

03,12

Электрические свойства дисульфида гафния, интеркалированного серебром, в постоянном и переменном электрических полях

© В.Г. Плещев, Н.В. Мельникова

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: Valery.Pleschov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 14 марта 2014 г.)

Впервые на интеркалированных образцах Ag_xHfS_2 наряду с температурными измерениями электросопротивления на постоянном токе проведены измерения на переменном токе с использованием методики импедансной спектроскопии в широкой области частот при различных температурах. Показано активационное поведение проводимости на постоянном токе, увеличивающейся по мере возрастания содержания серебра в образцах. Полученные результаты на переменном токе указывают, что проводимость на переменном токе испытывает частотную дисперсию, которая описывается „универсальным динамическим откликом“. При этом показано, что релаксационные процессы в переменном поле ускоряются при возрастании содержания серебра в образцах и при увеличении температуры.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-02-00633.

1. Введение

Дихалькогениды гафния подобно хорошо исследованным в настоящее время дихалькогенидам титана относятся к большой группе слоистых дихалькогенидов переходных металлов TX_2 , где T — переходный металл четвертой или пятой группы Периодической таблицы, $X = S, Se, Te$. Особенности кристаллической структуры позволяют внедрять между структурными блоками $X-T-X$ атомы других элементов. При этом структурные характеристики и физические свойства интеркалированных соединений M_xTX_2 после внедрения (интеркаляции) M -атомов могут значительно отличаться от присущих исходным соединениям [1–3]. Как установлено, характер этих изменений зависит как от сорта внедренных атомов, так и от природы исходных дихалькогенидов.

В ряду соединений $HfS_2-HfSe_2-HfTe_2$ первые два являются полупроводниками, а дителлурид гафния проявляет металлические свойства. Электронная структура дисульфида и диселенида гафния характеризуется наличием непрямой щели величиной 1.9 и 1.16 eV соответственно [4,5]. Ряд работ посвящен теоретическому анализу электронной структуры дихалькогенидов гафния, а также экспериментальным исследованиям как отдельных фаз, так и твердых растворов между ними [5,6].

Физические свойства интеркалированных соединений на основе дихалькогенидов гафния исследованы значительно меньше, чем для соединений на основе дихалькогенидов титана. Однако существуют работы, посвященные синтезу и исследованию серебросодержащих фаз, таких как Ag_2HfS_3 и Ag_4HfS_8 , также имеющих слоистую структуру и обладающих достаточно высокой ионной проводимостью [7,8]. Так, например, указывается, что ионная проводимость в Ag_2HfS_3 составляет $\sim 10^{-3}$ S/cm при комнатной температуре, а число переноса ионов

серебра близко к единице. Данные, полученные нами ранее при исследованиях диселенида гафния, интеркалированного серебром, также свидетельствовали о достаточно высокой ионной подвижности серебра при комнатной температуре [9,10].

Поскольку интеркалированные соединения на основе дисульфида гафния до сих пор остаются практически неизученными, представляет научный и практический интерес развитие исследований кинетических свойств данного класса соединений. В связи с этим в настоящей работе проведены исследования электрических свойств соединений Ag_xHfS_2 с использованием постоянного и переменного тока с целью изучения влияния особенностей кристаллического строения и электронной структуры матрицы, используемой для интеркалирования, на процессы переноса заряда в интеркалированных соединениях.

2. Эксперимент

Исходный диселенид гафния синтезировался методом твердофазных реакций из исходных элементов в вакуумированных кварцевых ампулах, как это производилось ранее при синтезе дихалькогенидов титана и интеркалированных материалов на их основе [9–11]. Поскольку качество интеркалированных образцов прежде всего зависит от совершенства исходной матрицы, была проведена тщательная рентгенографическая аттестация полученного дихалькогенида гафния на дифрактометре Bruker D8 Advance в $CuK\alpha$ -излучении. Результаты аттестации подтвердили однофазность препарата и полное соответствие его кристаллической структуры структурному типу CdI_2 , что также было характерно для серебросодержащих образцов Ag_xHfS_2 ($x = 0.1, 0.2$), приготовленных на его основе.

Для измерений электросопротивления были приготовлены пресованные и дополнительно спеченные образцы цилиндрической формы диаметром 4.2 mm и длиной 10 mm. Измерения на постоянном токе проводились в интервале температур 200–350 K, а на переменном токе — в интервале 273–350 K и в диапазоне линейных частот $\nu = 0.1 \text{ Hz} - 10 \text{ MHz}$ с использованием универсального анализатора частотного отклика Solartron 1260A. Измерения с точностью 0.1% проводились для группы 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. Для уменьшения контактного сопротивления на торцевые поверхности образцов наносилась проводящая паста, что обеспечивало их эквипотенциальность и одинаковые значения тока по сечению образцов.

3. Результаты

При исследованиях материалов с высоким электросопротивлением важную роль играет состояние контактов, которое существенно может влиять на результаты измерений. Для проверки их качества нами были предварительно измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) для обоих образцов, которые представлены на рис. 1. Линейный и обратимый характер ВАХ свидетельствует о хорошем качестве используемых контактов и делает полученные в дальнейшем результаты достоверными. Температурные зависимости удельного электросопротивления на постоянном токе ρ_{dc} для интеркалированных образцов Ag_xHfS_2 представлены на рис. 2. Видно, что проводимость образцов имеет активационный характер, а электросопротивление достигает очень больших величин. Это существенно ограничивало интервал измерений в области низких температур.

При возрастании содержания серебра электросопротивление значительно уменьшается, однако энергия активации проводимости для обоих образцов имеет практически одну и ту же величину, как это показано на вставке к рис. 2, и составляет $0.30 \pm 0.02 \text{ eV}$. Это свидетельствует о том, что проводимость имеет примесный характер, а уменьшение электросопротивления при возрастании содержания серебра связано, скорее всего, с увеличением числа таких примесных состояний, а не с изменением их положения в энергетическом спектре. По сравнению с подобными данными для системы Ag_xHfSe_2 [9] полученные величины электросопротивления при одинаковом содержании серебра оказываются значительно большими, что обусловлено более высокотемпературным состоянием исходного дисульфида гафния.

На рис. 3 представлены импедансные спектры образцов Ag_xHfS_2 , полученные при комнатной температуре ($T = 298 \text{ K}$), в виде зависимости мнимой части импеданса ($-\text{Im} Z$) от действительной ($\text{Re} Z$). Видно, что эти

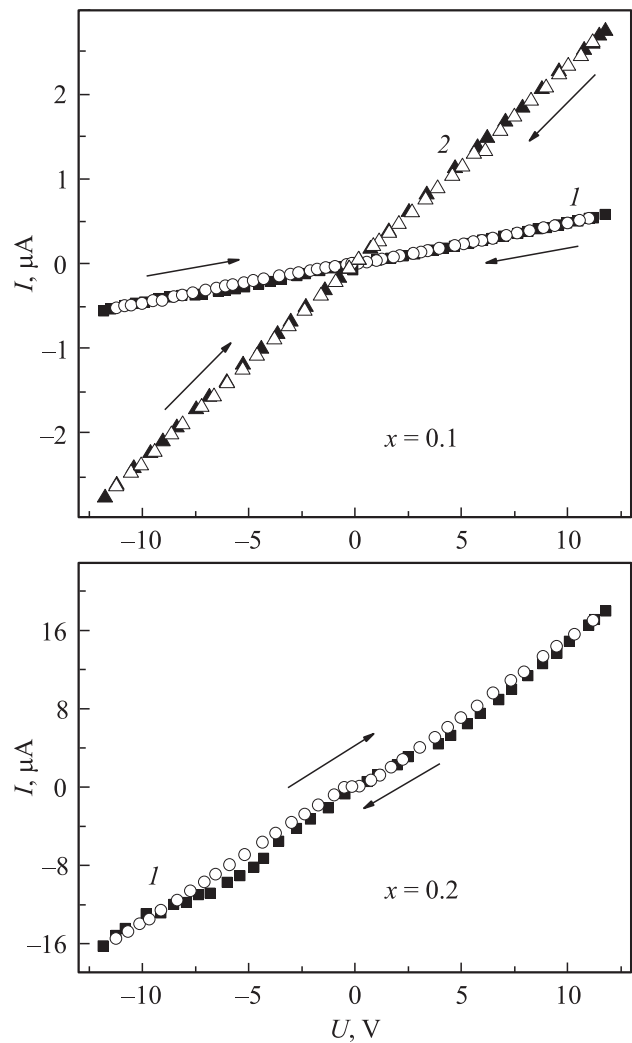


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики образцов Ag_xHfS_2 при $T = 298$ (1) и 330 K (2).

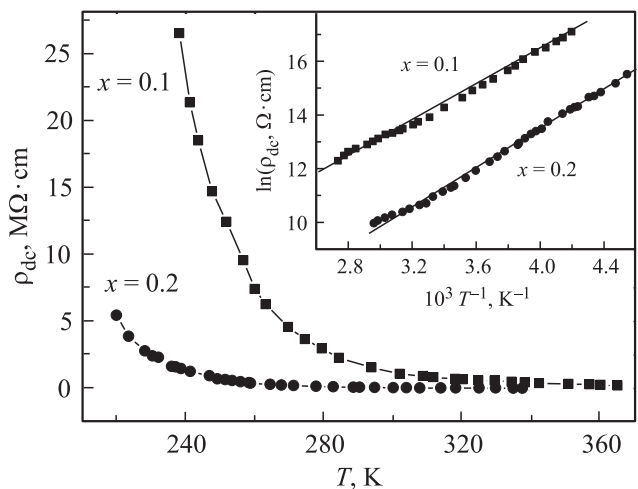


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов Ag_xHfS_2 на постоянном токе. На вставке — зависимость логарифма электросопротивления от обратной температуры.

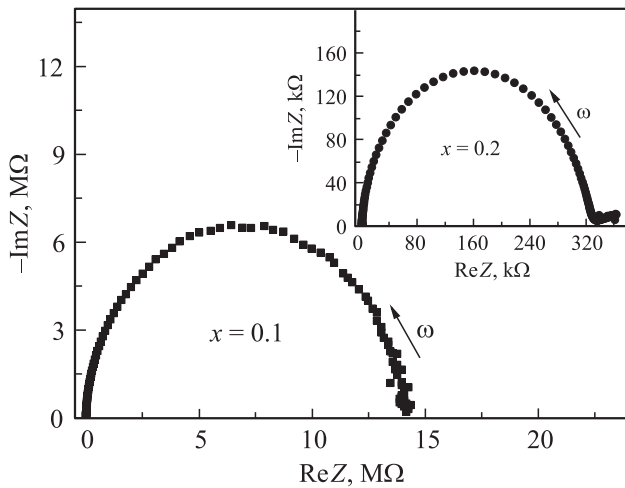


Рис. 3. Импедансные спектры образцов Ag_xHfS_2 при $T = 298 \text{ K}$.

зависимости представляют собой дуги полуокружностей. Подобный вид зависимостей, согласно литературным данным [12], анализируется в приближении эквивалентной схемы, состоящей из параллельно соединенных между собой активного сопротивления R_a и емкости C . Пересечение правой части полуокружностей с осью $\text{Re } Z$ соответствует сопротивлению образцов на постоянном токе. Годограф импеданса образца $\text{Ag}_{0.1}\text{HfS}_2$ в исследованной частотной области представлен одной полуокружностью, а у образца $\text{Ag}_{0.2}\text{HfS}_2$ помимо дуги можно видеть небольшую низкочастотную часть в форме луча, которая может характеризовать эффекты на границе образец–электрод [12].

Радиус полуокружностей в полученных спектрах уменьшается при возрастании содержания серебра в образцах. Невозможность выделить спектры, характерные для объемного и зернограничного вкладов, обусловлена близостью характеристик этих составляющих и свидетельствует о достаточно высокой однородности использованных образцов. Поэтому происходящие в переменном поле процессы могут быть описаны одним временем релаксации. Отсутствие заметного распределения времен релаксации подтверждается также тем, что центры дуг окружностей располагаются на оси $\text{Re } Z$ в противоположность тому, что наблюдалось ранее для образцов Ag_xHfSe_2 [10]. Частоты $\omega_m = 2\pi\nu_m$, при которых мнимая часть импеданса на рис. 3 принимает максимальное значение, составляют 5.4 и 177 kHz для образцов с $x = 0.1$ и 0.2 соответственно. Согласно [13], эти величины могут быть интерпретированы как время оседлой жизни носителей заряда. Эти времена на один-два порядка величины меньше тех значений, которые были определены при подобных исследованиях на образцах Ag_xHfSe_2 сравнимого состава [10]. Это свидетельствует

о том, что при интеркалировании одним и тем же сортом атомов скорость переноса заряда определяется также природой соединения, служащего матрицей для интеркалирования, и для системы Ag_xHfS_2 она оказывается ниже, чем в случае системы Ag_xHfSe_2 .

На рис. 4 в логарифмическом масштабе представлены частотные зависимости комплексной проводимости Y образцов Ag_xHfS_2 . Для обоих образцов на этих зависимостях можно выделить две области. Первая область представляет собой частотно-независимое плато, где проводимость практически равна значениям, полученным на постоянном токе. Начиная с некоторой частоты наблюдается область частотной дисперсии, в которой $Y(\omega) \propto \omega^n$. Видно, что показатель степени n практически одинаков для обоих образцов и составляет 0.94–0.97. В этом состоит еще одно принципиальное различие между образцами на основе дисульфида и диселенида гафния. В последних показатели степени в области частотной дисперсии были значительно меньше единицы и составляли 0.58 и 0.44 для $\text{Ag}_{0.1}\text{HfSe}_2$ и $\text{Ag}_{0.2}\text{HfSe}_2$ соответственно [10]. Согласно теоретическим представлениям и имеющимся экспериментальным данным, показатель степени $n \leq 1$ соответствует случаю прыжковой проводимости [13–16]. Эта область приписывается прыжковой проводимости, и при достаточно высокой частоте проводимость по этому механизму превышает зонную проводимость [16]. Частота ω , при которой в образцах Ag_xHfS_2 начинает проявляться частотная дисперсия и которую в литературе называют прыжковой частотой [17], составляет 3.75 kHz в $\text{Ag}_{0.1}\text{HfS}_2$ и 170 kHz в $\text{Ag}_{0.2}\text{HfS}_2$. Для сравнения укажем, что в системе Ag_xHfSe_2 эта частота составляла 270 и 1190 kHz для $x = 0.1$ и 0.2 соответственно [10].

Для получения дополнительной информации о поведении различных участков импедансного спектра образца $\text{Ag}_{0.2}\text{HfS}_2$ нами были проведены исследования при различных температурах в интервале 275–351 K

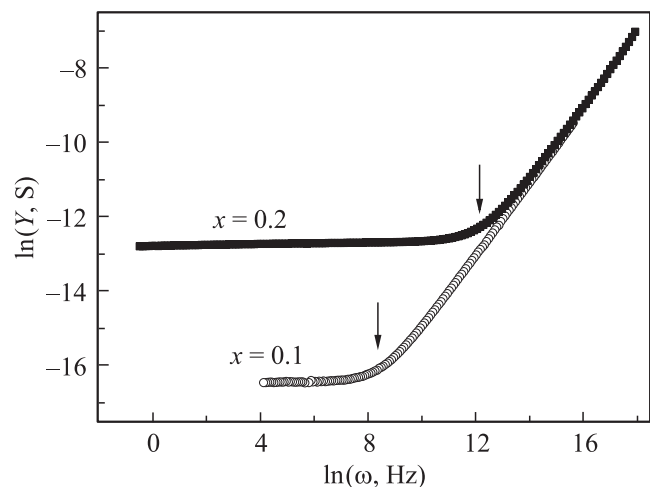


Рис. 4. Логарифмические зависимости комплексной проводимости Y образцов Ag_xHfS_2 от частоты. Стрелками отмечена область перехода к частотной дисперсии.

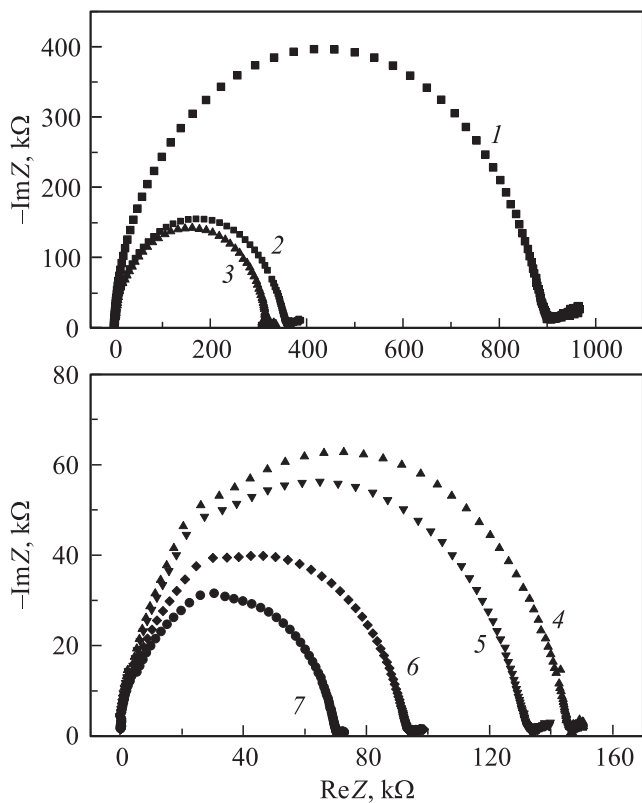


Рис. 5. Импедансные спектры образца $\text{Ag}_{0.2}\text{HfS}_2$ при температурах 275 (1), 298 (2), 308 (3), 323 (4), 330 (5), 341 (6), 351 К (7).

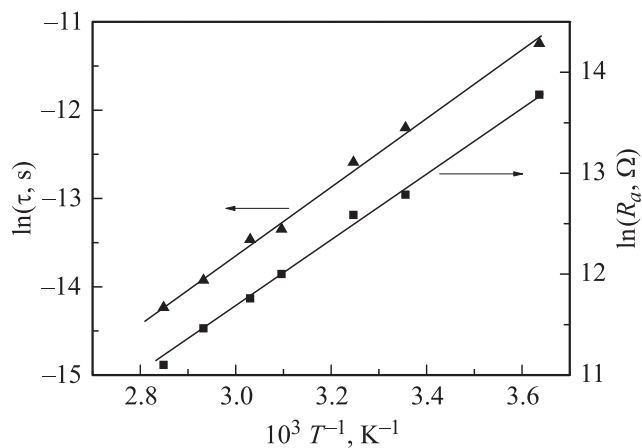


Рис. 6. Логарифмические зависимости действительной части импеданса R_a и времени релаксации τ образца $\text{Ag}_{0.2}\text{HfS}_2$ от обратной температуры.

(рис. 5). Видно, что дуги окружностей на комплексной плоскости по мере повышения температуры смещаются по направлению к началу координат, при этом частота, отвечающая максимумам кривых, увеличивается от $\omega_m = 76.6 \text{ kHz}$ при $T = 275 \text{ K}$ до 1520 kHz при $T = 351 \text{ K}$. Увеличению частоты соответствует и монотонное уменьшение времени релаксации $\tau = 1/\omega_m$ от $1.3 \cdot 10^{-5}$ до $6.6 \cdot 10^{-7} \text{ s}$. Как видно из рис. 5, на всех

представленных зависимостях также обнаруживалась низкочастотная компонента импеданса, хотя изменения ее вида не наблюдалось. Однако было отмечено, что граничная частота, разделяющая две области спектров, обнаруживает тенденцию к возрастанию при повышении температуры, вероятно отражая интенсивность процессов на границе образец–электрод. Природа и кинетика этих процессов требуют дополнительных исследований.

Величина активной части импеданса R_a , определяемая по пересечению правой части полуокружности с осью абсцисс, уменьшается при повышении температуры. Анализ зависимостей $R_a(T)$ и $\tau(T)$ показал, что они могут быть описаны экспоненциальными функциями, подобными уравнению Аррениуса: $R_a \propto \exp(E/kT)$ и $\tau \propto \exp(Q/kT)$, где E — энергия активации действительной части проводимости, а Q представляет собой высоту некоторого потенциального барьера, если величину τ связывать со временем оседлой жизни носителей заряда и прыжковым механизмом переноса заряда. На рис. 6 представлены зависимости логарифма этих величин от обратной температуры, которые удовлетворительно описываются линейными зависимостями. Кроме того, как видно, эти прямые оказываются практически параллельными. Из угла наклона каждой из них были определены величины E и Q , равные соответственно 0.28 и 0.31 eV. Близость этих значений позволяет считать, что прыжковый механизм переноса заряда в исследованных образцах вполне вероятен. Следует заметить, что, как указывалось выше, энергия активации проводимости, найденная из измерений на постоянном токе для исследуемых образцов, также составляет примерно 0.3 eV. Отличие всех трех величин не превышает 10%, и можно полагать, что они описывают один и тот же механизм переноса заряда как в постоянном, так и в переменном электрическом поле. Более детальные выводы о природе носителей, участвующих в переносе заряда, могут быть получены при проведении дополнительных экспериментов.

4. Заключение

Впервые были синтезированы поликристаллические образцы дисульфида гафния, интеркалированные атомами серебра, и проведены исследования их электрических характеристик в постоянных и переменных электрических полях. Данные, полученные на постоянном токе, показали, что проводимость образцов носит активационный характер, а электросопротивление образцов при внедрении серебра уменьшается. Впервые проведены исследования комплексного импеданса в широкой области частот при различных температурах. При анализе полученных результатов было установлено, что температурные зависимости действительной части импеданса и времени релаксации носят активационный характер с близкими величинами энергий активации, что указывает на идентичность механизма переноса заряда как в постоянном, так и в переменном электрическом поле.

Природа обнаруженного в импедансных спектрах образца $\text{Ag}_{0.2}\text{HfS}_2$ низкочастотного вклада требует дополнительных исследований, в том числе с использованием электрохимических методов.

Список литературы

- [1] M. Inoue, H.P. Hughes, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **38**, 565 (1989).
- [2] S.S.P. Parkin, R.H. Friend. *Phil. Mag. B* **41**, 65 (1980).
- [3] Л.С. Красавин, М.В. Спицын, А.Н. Титов. *ФТТ* **39**, 61 (1997).
- [4] D.L. Greenaway, R. Nitsche. *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 9, 1445 (1965).
- [5] A.H. Reshak, S. Auluck. *Physica B* **363**, 25 (2005).
- [6] Ch. Gaiser, Th. Zandt, A. Krapf, R. Serverin, Ch. Janowitz, R. Manzke. *Phys. Rev. B* **69**, 075 205 (2004).
- [7] H. Wada, O. Amiel, A. Sato. *J. Alloys Comp.* **219**, 55 (1995).
- [8] H. Wada, O. Amiel, A. Sato. *Solid State Ionics* **79**, 129 (1995).
- [9] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. *ФТТ* **55**, 14 (2013).
- [10] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. *ФТТ* **55**, 1281 (2013).
- [11] N.V. Baranov, V.G. Pleshchev, N.V. Selezneva, E.M. Sherokalova, A.V. Korolev, V.A. Kazantsev, A.V. Proshkin. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 506 002 (2009).
- [12] Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications / Eds E. Barsoukov, J. Ross Macdonald. John Wiley & Sons, Inc., NJ (2005). 595 p.
- [13] P. Lunkenheimer, A. Loidl. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 207 601 (2003).
- [14] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. (1982). Т. 1. 368 с.
- [15] A.S. Nowick, A.V. Vaysleyb, I. Kuskovsky. *Phys. Rev. B* **58**, 8398 (1998).
- [16] J.T. Gudmundsson, H.G. Svavarsson, S. Gudjonsson, H.P. Gislason. *Physica B* **340–342**, 324 (2003).
- [17] S. Kallel, A. Nasri, N. Kallel, H. Rahmouni, O. Peña, K. Khirouni, M. Oumezzine. *Physica B* **406**, 2172 (2011).