

03,12

## Природа электропереноса и механизмы релаксации в переменном поле в интеркалированном серебром диселениде гафния

© В.Г. Плещев

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

E-mail: v.g.pleshchev@urfu.ru

Поступила в Редакцию 17 мая 2022 г.

В окончательной редакции 27 мая 2022 г.

Принята к публикации 30 мая 2022 г.

Проведены исследования особенностей переноса заряда в электрохимических ячейках с электродами разного типа и с интеркалированным соединением  $Ag_xHfSe_2$  ( $x = 0.1, 0.2$ ) в качестве электролита методом импедансной спектроскопии. На основании анализа полученных данных было показано наличие смешанной электронно-ионной проводимости в этих соединениях и впервые произведено определение чисел ионного и электронного переноса. Показана различная природа релаксационных процессов при смешанном и ионном переносе заряда.

**Ключевые слова:** диселенид гафния, серебро, интеркаляция, импеданс, ионная и электронная проводимость.

DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53088.317

### 1. Введение

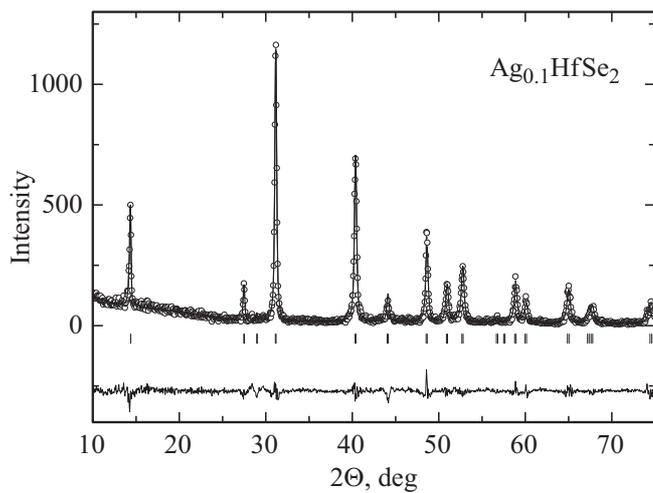
Хорошо известны высокая ионная подвижность в бинарных галогенидах и халькогенидах меди и серебра [1,2]. Кроме того, и многие трехкомпонентные соединения, такие как  $Ag_3SI$ ,  $RbAg_4I_5$ , также относятся к материалам с высокой ионной проводимостью [2–4]. Основным фактором, приводящим к высокой подвижности ионов, является разупорядочение в атомной структуре таких соединений, когда для подвижного иона имеется достаточно много эквивалентных по энергии позиций. Подобная особенность характерна и для атомов, внедренных (интеркалированных) в матрицы, которые имеют слоистые атомные структуры. Целый ряд работ был посвящен изучению структурных особенностей и свойств интеркалированных соединений на основе дихалькогенидов переходных элементов 4 и 5 групп Периодической таблицы с общей формулой  $TX_2$ . Характерной особенностью их кристаллического строения является наличие слабой ван-дер-Ваальсовой (В-д-В) связи между слоями  $X-T-X$ , что позволяет внедрять в межслоевое пространство атомы других элементов [5,6], в том числе атомы меди и серебра. При этом ионы элементов 1 группы, обладая замкнутой электронной оболочкой, не обладают склонностью к установлению ковалентных связей с молекулярными орбиталями  $TX_2$  и вследствие этого слабо связаны в межслоевом промежутке [7]. Исследования кинетических свойств таких материалов ранее были выполнены на дихалькогенидах титана и циркония, интеркалированных серебром, где наряду с характеристиками электронного переноса, были получены данные о наличии достаточно высокой подвижности ионов серебра в этих соединениях [8,9].

Физические свойства интеркалированных соединений на основе дихалькогенидов гафния, являющихся химическим и структурным аналогом дихалькогенидов титана, исследованы значительно меньше. Известны работы, посвященные синтезу и исследованию серебро-содержащих фаз, таких как  $Ag_2HfS_3$  и  $Ag_4HfS_8$ , также имеющих слоистую структуру и обладающих достаточно высокой ионной проводимостью [10]. В ранее выполненной работе по исследованию соединений  $Ag_xHfSe_2$  были обнаружены явления формирования и распада поляризации при пропускании постоянного тока [11]. Наблюдавшиеся закономерности поляризационных процессов при использовании различных комбинаций токовых и измерительных электродов соответствовали теоретическому анализу, выполненному для смешанных электронно-ионных проводников [12].

Данные, полученные на переменном токе в электрохимических ячейках с использованием электродов разного типа, позволяют получить новые данные о процессах переноса заряда и массы, а также определить относительные вклады различных носителей заряда в общую проводимость. Такие исследования проведены в настоящей работе с использованием соединений  $Ag_xHfSe_2$  ( $x = 0.1, 0.2$ ) в качестве твердого электролита.

### Экспериментальная часть

Соединения  $Ag_xHfSe_2$ , были получены путем смешивания в необходимых пропорциях металлического серебра и предварительно синтезированного диселенида гафния. Синтез препаратов производился в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре  $800^\circ C$  и сопровождался серией гомогенизационных отжигов.



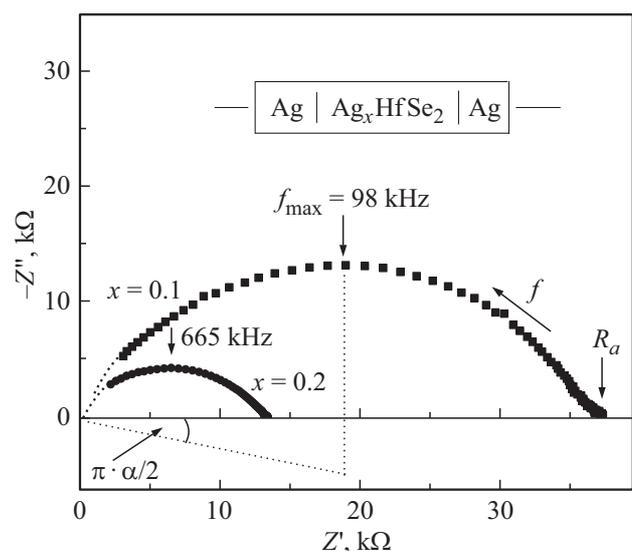
**Рис. 1.** Рентгеновская дифрактограмма образца  $\text{Ag}_{0.1}\text{HfSe}_2$ . Точки — экспериментальные значения интенсивности, сплошная линия — расчетный профиль. Внизу показана разностная кривая между ними. Вертикальные штрихи указывают положения брегговских рефлексов, соответствующих структурному типу  $\text{CdI}_2$ .

Для увеличения плотности таблетки после прессования спекались при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 100 часов. Рентгенографическая аттестация полученного соединения и определение его структурных характеристик проводилась на дифрактометре Bruker D8 Advance в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Обработка рентгенографических данных [13] показала соответствие кристаллической структуры образцов  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$  структурному типу  $\text{CdI}_2$ , как это показано на рис. 1.

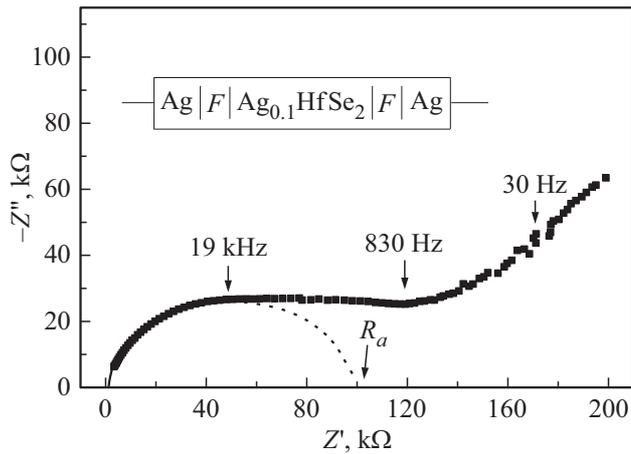
Полученные образцы были использованы в качестве твердого электролита в электрохимических ячейках с различным типом электродов. В одном случае ячейка представляла собой систему  $\text{Ag}/\text{Ag}_x\text{HfSe}_2/\text{Ag}$  с обратимыми электродами (ячейка 1), где вклад в перенос заряда могли давать как электронные носители заряда, так и ионы серебра. В другой ячейке  $\text{Ag}/\text{RbAg}_4\text{I}_5/\text{Ag}_x\text{HfSe}_2/\text{RbAg}_4\text{I}_5/\text{Ag}$  были применены составные электроды, блокирующие электронный перенос (ячейка 2). Использованное для этой цели соединение  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  является одним из лучших ионных проводников, проводимость которого, даже при комнатной температуре, осуществляется исключительно ионами серебра [2–4]. Образцы для исследований представляли собой таблетки диаметром 10 мм и толщиной 2 мм. Фильтры  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  были приготовлены в виде таблеток таких же геометрических размеров. Измерение импедансных спектров производилось при комнатной температуре с использованием измерителя импеданса Solartron 1260A в диапазоне линейных частот ( $f$ ) от 10 Hz до 5 MHz. Амплитуда переменного сигнала составляла 0.2 V.

## 2. Результаты и их обсуждение

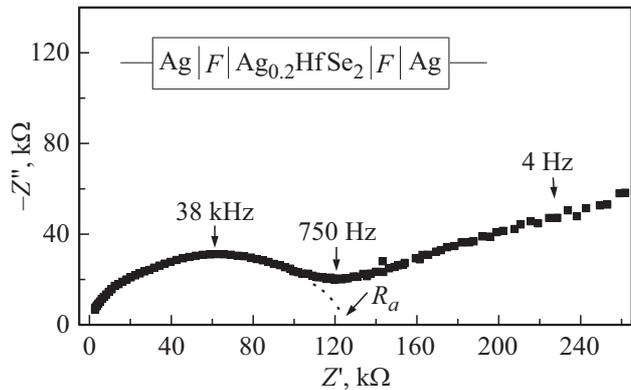
На рис. 2 представлены импедансные спектры, полученные с использованием ячейки  $\text{Ag}/\text{Ag}_x\text{HfSe}_2/\text{Ag}$ . Подобный вид зависимостей мнимой составляющей комплексного импеданса от его реальной части в форме дуг окружностей, согласно литературным данным [14,15] может рассматриваться в приближении эквивалентной схемы, состоящей из параллельно соединенных между собой активного сопротивления  $R_a$  и емкости  $C$ . В рамках данного представления стремление левой части дуги к нулевой отметке на действительной оси свидетельствует о незначительности последовательно включенного с параллельной цепью контактного сопротивления. Пересечение правой части дуги с действительной осью при  $f \rightarrow 0$  указывает величину активного сопротивления образца  $R_a$ . Видно, что значение  $R_a$  существенно уменьшается при увеличении содержания серебра в образцах, что в данном случае связано с возрастанием концентрации как ионных, так и электронных носителей заряда. Поскольку центры каждой дуги лежат ниже действительной оси, то это означает, что релаксационные процессы, происходящие в исследуемых образцах при протекании переменного тока не соответствуют дебаевской модели с определенным временем релаксации. В то же время видно, что спектры представляют собой достаточно плавные линии, что не позволяет в явном виде и с достаточной уверенностью выделить спектры, отражающие процессы с разными временами релаксации. Поскольку различные вклады в перенос заряда имеют собственные характеристики, то это должно приводить к некоторому распределению времен релаксации около наиболее вероятного (эффективного) значения. В этом приближении ширина области распределения может быть оценена по



**Рис. 2.** Спектры комплексного импеданса образцов  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$  в ячейках 1 с обратимыми электродами. На рисунке указаны значения линейных частот, соответствующих максимумам кривых.



**Рис. 3.** Спектр комплексного импеданса электрохимической ячейки  $Ag/F/Ag_{0.1}HfSe_2/F/Ag$ , где  $F = RbAg_4I_5$ . На рисунке указаны значения линейных частот в разных участках спектра.



**Рис. 4.** Спектр комплексного импеданса электрохимической ячейки  $Ag/F/Ag_{0.2}HfSe_2/F/Ag$ , где  $F = RbAg_4I_5$ . На рисунке указаны значения линейных частот в разных участках спектра.

углу  $\pi \cdot \alpha/2$  между действительной осью и радиусом окружности, проведенным из левой точки спектра к центру этих окружностей (рис. 2), и выражена величиной  $a$ , которая количественно характеризует степень отклонения релаксационных процессов от дебаевской модели [14,15]. Величины эффективных времен релаксации были определены по значению  $f_{max}$ , соответствующей максимуму спектра, и величинам компонент импеданса в этой точке как  $\tau = R_a \cdot C = -Z''/(Z' \cdot 2\pi f_{max})$ . Эти значения составили  $1.12 \mu s$  и  $0.15 \mu s$  для образцов с  $x = 0.1$  и  $x = 0.2$  соответственно.

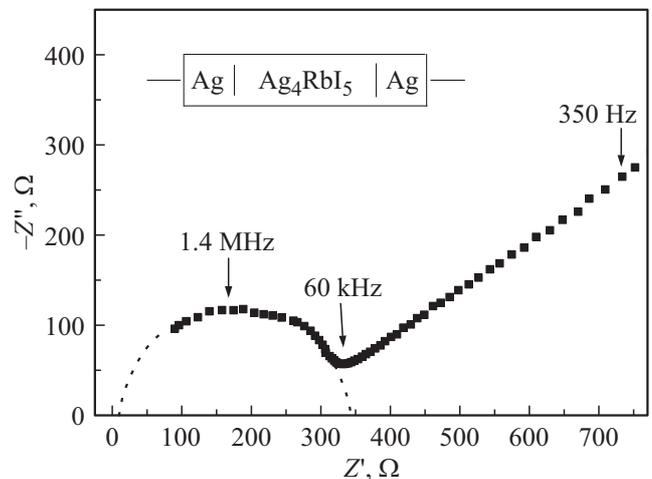
На рис. 3 и 4 представлены импедансные спектры электрохимических ячеек с образцами  $Ag_xHfSe_2$  и ионными электродами. При высоких частотах спектры могут быть представлены дугами окружностей и в этом диапазоне частот они показывают изменение импеданса, связанное с переносом заряда по объему исследуемых образцов. Как и в предыдущем случае при оценке эффективных времен релаксации были получены значения

$\tau = 4.4 \mu s$  для  $Ag_{0.1}HfSe_2$  и  $\tau = 2.1 \mu s$  для  $Ag_{0.2}HfSe_2$ . Эти значения оказались в несколько раз меньше, чем для образцов  $Ag_xHfSe_2$  в ячейках 1 (рис. 2). Причина этого может состоять в том, что перенос заряда в этом случае осуществляется лишь ионами серебра, обладающими значительно меньшей подвижностью по сравнению с электронными носителями заряда.

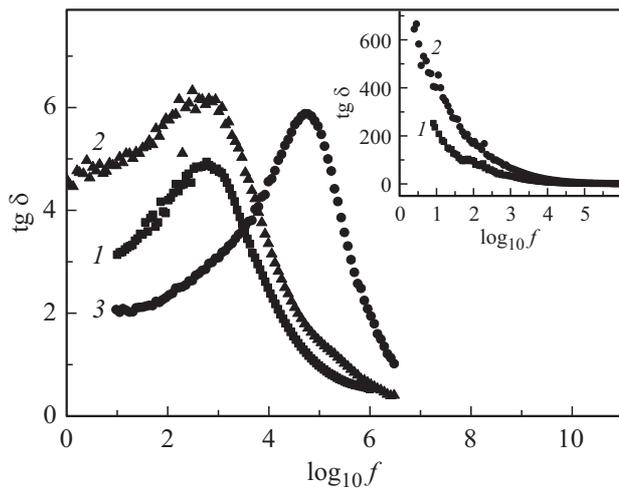
При уменьшении частоты переменного тока вид спектра кардинально изменяется и представляет собой прямолинейный луч. Такой вид низкочастотной составляющей импедансного спектра обычно связывают с наличием диффузионных процессов через межфазные границы. На этих границах могут формироваться области поляризации, которые представляют собой потенциальные барьеры для переноса диффундирующих частиц. Поскольку при использовании ячеек с блокирующими электродами речь может идти лишь о диффузии ионов серебра, то это одновременно указывает на ионный перенос заряда [16,17], что определяется, в частности, известным соотношением Нернста-Эйнштейна. Частоты изменения поляризации в переменном электрическом поле будут зависеть от природы сопряженных фаз в используемых электрохимических ячейках.

Полный импеданс ячеек 2 с ионными электродами (рис. 3,4) представляет собой сумму импедансов электродов и самих образцов  $Ag_xHfSe_2$ . Для того, чтобы определить вклад электродов, было выполнен эксперимент с использованием вспомогательной ячейки  $Ag/RbAg_4I_5/Ag$ , импедансный спектр которой показан на рис. 5. Как видно, этот спектр по своему виду подобен спектру ячеек 2 с образцами  $Ag_xHfSe_2$  (рис. 3,4) и также представляет собой совокупность двух различных участков. Первый из них имеет вид дуги окружности, описывающий перенос ионов  $Ag^+$  в объеме электролита  $RbAg_4I_5$ .

Низкочастотный участок спектра имеет вид прямолинейного луча, описывающего диффузию ионов серебра



**Рис. 5.** Спектр комплексного импеданса ячейки с соединением  $RbAg_4I_5$ .



**Рис. 6.** Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в ячейках  $\text{Ag/RbAg}_4\text{I}_5/\text{Ag}_x\text{HfSe}_2/\text{RbAg}_4\text{I}_5/\text{Ag}$  при  $x = 0.1$  (кривая 1) и  $x = 0.2$  (кривая 2) и в ячейке  $\text{Ag/RbAg}_4\text{I}_5/\text{Ag}$  (кривая 3). На вставке: частотные зависимости  $\text{tg } \delta$  в ячейках  $\text{Ag/Ag}_x\text{HfSe}_2/\text{Ag}$  при  $x = 0.1$  (кривая 1) и  $x = 0.2$  (кривая 2).

через границы раздела фаз. Такое качественное совпадение дает основание считать, что и кинетические процессы в этих ячейках происходят подобным образом и обусловлены переносом ионов серебра. Дополнительным свидетельством идентичности процессов переноса заряда служат частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь, которые обычно используются для характеристики процессов диссипации энергии в переменном поле. Эти зависимости, показанные на рис. 6 и относящиеся к различным ячейкам с ионным переносом заряда, характеризуются максимальными значениями  $\text{tg } \delta$  при определенных частотах. Происходящий при этом процесс может быть связан с потерями на ионно-релаксационную поляризацию в материалах с ионной или смешанной проводимостью. Как можно видеть, эта частота в  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  примерно на два порядка величины превышает такие частоты для ячеек с  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$ . Поскольку максимум потерь означает, что период изменения поля сравним со временем установления поляризации, можно заключить, что лимитирующим процессом в ячейках с  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$  и ионными электродами являются поляризационные потери именно в исследуемых образцах. По значению этой частоты можно было бы определить характерное время установления поляризации в этих соединениях, которое оказалось примерно равным 0.3 ms. В противоположность этому в ячейках с обратимыми электродами  $\text{tg } \delta$  монотонно уменьшается с ростом частоты для обоих образцов, указывая на преимущественный вклад потерь на проводимость (вставка рис. 6).

При сравнении приведенных данных для ячеек с  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$  (рис. 3 и 4) и с  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  (рис. 5) можно видеть, что величины действительной и мнимой

составляющих импеданса ячейки  $\text{Ag/RbAg}_4\text{I}_5/\text{Ag}$  оказываются на несколько порядков величины больше по сравнению с таковыми значениями для ячеек  $\text{Ag/RbAg}_4\text{I}_5/\text{Ag}_x\text{HfSe}_2/\text{RbAg}_4\text{I}_5/\text{Ag}$ . Это также подтверждает, что вклад ионных электродов в общий импеданс ячеек 2 может считаться незначительным, а следовательно, спектры представленные на рис. 3 и 4 в основном отражают импедансные свойства самого электролита (образцов  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$ ) при ионном переносе заряда.

Значения активных сопротивлений переносу заряда  $R_a$ , соответствующие правым границам окружностей в одном случае (рис. 2) и в другом случае (рис. 3, 4) значительно отличаются друг от друга. Это различие вероятно связано с различным вкладом ионов и электронов в процесс переноса заряда в этих ячейках. Так, в ячейках 1 с обратимыми электродами результирующая проводимость  $\sigma_r = 1/R_a$  будет определяться суммой вкладов электронов  $\sigma_{el}$  и ионов серебра  $\sigma_{ion}$ . В ячейках 2 с блокирующими электронным перенос электродами перенос заряда осуществляется лишь ионами серебра и активное сопротивление  $R_a$  на рис. 3 и рис. 4 отражает только их вклад в проводимость  $\sigma_{ion}$ . Основываясь на этих данных, была произведена оценка чисел переноса в исследуемых образцах. Так, для  $\text{Ag}_{0.1}\text{HfSe}_2$  эта оценка показала, что число переноса электронов  $n_{el} = \sigma_{el}/\sigma_r \approx 0.7$ , а число переноса ионов  $n_{ion} = \sigma_{ion}/\sigma_r \approx 0.3$ . Для образца  $\text{Ag}_{0.2}\text{HfSe}_2$  подобные оценки дали значения  $n_{el} \approx 0.9$  и  $n_{ion} \approx 0.1$ . Уменьшение доли ионного переноса в образце с большим содержанием ионов серебра, с одной стороны может быть связано с ростом концентрации электронов при ионизации атомов серебра, а с другой — уменьшением доли свободных позиций для ионов серебра в ВдВ щелях, что приводит к уменьшению их подвижности. Этот факт коррелирует с оценками сопряженного коэффициента диффузии в этих материалах [11], сделанными по результатам исследования поляризационных процессов в постоянном электрическом поле.

### 3. Заключение

В работе приведены результаты импедансных исследований электропереноса в диселениде гафния, интеркалированного атомами серебра методом импедансной спектроскопии. Для эксперимента были впервые использованы электрохимические ячейки, содержащие соединения  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$  в качестве твердого электролита. Применение электродов различного типа позволило получить данные о возможности реализации в  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$  смешанной электронно-ионной проводимости. На основании полученных данных была выполнена оценка чисел переноса электронов и ионов серебра в исследуемых соединениях. Эти значения для ионов серебра составили 0.3 и 0.1 для соединений с  $x = 0.1$  и  $x = 0.2$  соответственно. Подобное соотношение между полученными результатами

коррелирует с ранее полученными данными для коэффициентов сопряженной диффузии, полученных для этих соединений при изучении поляризационных явлений в постоянном электрическом поле.

В работе показано, что природа носителей заряда, определяющих проводимость в ячейках с разным типом электродов, оказывает влияние на характер потерь энергии в переменном электрическом поле. Так, в ячейках со смешанным электронно-ионным переносе заряда главным фактором являются потери на проводимость. В ячейках, где носителями заряда являются ионы серебра, характер частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь указывает на процесс ионно-релаксационной поляризации.

### Благодарности

Выражаем благодарность Н.В. Селезневой за помощь при выполнении рентгенографической аттестации объектов исследования.

### Финансирование работы

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

### Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] В.В. Горбачев. Полупроводниковые соединения  $A_1^2B_{VI}$ . Металлургия, М. (1980). 132 с.
- [2] Ю.А. Гуревич. Твердые электролиты. Наука, М. (1986). 173 с.
- [3] S. Hull. Rep. Prog. Phys. **67**, 7, 1233 (2004). DOI: 10.1088/0034-4885/67/7/R05
- [4] О.М. Шабанов, Р.Т. Качаев, Л.А. Казиева. ЖТФ **82**, 8, 119 (2012).
- [5] D.L. Greenaway, R. Nitsche. J. Phys. Chem. Solids **26**, 9, 445 (1965). DOI: 10.1016/0022-3697(65)90043-0
- [6] Hong Jiang. J. Chem. Phys. **134**, 20, 204705 (2011). DOI: 10.1063/1.3594205.
- [7] A.H. Reshak. J. Phys. Chem. A **113**, 8, 1635 (2009). DOI: 10.1021/jp810242w
- [8] А.Н. Титов, З.А. Ягафарова, Н.Н. Биккулова. ФТТ **45**, 11, 1968 (2003).
- [9] А.Н. Титов. ФТТ **51**, 4, 675 (2009).
- [10] H. Wada, O. Amiel, A. Sato. Solid State Ionics **79**, 129 (1995).
- [11] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. ФТТ **55**, 1, 14 (2013).
- [12] I. Jokota. J. Phys. Soc. Jpn. **16**, 11, 2213 (1961). DOI: 10.1143/JPSJ.16.2213
- [13] H.M. Rietveld. J. Appl. Cryst. **2**, 2, 65 (1969). DOI: 10.1107/S0021889869006558.
- [14] E. Barsoukov, J.R. Macdonald. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. John Wiley & Sons Inc. (2005). 595 p.
- [15] Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук. Основы импедансной спектроскопии композитов. Изд-во БГУ, Минск (2005). 150 с.
- [16] Н.А. Секушин. Изв. Коми науч. центра УрО РАН **4**, 21 (2010).
- [17] Н.Г. Букун, А.Е. Укше. Электрохимия **45**, 1, 13 (2009).

Редактор Д.В. Жуманов