ , ° | $\beta$ , ° | $\gamma$ , ° | Пространственная группа |
|-----------------------|-------------|----------|----------|----------|--------------|-------------|--------------|-------------------------|
| AgPbSbS <sub>3</sub>  | Моноклинная | 0.752    | 1.334    | 0.589    |              | 91.17       |              | $P2_1/a$                |
| AgSnAsS <sub>3</sub>  | Триклинная  | 0.722    | 1.188    | 0.599    | 92.77        | 90.83       | 89.51        |                         |
| CuSnSbSe <sub>3</sub> | Моноклинная | 1.169    | 0.849    | 0.748    |              | 90.84       |              |                         |
| CuSnSbSe <sub>3</sub> | Триклинная  | 0.940    | 0.926    | 0.680    | 91.84        | 92.43       | 87.91        |                         |
| AgPbSbSe <sub>3</sub> | Кубическая  | 0.592    |          |          |              |             |              | $Fm\bar{3}m$            |
| AgSnSbSe <sub>3</sub> | ”           | 0.580    |          |          |              |             |              |                         |
| CuSnAsSe <sub>3</sub> | Моноклинная | 0.510    | 0.862    | 0.714    |              | 94.13       |              |                         |
| AgPbAsSe <sub>3</sub> | ”           | 0.790    | 0.120    | 0.741    |              | 100.8       |              |                         |
| AgSnSbS <sub>3</sub>  | Кубическая  | 0.591    |          |          |              |             |              |                         |
| AgPbAsS <sub>3</sub>  | Моноклинная | 0.729    | 0.127    | 0.600    |              | 91.3        |              |                         |

сле окончания синтеза производилось ступенчатое охлаждение.

Образцы для исследования электрических свойств выпиливались из слитков при помощи струнной резки. Образцы имели форму цилиндра с толщиной  $\sim 0.5\text{--}3$  mm и площадью поперечного сечения  $10\text{--}30$  mm<sup>2</sup>. Рентгенографическая аттестация синтезированных соединений проводилась на дифрактометрах ДРОН-3 и ДФР-2. В табл. 1 приведены данные о структуре синтезированных соединений.

## 2. Методы исследования и экспериментальная установка

При исследовании электрических свойств существенное влияние на экспериментальные результаты оказывают процессы, происходящие на границе электрод-образец (блокирование носителей заряда на электродах, образование и релаксация объемных зарядов и др.), приводящие к искажению величины электропроводности исследуемого образца. Для выделения вклада электродных процессов в проводимость из полной проводимости используют измерения на переменном токе. Наиболее полно решить поставленную задачу позволяет метод импедансной спектроскопии [3,4], в основе которого лежит построение и анализ годографов импеданса. Используя результаты анализа частотных зависимостей импеданса, можно определить область частот переменного тока, в которой вклад электродного импеданса в экспериментально определяемые параметры будет мал. Выбрав частоту из этой области, можно измерять температурную зависимость электропроводности и диэлектрической проницаемости и т.д., и полученный результат будет характеризовать свойства самого материала. При этом следует отметить, что границы указанного диапазона могут меняться под действием внешних факторов (например, увеличение температуры приводит к смещению граничной частоты в область высоких частот).

Температура определялась с помощью термопары медь-констант с точностью 0.5 K. Определение электри-

ческих свойств в области частот  $1\text{--}100$  kHz проводилось на установке Solartron FRA 1174 (предел рабочих частот  $10^{-2}\text{--}100^5$  Hz). Измерения электропроводности и емкости на частоте 1592 Гц проводилось с помощью полуавтоматического моста ТЕСЛА ВМ484 (точность измерений 0.05%). Величина электронной составляющей проводимости определялась с помощью поляризационного метода Вагнера и ионных фильтров Ag<sub>4</sub>RbI<sub>5</sub>.

## 3. Экспериментальные результаты

### 3.1. Годографы импеданса

Частотные зависимости импеданса, характерные для синтезированных соединений, приведены на рис. 1, 2. Исследования проводились в области частот  $10\text{--}10^5$  Hz с использованием блокирующих электродов. Годографы характеризуются наличием двух ветвей: высокочастотной, описывающей свойства образца, и низкочастотной,

Таблица 2. Параметры годографов импеданса

| Соединение            | $T$ , K | $f_b$ , kHz | $R$ , k $\Omega$ | $YmZ_{max}$ , k $\Omega$ | $C_{max}$ , nF | $f_0$ , kHz | $\alpha$ , ° | $d/S$ , m <sup>-1</sup> |
|-----------------------|---------|-------------|------------------|--------------------------|----------------|-------------|--------------|-------------------------|
| AgPbSbS <sub>3</sub>  | 373     | 1           | 300              | 141                      | 0.167          | 150         | 0.9          | 140                     |
|                       | 423     | 0.5         | 51               | 150                      | 0.131          |             | 0.739        |                         |
| CuSnSbS <sub>3</sub>  | 295     | 1           | 7.9              |                          |                |             | 0.61         | 180                     |
|                       | 250     | 0.5         | 1.46             |                          |                |             | 0.91         |                         |
| AgSnAsS <sub>3</sub>  | 300     | 0.3         | 0.151            | 0.066                    | 196            | 34.1        | 0.99         | 123                     |
| AgPbSbSe <sub>3</sub> | 80      | 0.3         | 1282             | 560                      |                | 2           |              | 330                     |
| AgPbAsSe <sub>3</sub> | 80      | 1           | 0.175            | 0.007                    | 106            | 60          |              | 50.8                    |
| AgSnSbSe <sub>3</sub> | 80      | 0.1         | 0.432            | 0.126                    | 1590           | 5           | 0.84         | 170                     |
| AgPbAsS <sub>3</sub>  | 373     | 0.5         | 1920             | 720                      | 0.034          | 2           | 0.84         |                         |
| AgSnSbS <sub>3</sub>  | 363     | 1           | 940              | 480                      | 2850           | 6           | 0.77         | 113                     |

Примечание.  $f_b$  и  $f_0$  — граничная и характеристическая частоты;  $YmZ_{max}$  — максимальное значение мнимой части импеданса;  $C_{max}$  — емкость, соответствующая этому значению;  $R$  — величина сопротивления, отсекаемая полукругом на оси абсцисс при частотах, близких к  $f_b$ ;  $d/S$  — множитель для перехода к удельным значениям сопротивления ( $S$  — площадь поперечного сечения образца,  $d$  — расстояние между электродами, равное длине образца).

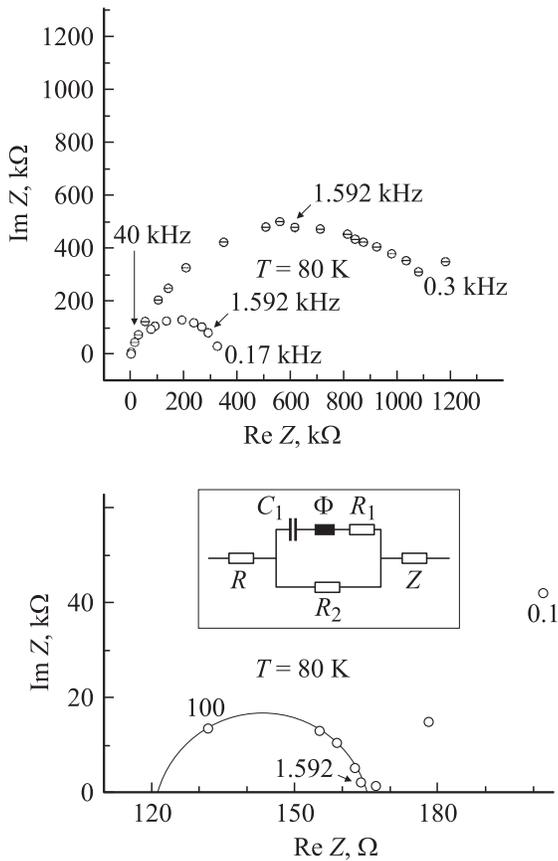


Рис. 1. Годографы импеданса  $\text{AgPbSbS}_3$  ( $\ominus$ ) и  $\text{AgSnAsS}_3$  ( $\circ$ ).

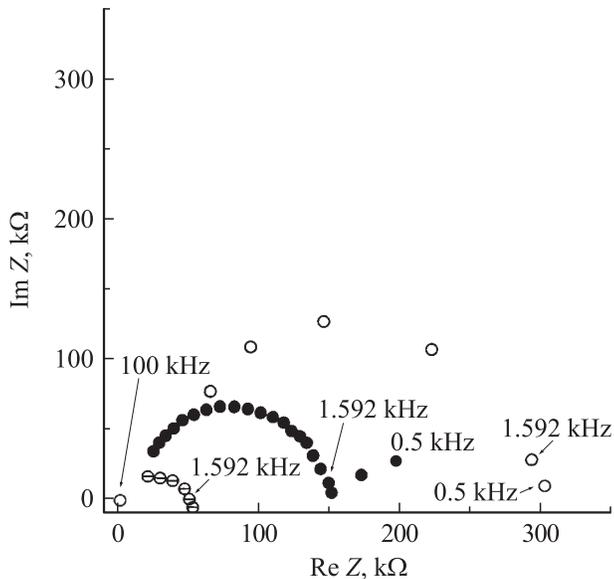


Рис. 2. Годографы импеданса  $\text{AgPbSbSe}_3$  ( $\ominus$ ),  $T = 423 \text{ K}$ ;  $\text{AgSnSbSe}_3$  ( $\circ$ ),  $T = 373 \text{ K}$ ;  $\text{AgPbAsSe}_3$  ( $\bullet$ ),  $T = 300 \text{ K}$ .

описывающей влияние электродных процессов. Высоко-частотная часть годографов импеданса аппроксимируется полуокружностью. Анализ годографов импеданса позволил определить, что частота 1592 Hz, на которой

проводились исследования температурных зависимостей электропроводности и диэлектрической проницаемости соединений, принадлежит высокочастотной области годографов, и влиянием граничных эффектов можно пренебречь. На основании результатов анализа годографов импеданса и адмиттанса, измеренных при разных температурах, для описания электрических свойств исследованных соединений были предложены эквивалентные схемы, состоящие из последовательно соединенных импеданса границы  $Z_b$  и объемного звена, включающего в себя геометрическую емкость, сопротивления и элемент с постоянным фазовым (ЭПФ) углом  $\Phi$  (его адмиттанс описывается выражением  $Y = B(i\omega)^\alpha$ , где  $B$  не зависит от частоты, а  $0 \leq \alpha \leq 1$  — показатель степени ЭПФ). Элемент постоянной фазы присутствует в эквивалентной схеме всех соединений, о чем свидетельствует понижение центра полуокружности, аппроксимирующей высокочастотную область годографа импеданса, ниже оси абсцисс. Наличие у исследованных соединений элемента постоянной фазы было объяснено исходя из представлений о фрактальности поверхности границ зерен образца и контакта электрод–электролит. Данные годографов приведены в табл. 2.

### 3.2. Электропроводность и диэлектрическая проницаемость

На рис. 3,4 приведены температурные зависимости электропроводности (активационного типа) и диэлектрической проницаемости  $\text{AgSnAsS}_3$ ,  $\text{AgPbSbS}_3$ ,  $\text{AgSnSbS}_3$ ,  $\text{AgPbAsS}_3$ . Температурная зависимость диэлектрической проницаемости этих соединений имеет вид, характерный для твердых электролитов. При низких температурах диэлектрическая проницаемость практически постоянна либо медленно растет с увеличением температуры. При повышении температуры выше температуры начала ионного переноса скорость роста диэлектрической проницаемости резко увеличивается.

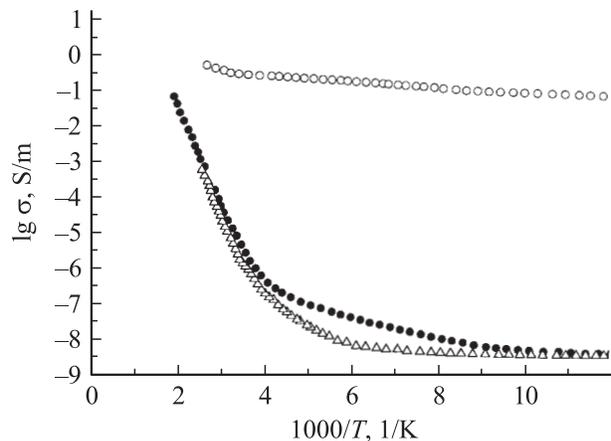


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности  $\text{AgPbSbS}_3$  ( $\bullet$ ),  $\text{AgSnAsS}_3$  ( $\circ$ ),  $\text{AgSnSbS}_3$  ( $\Delta$ ).

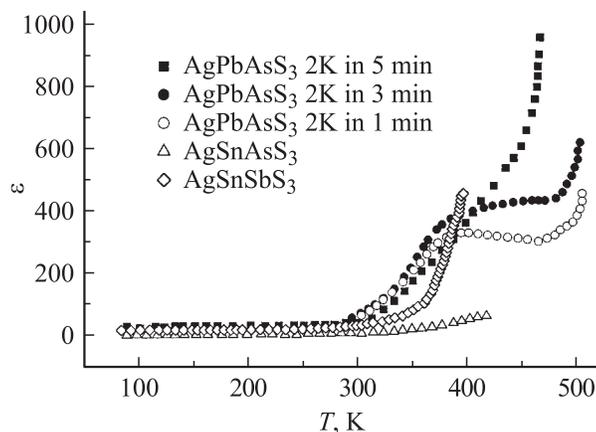
**Таблица 3.** Области температур начала ионного переноса, удельная проводимость  $\sigma$  при комнатной температуре, значения энергии активации  $E_a$  в разных областях температур и доля ионного тока  $\sigma_i/\sigma_\Sigma$

| Соединение           | Область температур по $\sigma(T)$ , К | Область температур по $\varepsilon(T)$ , К | Общая область температур, К | $\sigma$ , при $T = 300$ К, $\omega = 10$ kHz | $\sigma_i/\sigma_\Sigma$ , % | $T$ , К | $E_a$ , eV |
|----------------------|---------------------------------------|--|-----------------------------|---|------------------------------|---------|------------|
| AgSnAsS <sub>3</sub> | 270–340                               | 320–350                                    | 320–340                     | 0.59 S/m                                      | 12                           | 78–120  | 0.010      |
|                      |                                       |  |                             |   |                              | 120–265 | 0.016      |
|                      |                                       |  |                             |   |                              | 265–380 | 0.090      |
| AgPbSbS <sub>3</sub> | 220–350                               | 300–400                                    | 300–350                     | 8.91 $\mu$ S/m                                | 6                            | 78–120  | 0.010      |
|                      |                                       |  |                             |   |                              | 120–255 | 0.060      |
|                      |                                       |  |                             |   |                              | 255–500 | 0.520      |
| AgPbAsS <sub>3</sub> | 345–360                               | 350–400                                    | 350–370                     | 5.6 $\mu$ S/m                                 | 7                            | 80–140  | 0.005      |
|                      |                                       |  |                             |   |                              | 140–230 | 0.310      |
|                      |                                       |  |                             |   |                              | 345–370 | 0.620      |
| AgSnSbS <sub>3</sub> | 270–300                               | 250–340                                    | 270–300                     | 1.78 $\mu$ S/m                                | 15                           | 77–180  | 0.006      |
|                      |                                       |  |                             |   |                              | 180–300 | 0.210      |
|                      |                                       |  |                             |   |                              | 300–400 | 0.530      |

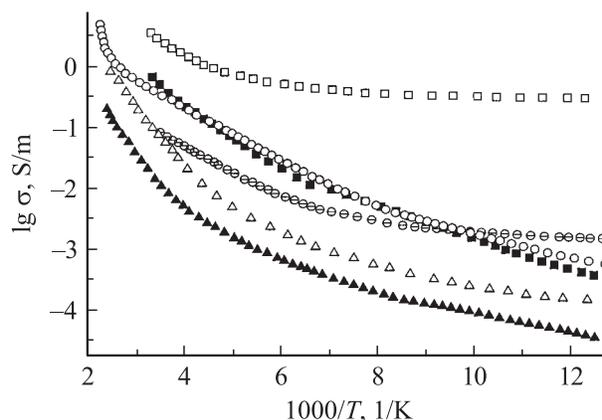
У соединения AgPbAsS<sub>3</sub> наблюдается пирозлектрические свойства.

Области температур начала ионного переноса, удельная проводимость при комнатной температуре, значения энергии активации в разных областях температур и доля ионного тока в ионных проводниках приведены в табл. 3.

Результаты, полученные для многокомпонентных материалов с помощью исследования температурных зависимостей электропроводности и диэлектрической проницаемости (области температур начала ионного переноса) совпадают с результатами, полученными с помощью других методов (исследование области температур начала ионного переноса по изучению скорости распространения ультразвуковых волн в образце [5] и по изучению подвижности ядер лития Li<sup>7</sup> методом ЯМР в литиевой керамике [6]). В связи с этим полученные в работе результаты являются достоверными.



**Рис. 4.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости.



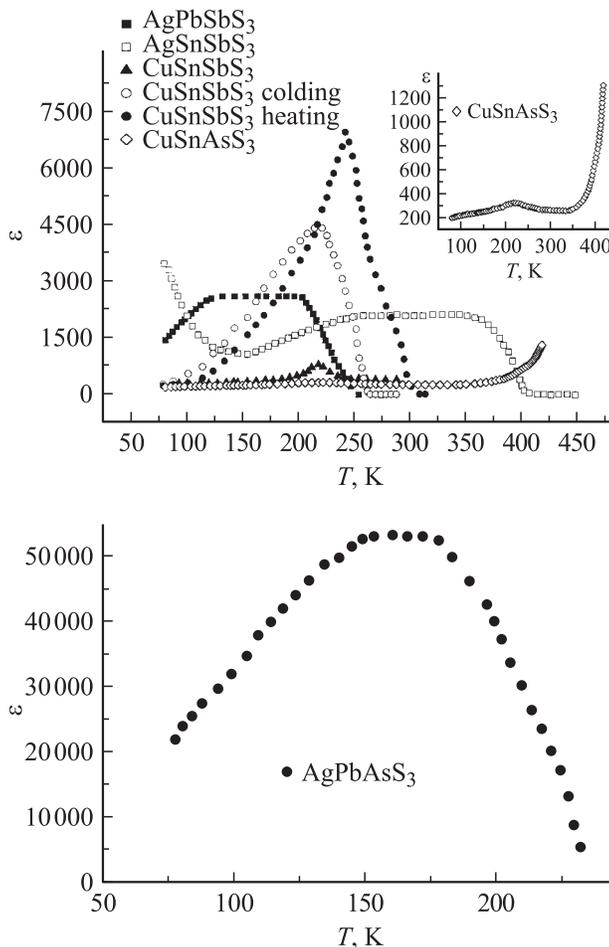
**Рис. 5.** Температурные зависимости электропроводности AgPbSbSe<sub>3</sub> (■), AgSnSbSe<sub>3</sub> (○), AgPbAsSe<sub>3</sub> (□), CuSnSbS<sub>3</sub> (△), CuSnAsSe<sub>3</sub> (●).

Для температурных зависимостей диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков характерно наличие максимума диэлектрической проницаемости при температуре Кюри. В некоторых случаях диэлектрическая проницаемость достигает максимума и остается постоянной в некотором диапазоне температур (размытый фазовый переход). Кроме того, для сегнетоэлектриков характерны большие значения диэлектрической проницаемости  $\varepsilon \gg 1$ . Для температурных зависимостей электропроводности сегнетоэлектриков характерна полупроводниковая зависимость со сменой энергии активации в области фазового перехода. Причем энергия активации в сегнетоэлектрической области меньше энергии активации в параэлектрической области. Обычно такая смена энергии активации связывается со сменой механизма проводимости в сегнетоэлектрической и пара-

электрической фазы. Температурные зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости соединений  $\text{CuSnSbS}_3$ ,  $\text{CuSnSbSe}_3$ ,  $\text{AgPbSbSe}_3$ ,  $\text{AgSnSbSe}_3$ ,  $\text{CuSnAsSe}_3$  и  $\text{AgPbAsSe}_3$  имеют вид, описанный выше (рис. 5, 6). Из исследованных зависимостей были определены температурные области предполагаемого сегнетоэлектрического перехода. У соединений  $\text{AgSnSbSe}_3$ ,  $\text{AgPbSbSe}_3$  и  $\text{AgPbSe}_3$  имеется размытый фазовый переход, причем у  $\text{AgPbSbSe}_3$  начало перехода соответствует температуре 120 К. У соединения  $\text{CuSnAsSe}_3$  наблюдается как фазовый переход сегнетоэлектрического типа, так и резкое возрастание диэлектрической проницаемости при высоких температурах, характерное для ионных проводников. Исходя из результатов исследования температурных зависимостей электропроводности и ее больших величин был сделан вывод, что исследованные соединения  $\text{CuSnSbS}_3$ ,  $\text{CuSnSbSe}_3$ ,  $\text{AgPbSbSe}_3$ ,  $\text{AgSnSbSe}_3$ ,  $\text{CuSnAsSe}_3$  и  $\text{AgPbAsSe}_3$  обладают сегнетоэлектрическими свойствами, а  $\text{CuSnAsSe}_3$  одновременно и ионной проводимостью. Ввиду больших значений электропроводности эти соединения были отнесены к классу сегнетоэлектриков-полупроводников. По этой же причине исследование кривой поляризации было

**Таблица 4.** Области сегнетоэлектрического перехода, значения удельной проводимости  $\sigma$ , максимальной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{\max}$  и значения энергии активации  $E_a$

| Соединение          | $\varepsilon_{\max}$ | Область температур с $\varepsilon_{\max}$ , К | $\sigma$ , $T = 300$ К, $\omega = 10$ kHz | $T$ , К | $E_a$ , eV |
|---------------------|----------------------|---|---|---------|------------|
| $\text{CuSnSbS}_3$  | 6954<br>5000         | 237 (охл.)<br>205 (нагр.)                     | 0.11 S/m                                  | 78–140  | 0.02       |
|                     |                      |   |   | 140–225 | 0.08       |
|                     |                      |   |   | 225–405 | 0.22       |
| $\text{CuSnSbSe}_3$ | 794<br>516           | 216 (охл.)<br>246 (нагр.)                     | 0.095 S/m                                 | 78–120  | 0.01       |
|                     |                      |   |   | 120–150 | 0.03       |
|                     |                      |   |   | 150–295 | 0.08       |
| $\text{AgPbSbSe}_3$ | 2540                 | 120–200                                       | 0.68 S/m                                  | 80–140  | 0.09       |
|                     |                      |   |   | 150–300 | 0.28       |
| $\text{AgSnSbSe}_3$ | 2010                 | 250–355                                       | 0.575 mS/m                                | 80–135  | 0.04       |
|                     |                      |   |   | 135–395 | 0.09       |
|                     |                      |   |   | 395–445 | 0.35       |
| $\text{CuSnAsSe}_3$ | 330                  | 220   | 15.8 mS/m                                 | 80–125  | 0.03       |
|                     |                      |   |   | 125–270 | 0.07       |
|                     |                      |   |   | 270–410 | 0.21       |
| $\text{AgPbAsSe}_3$ | 55000                | 140–170                                       | 3.44 S/m                                  | 80–130  | 0.003      |
|                     |                      |   |   | 120–215 | 0.02       |
|                     |                      |   |   | 215–300 | 0.09       |



**Рис. 6.** То же, что на рис. 4.

невозможно (для соединений с большой проводимостью происходит экранирование диполей носителями заряда).

Температурные области сегнетоэлектрического перехода и значения удельной проводимости и значения энергии активации в разных областях температур для сегнетоэлектриков приведены в табл. 4.

### 3.3. Определение доли ионного переноса

В материалах с ионным или электронно-ионным типом проводимости при измерениях на постоянном токе наблюдается увеличение электрического сопротивления со временем. Этот процесс обусловлен возникновением поляризации, возникающей в ячейке с образцом. Блокирующие электроды задерживают ионы, участвующие в электропереносе и под действием электрического поля у отрицательно заряженного электрода накапливаются подвижные ионы. При этом возникают градиент концентрации положительно заряженных ионов и диффузный поток ионов, направленный в сторону, противоположную дрейфовому потоку. В стационарном состоянии диффузный и дрейфовый потоки компенсируют друг друга, и через образец течет только электронный ток. Таким образом, из временной зависимости сопротивления можно оценить соотношение электронной и ионной составляющих проводимости и определить время поляризации. Данные о доле ионного переноса в исследованных соединениях приведены в табл. 3.

Для проверки существования в них ионной проводимости были проведены измерения с использованием ионного фильтра  $Ag_4RbI_5$  (измерения проводились при температуре  $T = 300$  К), подтвердившие наличие в указанных соединениях проводимости по ионам серебра.

#### 4. Обсуждение результатов

Из проведенных систематических исследований электрических свойств сложных халькогенидов и полученных в ходе исследований результатов вытекают следующие выводы:

1. При замене в соединении  $AgGeCS_3$  ( $C = Sb, As$ ) германия свинцом или оловом происходит увеличение температуры начала ионного переноса и понижение удельной проводимости полученных соединений.

2. При замене германия на свинец или олово в соединениях  $AgGeSbSe_3$  и  $AgGeAsSe_3$  в этих соединениях исчезает ионная проводимость, однако появляются сегнетоэлектрические свойства. Значение проводимости при замене германия свинцом в  $AgGeSbSe_3$  уменьшается, а для соединения  $AgSnSbSe_3$  сравнимо по величине с проводимостью  $AgGeSbSe_3$ . В соединении  $AgPbAsSe_3$  происходит увеличение проводимости на 4 порядка.

3. Аналогичные изменения происходят при замене в соединении  $CuGeAsS_3$  германия на олово и мышьяка на сурьму: появляются сегнетоэлектрические свойства и проводимость возрастает на три порядка. При замене в  $CuGeAsSe_3$  германия оловом проводимость, наоборот, уменьшается на 3 порядка. При замене в  $CuGeAsSe_3$  германия на олово и мышьяка на сурьму проводимость получившегося соединения совпадает по величине с проводимостью исходного соединения.

4. При замене в соединении  $AgSnSbS_3$  олова свинцом происходит смещение области начала ионного переноса в сторону более высоких температур. Проводимость при этом практически не меняется. При замене сурьмы на мышьяк область температур начала ионного переноса совпадает с областью для  $AgPbSbS_3$ , а проводимость возрастает на два порядка.

5. При замене серебра на медь в соединении  $AgSnSbS_3$  исчезает ионная проводимость и появляются сегнетоэлектрические свойства, то же самое происходит при замене серы селеном. Максимум диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  для  $AgSnSbSe_3$  меньше, чем для  $CuSnSbS_3$ , но вид температурной зависимости  $\epsilon$  более сложный (существует размытый фазовый переход). Проводимость  $AgSnSbSe_3$  в 5 раз больше, чем проводимость  $CuSnSbS_3$  и на 5 порядков больше проводимости  $AgSnSbS_3$ .

6. При замене в соединении  $AgPbAsS_3$  свинца оловом происходит смещение области температур начала ионного переноса в сторону более низких температур, проводимость у  $AgSnAsS_3$  почти на 2 порядка больше. При замене мышьяка на свинец проводимость меняется незначительно, а область температур начала ионного переноса смещается в область более низких температур.

7. При замене в соединении  $AgPbAsSe_3$  мышьяка на сурьму сегнетоэлектрические свойства остаются, но происходит сильное уменьшение величины максимума диэлектрической проницаемости и увеличение ширины фазового перехода. Проводимость при такой замене понижается на 3 порядка. При замене селена серой в соединении исчезают сегнетоэлектрические свойства и появляется ионная проводимость. По величине проводимость при этом меняется слабо.

8. При замене в соединении  $CuSnSbSe_3$  селена на серу или меди на серебро сегнетоэлектрические свойства не исчезают, но диэлектрическая проницаемость увеличивается, а проводимость уменьшается (в  $\sim 140$  и  $\sim 27$  раз соответственно). В соединении с серебром появляется размытый фазовый переход на температурной зависимости диэлектрической проницаемости. При замене сурьмы мышьяком диэлектрическая проницаемость уменьшается и отсутствует температурный гистерезис  $\epsilon$ . Проводимость при этом падает на 3 порядка.

9. При замене в соединении  $AgPbSbSe_3$  свинца на олово происходит увеличение проводимости в 100 раз и уменьшение максимума диэлектрической проницаемости со сдвигом области существования максимума диэлектрической проницаемости в область высоких температур. При замене серы селеном в новом соединении появляется ионная проводимость, а проводимость уменьшается на 5 порядков.

#### Выводы

1. Разработана методика синтеза соединений  $AgSnAsS_3$ ,  $AgPbSbS_3$ ,  $CuSnSbS_3$ ,  $CuSnSbSe_3$ ,  $AgPbSbSe_3$ ,  $AgSnSbSe_3$ ,  $CuSnAsSe_3$ ,  $AgPbAsSe_3$ ,  $AgSnSbS_3$ ,  $AgPbAsS_3$ .

2. На основании анализа результатов проведенных с помощью импедансной методики исследований частотных зависимостей импеданса синтезированных соединений предложены эквивалентные схемы для описания электрических свойств синтезированных соединений. Определены области частот, в которых на измеряемые электрические характеристики электролита незначительно влияют свойства границы электролит–электрод.

3. Обнаружено наличие сегнетоэлектрических свойств в соединениях  $CuSnSbS_3$ ,  $CuSnSbSe_3$ ,  $AgPbSbSe_3$ ,  $AgSnSbSe_3$ ,  $CuSnAsSe_3$ ,  $AgPbAsSe_3$  и определены температурные границы фазового перехода (сегнетоэлектрического типа). Обнаруженная у них большая диэлектрическая проницаемость позволяет рекомендовать их в качестве новых низкотемпературных полупроводниковых сегнетоэлектрических материалов.

4. Экспериментально установлен смешанный (электронно-ионный) характер проводимости соединений  $AgSnAsS_3$ ,  $AgPbSbS_3$ ,  $AgSnSbS_3$ ,  $AgPbAsS_3$  и границы областей температур возникновения заметного ионного переноса в них. Обнаруженное у соединений  $AgPbSbS_3$ ,

$\text{AgSnSbS}_3$ ,  $\text{AgPbAsS}_3$  большое электросопротивление, сочетающееся с ионной проводимостью по ионам серебра, позволяет рекомендовать его в качестве высокоомного резистора с зависящим от времени сопротивлением в микроэлектронике и оптоэлектронике.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке CRDF (ЕК-005-Х1), гранта CRDF и Министерства образования РФ (BRHE, Post Doctoral Fellowship, award ЕК-005-Х1, annex 7, No Y1-05-09).

## Список литературы

- [1] *Baranova E.R., Kobelev V.L., Kobeleva O.L.* et al. // Solid State Ionics. 2002. Vol. 146. P. 415–421.
- [2] *Baranova E.R., Kobelev V.L., Kobeleva O.L.* et al. // Solid State Ionics. 1999. Vol. 124. P. 255–261.
- [3] *Укше Е.К., Букун Н.Г.* Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. 175 с.
- [4] *Чеботин В.Н., Перфильев В.М.* Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
- [5] *Горин Ю.Ф., Кобелева О.Л., Кобелев В.Л.* и др. // ЖТФ. Т. 69. Вып. 5. С. 137–139.
- [6] *Kobelev Ya.L., Zlokazov V.B., Kobeleva O.L.* // 11th Int. Conf. on SSI, 16–21 Nov., 1997. Honolulu, USA. Extended Abstract Books. P. 438–439.