

Плещева С.А., Плещев В.Г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСЕЛЕНИДА ГАФНИЯ, ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО МЕДЬЮ И СЕРЕБРОМ, МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Аннотация. Особенности переноса заряда в интеркалированных образцах Cu_xHfSe_2 и Ag_yHfSe_2 впервые исследованы на переменном токе с использованием методики импедансной спектроскопии. Выявлено ускорение релаксационных процессов в переменном поле при возрастании содержания серебра в образцах. Комплексная проводимость (Y_{ac}) испытывает частотную дисперсию, которая описывается степенным законом $Y_{ac} \sim \omega^n$, что характерно для прыжкового механизма проводимости. Для соединений Ag_yHfSe_2 получены меньшие времена релаксации по сравнению с наблюдаемыми в образцах диселенида гафния, интеркалированного атомами меди, что свидетельствует о большей подвижности носителей заряда в соединениях, интеркалированных серебром.

Ключевые слова: Диселенид гафния, интеркалаты, импеданс, динамический отклик, диэлектрические потери.

Abstract. The features of charge transfer in intercalated Cu_xHfSe_2 and Ag_yHfSe_2 samples were first studied on alternating current using the technique of impedance spectroscopy. The acceleration of relaxation processes in an alternating field with increasing silver content in the samples was revealed. Complex conductivity (Y_{ac}) experiences a frequency dispersion, which is described by the power law $Y_{ac} \sim \omega^n$, which is characteristic of the hopping conduction mechanism. Shorter relaxation times were obtained for Ag_yHfSe_2 compounds compared with those observed in hafnium diselenide samples intercalated by copper atoms, which indicates a higher mobility of charge carriers in compounds intercalated with silver.

Keywords: Hafnium diselenide, intercalates, impedance, dynamic response, dielectric loss.

Введение

Дихалькогениды переходных элементов IV и V групп Периодической таблицы (M) обладают естественной слоистой структурой, позволяющей внедрять между слабо связанными между собой структурными блоками MX_2 атомы других элементов. Физические свойства исходных матриц после внедрения (интеркаляции) претерпевают значительные изменения, определяющиеся природой и концентрацией интеркалированных атомов. Большая часть исследований данного класса соединений проведена на дихалькогенидах титана, интеркалированных 3d-переходными элементами и проявляющих разнообразные магнитные свойства [1-4].

Вместе с тем самостоятельный интерес представляют исследования явлений электронного и ионного переноса заряда в таких соединениях.

Согласно имеющимся литературным данным подобные свойства проявляются в слоистых соединениях при интеркалировании атомами меди и серебра. Так, например, исследование картины распределения электронной плотности ионов меди в дисульфиде титана показало, что ионы меди находятся в ионном состоянии и могут обладать значительной подвижностью, что делает эти соединения перспективными в качестве электродов для химических источников тока [5]. Имеются также экспериментальные данные об ионной проводимости и поляризационных явлениях в дихалькогенидах титана и циркония, обусловленных ионами серебра [6,7,8]. Так, в работе [7] были впервые определены коэффициент сопряженной химической диффузии в Ag_xTiS_2 ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) и произведена оценка ионной проводимости (10^{-1} S/cm). Достаточно высокие значения этих кинетических параметров делает изучение подобных интеркалированных соединений весьма перспективными.

Дихалькогениды гафния в этом направлении значительно менее исследованы. Имеются данные, что в дисульфиде гафния обнаруживается эффект электроформирования резистивного состояния в электрическом поле и своеобразный вид вольтамперных характеристик [9]. В системе Ag-Hf-S обнаружено несколько соединений со слоистой структурой обладающих достаточно высокой (10^{-3} S/cm) ионной проводимостью при комнатной температуре [10].

Имеющиеся немногочисленные данные свидетельствуют о перспективности дальнейшего изучения данного класса материалов. В связи с этим настоящая работа посвящена исследованию явлений переноса заряда в диселениде гафния при его интеркалировании атомами меди и серебра в различных соотношениях методом импедансной спектроскопии.

Образцы и методика эксперимента

Образцы Cu_xHfSe_2 ($x=0.1; 0.18$) и Ag_yHfSe_2 ($y=0.1; 0.2$) были приготовлены в две стадии. На первой из них из исходных элементов синтезировался диселенид гафния, а на второй диселенид гафния смешивался с необходимым количеством меди или серебра. Синтез всех препаратов производился методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах. Такая двухстадийная процедура была применена с целью исключить образование бинарных халькогенидов меди и серебра в случае синтеза образцов в одну стадию непосредственно из смеси элементов. Действительно, при последующей рентгенографической аттестации интеркалированных соединений, проведенной на дифрактометре Bruker D8 Advance в $\text{CuK}\alpha$ излучении, таких посторонних фаз не было обнаружено. Обработка

рентгенографических данных и определение структурных характеристик интеркалированных образцов производилась методом полнопрофильного анализа с использованием программы FULLPROF [11].

Для измерений характеристик электропереноса были приготовлены прессованные и дополнительно спеченные образцы цилиндрической формы диаметром 4.2 mm и длиной 10 mm. Измерения на переменном токе производились в интервале температур 275– 350 К и в диапазоне линейных частот (f) 10 kHz – 5 MHz с использованием универсального анализатора частотного отклика Solartron 1260А. Измерения с точностью 0.1% проводили по группе программно выбранных по частоте точек, при амплитуде возбуждающего сигнала 200 mV. Вследствие того, что интеркалированные образцы обладали высокими значениями электросопротивления, все измерения проводились двухзондовым методом. Анализ импедансных данных проводился в рамках эквивалентной схемы замещения с параллельно соединенными активным сопротивлением и конденсатором.

Результаты и их обсуждение

Результаты рентгенофазовой аттестации образцов показали, что структура всех полученных материалов соответствует структурному типу CdI_2 . По результатам фазового анализа было установлено, что образцы были практически однофазными. Только небольшое (не более 2%) количество фазы HfO_2 было обнаружено в качестве посторонней примеси, по-видимому, введенной с металлическим гафнием, когда он подвергался измельчению во время приготовления самой матрицы. Анализ рентгенограмм показал, что введение меди или серебра вплоть до $x, y = 0.2$ не приводило к появлению сверхструктурных отражений и изменению типа кристаллической структуры по сравнению с исходным соединением $HfSe_2$. Данные о структурных характеристиках интеркалированных образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры элементарной ячейки a и c образцов Cu_xHfSe_2 и Ag_yHfSe_2 при комнатной температуре

Образец	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
$HfSe_2$	3.742(8)	6.153(9)
$Cu_{0.1}HfSe_2$	3.748(2)	6.158(9)
$Cu_{0.18}HfSe_2$	3.751(5)	6.179(1)
$Ag_{0.1}HfSe_2$	3,744(4)	6,156(3)
$Ag_{0.2}HfSe_2$	3,746(9)	6,156(7)

Измерения удельного сопротивления постоянному току, выполненные ранее в интервале температур 80–300 К, показали, что проводимость исходного соединения HfSe_2 , а также интеркалированных образцов проявляет полупроводниковое поведение. При этом увеличение содержания меди или серебра в образцах приводило к снижению электросопротивления. Спектры импеданса при комнатной температуре для образцов, содержащих медь и серебро, приведены на рисунке 1 как зависимость мнимой части импеданса ($-\text{Im}Z$) относительно реальной части ($\text{Re}Z$). Как видно, эти спектры представляют собой дуги окружностей, радиус которых уменьшается при увеличении концентрации интеркаланта. График годографа импеданса в виде импедансной дуги обычно интерпретируется в представлении параллельной схемы замещения и характеризует вклад в импеданс процессов, связанных с электрической релаксацией в материале. Пересечение правой части кривых с горизонтальной осью (при $\omega \rightarrow 0$) определяет действительную часть импеданса и соответствует величине электросопротивления, полученной при измерениях на постоянном токе. Стремление спектров к нулевому значению на горизонтальной оси при высоких частотах указывает на незначительное контактное сопротивление. Тем не менее, можно заметить, что полученные кривые не являются идеальными полуокружностями, соответствующими модели Дебая для релаксационных процессов с одним временем релаксации. Отклонение от идеальности проявляется в определенной асимметрии представленных кривых, а также в смещении центра кривых ниже горизонтальной оси, как это показано для одного из спектров на рисунке 1. Эти особенности указывают на отклонение релаксационных процессов в образцах от модели Дебая и наличие нескольких дискретных параметров эквивалентной схемы. Поскольку явного разделения спектров, соответствующих различным процессам не наблюдается, то можно говорить о непрерывном распределении этих параметров эквивалентной схемы вокруг некоторого среднего (эффективного) значения. Ширина распределения параметров эквивалентной схемы может быть определена углом $\pi \cdot \alpha / 2$ между действительной осью и радиусом окружности и выражается величиной α . Параметр α характеризует степень отклонения протекающих процессов от модели релаксации Дебая [12]. Значения α для исследованных образцов находятся в диапазоне 0.05 ÷ 0.15, что свидетельствует о небольшой области распределения параметров эквивалентной схемы и соответственно времен релаксации в этих системах.

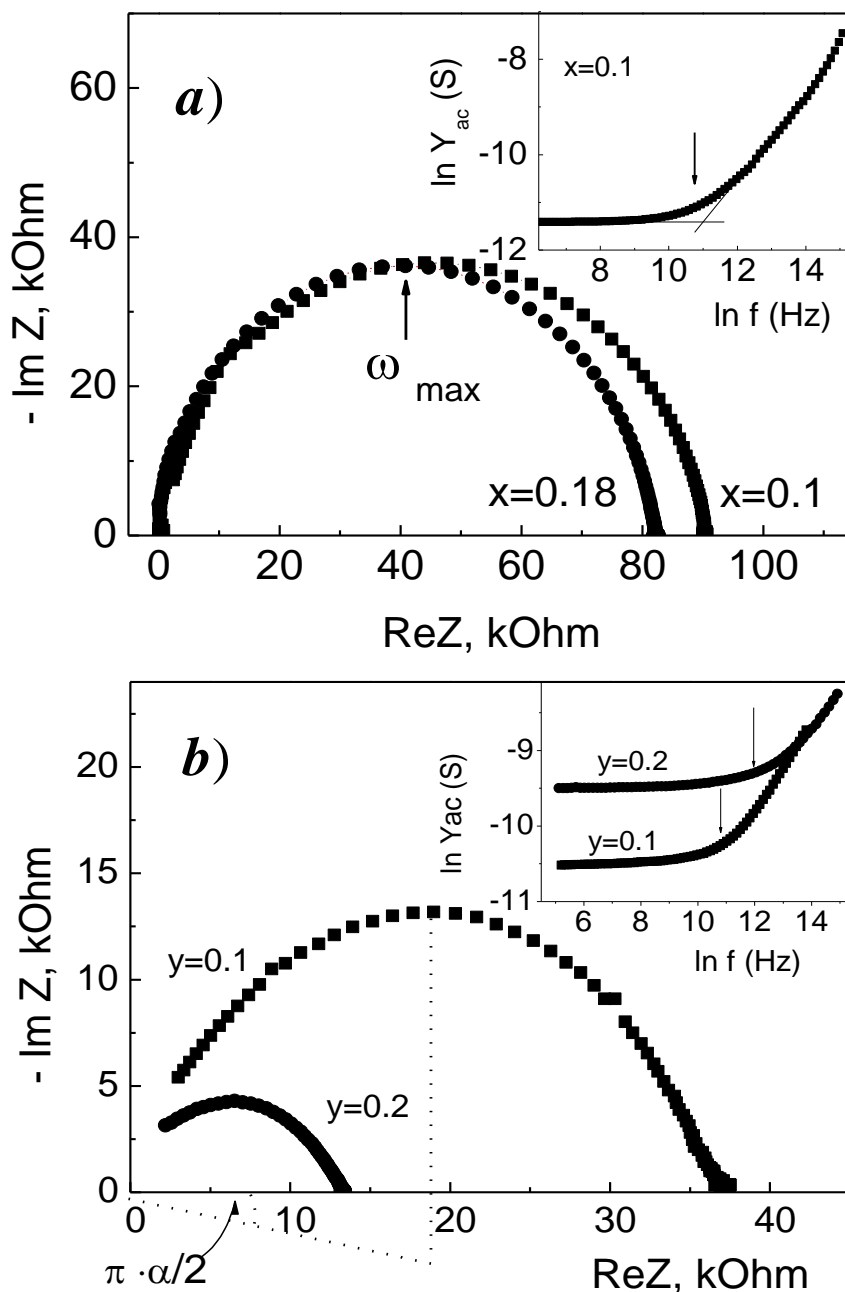


Рисунок 1 – Спектры комплексного импеданса и частотные зависимости комплексной проводимости (на вставках) соединений Cu_xHfSe_2 (a) и Ag_yHfSe_2 (b) при $T=298\text{ K}$.

На представленных спектрах в явном виде отсутствуют частотные зависимости составляющих импеданса, однако для рассматриваемой параллельной схемы частоты, при которых мнимая часть импеданса принимает максимальное значение (ω_{\max}), должны соответствовать условию $C_{\text{eff}} \cdot R_{\text{eff}} \cdot \omega_{\max} = 1$, где C_{eff} и R_{eff} – усредненные параметры эквивалентной схемы. При этом средние времена релаксации могут быть определены как $\tau = 1 / \omega_{\max}$.

Таблица 2 – Частота ω_{max} , соответствующая положению максимума $|\text{Im } Z|$, среднее время релаксации τ , прыжковая частота ω_h и показатель степени n для соединений Cu_xHfSe_2 и Ag_yHfSe_2 .

Образцы	Концентрация (x,y)	ω_{max} (kHz)	τ (10^{-6} s)	ω_h (kHz)	n
Cu_xHfSe_2	0.10	470	2.2	220	0.55
	0.18	780	1.3	500	0.41
Ag_yHfSe_2	0.1	600	1.6	270	0.58
	0.2	4000	0.24	1190	0.44

Как видно, положение максимума на комплексной плоскости для обеих систем смещается в область больших частот с увеличением содержания интеркаланта в образцах. Экспериментальные и расчетные данные представлены в таблице 2. Полученные результаты показывают, что рост содержания интеркаланта в системах (Cu,Ag)–HfSe₂ приводит к уменьшению времен релаксации и ускорению релаксационных процессов. Также можно отметить, что в соединениях Ag_yHfSe_2 наблюдаются существенно более низкие времена релаксации, чем показанные для образцов Cu_xHfSe_2 с сопоставимыми концентрациями интеркалированных атомов. Уменьшение времен релаксации в серебросодержащих образцах может быть вызвана большей подвижностью носителей заряда, как в электронной, так и в ионной подсистемах.

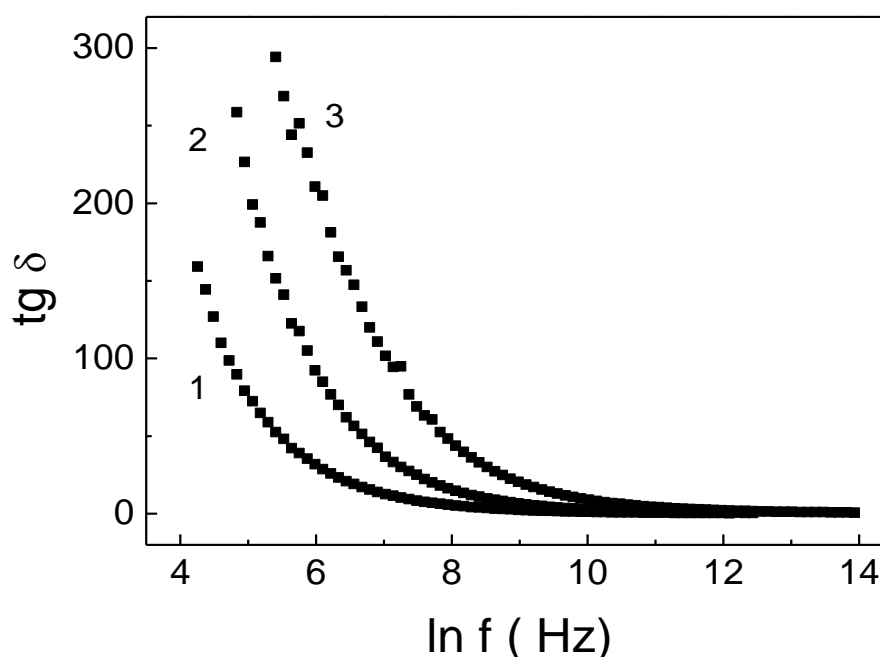


Рисунок 2 – Частотные зависимости тангенса угла потерь соединения $\text{Cu}_{0.18}\text{HfSe}_2$ при температурах 275 К(1), 298 К(2), 330 К(3).

Определенные из импедансных данных частотные зависимости комплексной проводимости (Y_{ac}) для всех образцов демонстрируют две области (вставки на рис. 1): первая область с частотно-независимым плато, где проводимость практически равна значениям на постоянном токе; вторая область, где электропроводность растет при увеличении частоты (область частотной дисперсии). В общем случае наблюдаемые частотные зависимости проводимости в переменном поле можно описать выражением $Y_{ac}=Y_0 + A \cdot \omega^n$, где Y_0 – проводимость в постоянном поле, A – постоянная для конкретных условий эксперимента, ω – угловая частота, n – показатель степени. Такое выражение при $n < 1$ характерно для большого количества материалов (керамика, стекла, ионные проводники), где перенос носителей заряда происходит по прыжковому механизму и известно как универсальный динамический отклик (UDR) [13,14]. Частота, которая соответствует переходу из первой области во вторую, т.е. частота, на которой происходит изменение наклона этой логарифмической зависимости (отмечена стрелками на вставках рис.1) характеризуется в литературе как прыжковая частота (ω_h). Значения ω_h и n , определенные из дисперсионных зависимостей комплексной проводимости для интеркалированных соединений с медью и серебром, также представлены в таблице 2. Видно, что для серебросодержащих и медьсодержащих образцов, частоты ω_h возрастают при увеличении содержания внедренных атомов и принимают большие значения в образцах Ag_yHfSe_2 . Вместе с тем значения n , характеризующие область частотной дисперсии проводимости меньше единицы и имеют практически одинаковую величину для соединений со сравнимыми концентрациями меди и серебра, что свидетельствует об одинаковом механизме переноса заряда в этих соединениях. Характер частотной зависимости проводимости может быть обусловлен релаксацией ионной атмосферы после смещения носителей заряда в новые положения.

Как следовало из проведенных измерений на постоянном и переменном токе, исследованные образцы обладали достаточно высокими значениями электросопротивления, что характеризовало их диэлектрических свойства. При протекании переменного тока в таких материалах могут осуществляться различные механизмы превращения электрической энергии. Для характеристики способности диэлектрика рассеивать энергию в электрическом поле используют угол диэлектрических потерь δ , дополняющий до 90° угол сдвига фаз Ψ между током и напряжением в емкостной цепи, а также тангенс этого угла. Для параллельной схемы замещения, которая соответствовала наблюдаемым импедансным спектрам, его величина может быть выражена как отношение активного тока проводимости к току смещения или как отношение активной про-

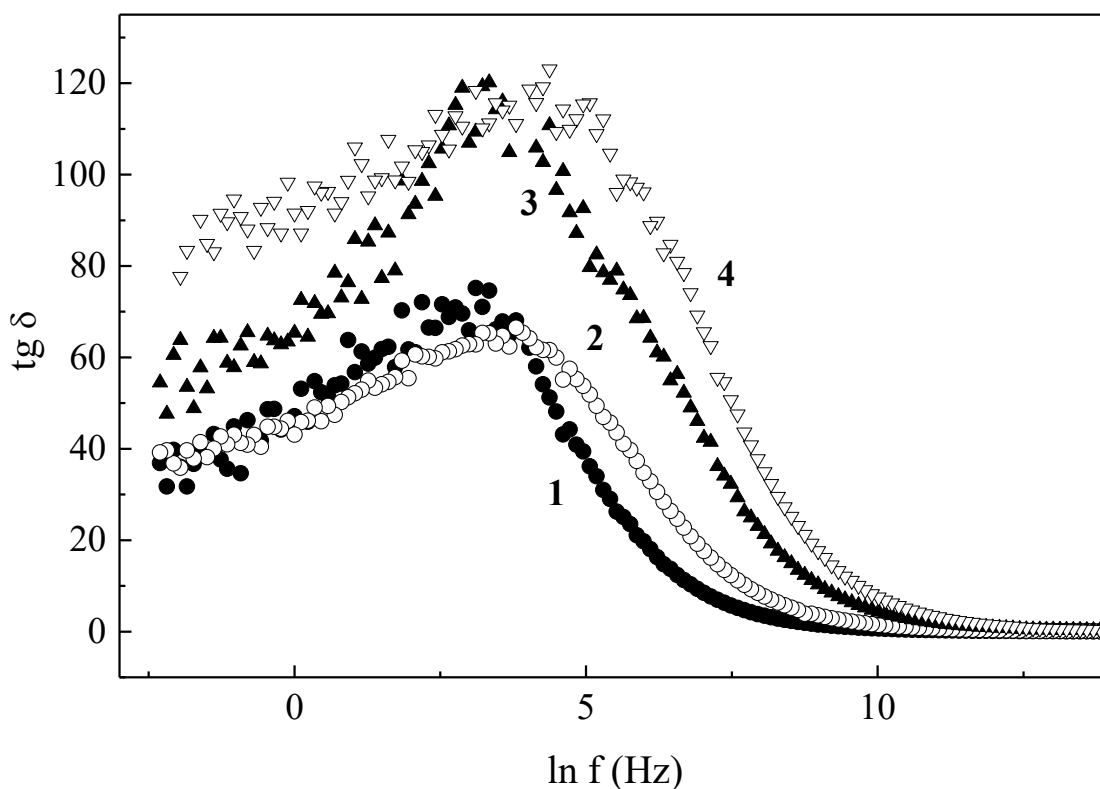


Рисунок 3– Частотные зависимости тангенса угла потерь в соединении $\text{Ag}_{0.2}\text{HfSe}_2$ при температурах 275 К (1), 298 К (2), 330 К (3), 351 К (4).

водимости к реактивной. Используя соотношения между действительными и мнимыми составляющими импеданса и адмиттанса [15], тангенс угла потерь ($\text{tg } \delta$) был определен из импедансных данных. Такие данные представлены на рисунках 2 и 3. Так, на рисунке 2 представлена частотная зависимость $\text{tg } \delta$ соединения $\text{Cu}_{0.18}\text{HfSe}_2$ при нескольких температурах. Эти зависимости характеризуются монотонным уменьшением тангенса угла потерь, что соответствует преимущественно потерям на проводимость. Возрастание $\text{tg } \delta$ при повышении температуры объясняется полупроводниковым характером проводимости данного соединения, что было установлено ранее при исследованиях на постоянном токе. Иной характер зависимости, представленной на рисунке 3 демонстрирует соединение $\text{Ag}_{0.2}\text{HfSe}_2$. Зависимости $\text{tg } \delta$ от частоты характеризуются максимумом при определенной частоте. Такой вид зависимости свидетельствует о существовании нескольких механизмов преобразования энергии и характеризует наряду с потерями на проводимость наличие потерь при релаксационной поляризации. Поляризационные потери достигают максимального значения в том случае, когда период изменения поля становится сравнимым со временем установления поляризации. При увеличении температуры максимум смещается в область

более высоких частот. По положению максимума кривых можно приблизительно оценить значения этих частот f_p и соответствующих времен установления поляризации τ_p . Величины τ_p в $\text{Ag}_{0.2}\text{HfS}_2$ при повышении температуры от 275 К до 350 К уменьшаются от 0.046 с до 0.015 с, что может быть связано с увеличением подвижности ионов при повышении температуры. Можно также отметить тенденцию к увеличению максимального значения $\text{tg } \delta$, что скорее всего вызвано увеличением потерь на проводимость, как и в случае образца $\text{Cu}_{0.18}\text{HfSe}_2$.

Заключение

Измерения импеданса показали, что соединения Cu_xHfSe_2 и Ag_yHfSe_2 демонстрируют релаксацию недебаевского типа, на что указывают особенности импедансного спектра на комплексной плоскости. В связи с этим релаксационные процессы при переносе заряда характеризуются некоторым распределением относительно среднего значения. Было обнаружено ускорение релаксационных процессов с ростом концентрации интеркалированных атомов меди и серебра. В Ag-содержащих соединениях времена релаксации оказались значительно короче, чем в образцах Cu_xHfSe_2 при сопоставимом содержании интеркалантов. Для обеих систем, изученных в настоящей работе, частотная дисперсия проводимости переменного тока описывается степенным законом, который может указывать на взаимодействие подвижных носителей заряда с окружающей средой и механизм прыжкового механизма электропроводности. Частотные и температурные зависимости тангенса угла потерь для исследованных образцов показывают, что диссипация энергии переменного электрического поля определяется совокупностью потерь на проводимость и релаксационную поляризацию. Потери на проводимость возрастают при увеличении температуры, что соответствует полупроводниковому характеру проводимости этих соединений. На примере системы Ag_yHfSe_2 показано, существование релаксационной поляризации, времена установления которой уменьшаются при повышении температуры.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № FEUZ-2020-0054)

Выражаем благодарность к.ф.-м.н Мельниковой Н.В. за помощь в проведении экспериментов.

Библиографический список

1. Влияние интеркаляции 3d-элементами на структуру и физические свойства диселенида титана $MxTiSe_2$ ($M=Cr, Fe, Co$) / А. В. Куранов, В. Г. Плещев, А.Н.Титов [и др.] // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, вып. 11. – С. 2029–2032.
2. Magnetic properties of Cr-intercalated $TiSe_2$ / V. G. Pleschov [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2001. – Vol. 320. – P. 13–17.
3. Titanium diselenide intercalated with 3d-metals: Interplay between the lattice and magnetic properties / N. V. Toporova [et al.] // Physics of Metals and Metallography. – 2005. – Vol. 99, № 1. – P. 50–52.
4. Magnetic Structure and Properties of the Intercalated Compound $Fe_{0.5}TiSe_2$ / N. V. Baranov, N. V. Selezneva, V. G. Pleshchev [et al.] // Solid State Phenom. – 2011. – Vol. 168/169. – P. 157–160.
5. Copper-Intercalated TiS_2 : Electrode Materials for Rechargeable Batteries as Future Power Resources / А. Н. Reshak // Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – Vol. 113, Is. 8. – P. 1635–1645.
6. Титов А. Н. Исследование диселенида циркония, интеркалированного серебром / А. Н. Титов, З. А. Ягафарова, Н. Н. Биккулова // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45, Is. 11. – С. 1968–1971.
7. Титов А. Н. Быстрый ионный транспорт в Ag_xTiS_2 / А. Н. Титов // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 4. – С. 675–680.
8. Плещев В. Г. Транспортные свойства и поляризационные явления в интеркалированных соединениях Ag_xHfSe_2 / В. Г. Плещев, Н. В. Селезнева, Н. В. Баранов // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 1. – С. 14–18.
9. Ahmed S. Electrical properties and memory effects in hafnium disulphide single-crystal devices / S. Ahmed, P. A. Lee // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1973. – Vol. 6. – P. 593–604.
10. Wada H. Syntheses, crystal structures and ionic conductivities of orthorhombic Ag_2HfS_3 and cubic $Ag_4Hf_3S_8$ / H. Wada, O. Amiel, A. Sato // Solid State Ionics. – 1995. – Vol. 79. – P. 129–134.
11. A profile refinement method for nuclear and magnetic structure / H. M. Rietveld // Journal of Applied Crystallography. – 1969. – Vol. 2, Is. 2. – P. 65–71.
12. Lunkenheimer P. Response of Disordered Matter to Electromagnetic Fields / P. Lunkenheimer, A. Loidl // Physical Review Letters. – 2003. – Vol. 91, Is. 20. – P. 20760.
13. Roling B. Ionic Conduction in Glass: New Information on the Interrelation between the “Jonscher Behavior” and the “Nearly Constant-Loss Behavior” from Broadband Conductivity Spectra / B. Roling, C. Martiny, S. Murugavel // Physical Review Letters. – 2001. – Vol. 87, Is. 8. – P. 859091.
14. Lee W. K. Limiting Behavior of ac-Conductivity in Ionically Conducting Crystals and Glasses: A New Universality / W. K. Lee, J. F. Liu, A. S. Nowick // Physical Review Letters. – 1991. – Vol. 67, Is. 12. – P. 1559–1561.
15. Поклонский Н. А. Основы импедансной спектроскопии композитов / Н. А. Поклонский, Н. И. Горбачук. – Минск : Изд-во БГУ, 2005. – 150 с.