УДК: 537.31.31; 537.311.6

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ДИСЕЛЕНИДЕ ГАФНИЯ, ИНТЕРКАЛИРОВАННОМ СЕРЕБРОМ

© В. Г. Плещев, Е. Ю. Гильдин, 2013

Институт естественных наук Уральского федерального университета им. Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Дихалькогениды переходных элементов 4 и 5 групп Периодической таблицы с общей формулой TX_2 образуют особый класс квазидвумерный материалов. Особенностью их структуры является наличие слабой Ван-дер-Ваальсовой (В-д-В) связи между X-T-X трехслойными блоками, что позволяет внедрять в межслоевое пространство атомы других элементов. Помимо интеркалирования различных матриц атомами переходных элементов с целью получения материалов с различными магнитными свойствами, интерес представляют также исследования подобных соединений, интеркалированных элементами первой группы. Известно, что в целом ряде соединений, содержащих ионы меди или серебра эти ионы обладают высокой подвижностью, образуя целый класс суперионных проводников [1, 2]. Природа этого явления связана с существованием в них собственной структурной разупорядоченности, при которой для ионов меди или серебра существует большое число эквивалентных позиций, разделенных незначительными потенциальными барьерами. При внедрении атомов меди или серебра в матрицы TX2 вследствие сферической симметрии соответственно 4s- и 5s-электронных состояний, не обладают склонностью к установлению ковалентных связей со слоями X-T-X. Вследствие этого эти атомы слабо связаны в кристаллической решетке матрицы. Поскольку внедренные атомы могут занимать, в зависимости от их концентрации, лишь часть эквивалентных позиций в В-д-В щели, то дихалькогениды переходных металлов, интеркалированные атомами меди или серебра, также могут рассматриваться в качестве материалов с высокой ионной подвижностью. Это действительно было обнаружено в серебросодержащих соединениях на основе TiS_2, $TiSe_2$, $ZrSe_2$, а также в ряде соединений в системе Ag-Hf-S [3–5].

В данной работе впервые проведено исследование электрических характеристик соединения $Ag_{0.1}HfSe_2$ с использованием постоянного и переменного тока. В проведенных экспериментах использовались графитовые токовые электроды и платиновые измерительные зонды. При исследовании вольтамперных характеристик (ВАХ) образца при циклическом $0 \rightarrow U_{max} \rightarrow 0 \rightarrow -U_{max} \rightarrow 0$) изменении приложенной разности потенциалов было получено, что они при комнатной температуре имеют нелинейный характер и обнаруживают гистерезис при изменении направления приложенного поля, При уменьшении температуры форма ВАХ приближается к линейной, а гистерезис практически исчезает. Подобное влияние температуры может быть связано с протеканием достаточно медленных релаксационных процессов, имеющих активационный характер и возможно связанных с миграцией ионов серебра под действием приложенного электрического поля.

Дополнительные сведения о протекающих в образцах релаксационных процессах могут дать изучение временных зависимостей величины электрического тока и разности потенциалов в разных сечениях образцов после выключения тока. Проведенные исследования показали, что измеряемая разность потенциалов не достигает постоянного значения при включении тока, а обнаруживает постепенное возрастание с течением времени. Такое явление наблюдается для диэлектрические материалов, в том числе и для ионных проводников. Оно может быть связано с взаимной компенсацией дрейфового и диффузионного электропереноса и с формированием объемного заряда вблизи блокирующих электродов.

При выключении тока измеряемая разность потенциалов резко уменьшалась до некоторой величины U_{res} (0), а затем с течением времени стремилась к нулевому значению. На рис. 1 представлены зависимости остаточной разности потенциалов U_{res} (t) между разными сечениями образца от времени для образца $Ag_{0.1}HfSe_2$ после пропускания тока в двух противоположных направлениях. В этом случае измеряемая разность потенциалов отражает разность электрохимических потенциалов электронов, которая в свою очередь обусловлена разностью концентраций ионов серебра по длине образца. Наблюдаемые зависимости $U_{res}(t)$ можно рассматривать как следствие распада поляризации, когда в результате диффузионных процессов концентрация ионов серебра выравнивается по длине образца. При этом исчезает и разность электрохимических потенциалов электронов. Такие характерные признаки распада поляризации для измерительной схемы с электронными электродами и электронными зондами были установлены при теоретическом анализе явлений переноса в смешанных электронно - ионных проводниках и были проверены экспериментально для халькогенидов серебра [6]. При анализе приведенных зависимостей было показано, что они подчиняются экспоненциальной зависимости вида $U_{res}(t) \sim \exp(-t/\tau)$ (см. вставку на рис.1), где τ – время релаксации, составляющее согласно сделанной оценке 80 с. Это значение по порядку величины соответствует значениям времен релаксации, полученным для дихалькогенидов серебра [6], которые, как известно из литературных данных, относятся к классу материалов со смешанной проводимостью.

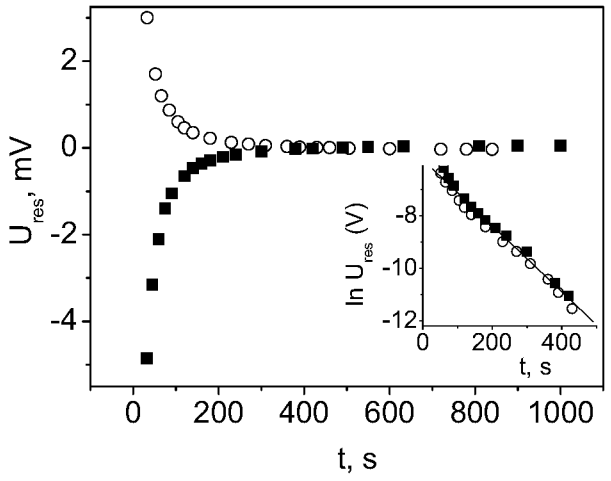

Рис. 1.

С целью получения дополнительной информация об особенностях переноса заряда в исследуемом соединении нами были выполнены исследования с использованием методики импедансной спектроскопии. На рис. 2 представлен импедансный спектр образца $Ag_{0.1}HfSe_2$, полученный при комнатной

температуре в диапазоне частот 10 Hz – 3 MHz с использованием блокирующих ионы серебра электродов. Полученный спектр представляет собой дугу окружности, центр которой смещен относительно действительной оси, что свидетельствуют об отклонении протекающих в образцах релаксационных процессов от дебаевской модели. Положение максимума соответствует частоте ν=97 kHz и времени релаксации $\tau = 1/2\pi\nu = 1{,}7$ mks.

Изучение поведения проводимости при изменении частоты электрического поля позволяет связать наблюдаемые ее макроскопические изменения с микроскопическим характером движения носителей заряда. Частотные зависимости комплексной проводимости (Y) в логарифмическом масштабе представлены на вставке рис. 2, где можно выделить две области, одна из которых представляет собой частотно независимое плато. После достижения некоторой частоты проводимость начинает возрастать (область частотной дисперсии). В целом наблюдаемые частотные зависимости ac-проводимости могут быть описаны выражением $\sigma_{ac} = \sigma_0 + A\omega^s$. Такое выражение характерно для большого числа материалов, где поведение носителей заряда осуществляется по прыжковому механизму и известно как «универсальный динамический отклик» (UDR) [7,8]. Величина параметра s= 0.58, согласно литературным данным [9], соответствует значениям, характерным для прыжкового механизма переноса заряда.

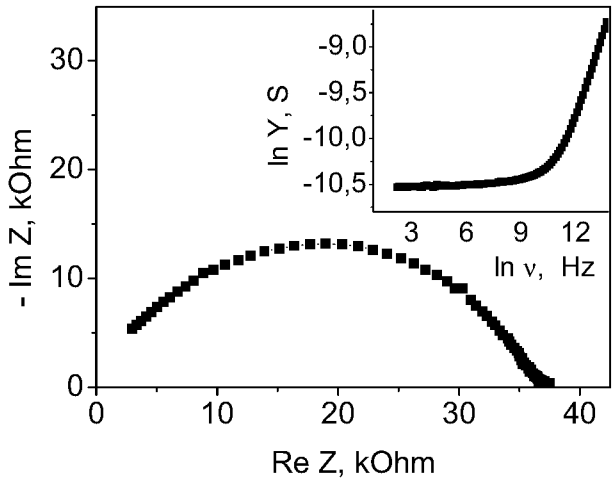

Рис. 2

Список литературы

1. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты М.: Наука, 1986, 176 с.
2. Горбачев В.В. Полупроводниковые соединения $A^I_2B^{VI}$. М.: Металлургия, 1980. 132 с.
3. Титов А.Н., Ягафарова З.А., Биккулова Н. Н. // ФТТ. 2003. Т. 45. С. 1968.
4. Титов А.Н. // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 675.
5. Wada H., Amiel O., Sato A. // J. Alloys Compd. 1995. V. 219. P. 55.
6. Jokota I. // J. Phys. Soc. Japan. 1961. V. 16. P. 2213.
7. Lunkenheimer P., Loidl A. // Phys. Rev. Let. 2003. V. 91. P. 207601-1.
8. Nowick A.S., Vaysleyb A.V., Kuskovsky I. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58, № 13. P. 8398.
9. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1. М.: Мир, 1982. 368 с.