04,10,15

Резистивный и диэлектрический отклик в диселениде гафния, интеркалированном атомами меди, при возбуждении переменным электрическим полем

© 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 24 октября 2024 г.
В окончательной редакции 22 декабря 2024 г.
Принята к публикации 23 декабря 2024 г.

Методом импедансной спектроскопии в интеркалированных образцах Cu_xHfSe_2 проведено совместное изучение релаксационных процессов при переносе заряда и при смене поляризации в условиях динамического возбуждения. Максимальные значения мнимой составляющей импеданса позволили определить времена релаксации в системе подвижных носителей заряда. В использованных образцах обнаружена значительная частотная дисперсия действительной и мнимой составляющих диэлектрической проницаемости. При использовании формализма диэлектрического модуля определены времена диэлектрической релаксации, уменьшающиеся по величине при возрастании содержания меди в образцах и при повышении температуры. Показано, что времена диэлектрической релаксации оказываются меньшими, чем времена релаксации при переносе заряда, определенные по частотным зависимостям мнимой части комплексного импеданса.

Ключевые слова: диселенид гафния, медь, импеданс, диэлектрическая проницаемость, диэлектрический модуль, времена релаксации.

DOI: 10.61011/FTT.2025.01.59779.278

1. Введение

В последние годы исследования материалов со специальными и практически важными электрофизическими свойствами на основе фаз с низкоразмерными структурами представляются интересными в научном и прикладном отношениях [1–3]. Среди соединений данного класса большое внимание в последние десятилетия уделялось исследованию интеркалированных дихалькогенидов переходных элементов с общей формулой $MyTX_2$, 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. В этих соединениях в зависимости от сорта и концентрации внедренных (M) атомов и от типа соединения-матрицы (TX_2) было выявлено большое разнообразие физических свойств. В частности, в интеркалированных 3d-элементами дихалькогенидах титана наблюдалось формирование сверхструктур, фазовые переходы в состояние с волной зарядовой плотности, возникновение сверхпроводящего состояния, а также различных магнитных состояний [4–6].

В отличие от интеркалированных 3d-элементов, атомы меди и серебра, будучи внедренными в пространство между слоями $X-T-X$, трансформируются в заряженные одновалентные ионы. При этом они обладают сферическим распределением электронной плотности и поэтому слабо связаны со слоями дихалькогенида. Об этом свидетельствовал характер распределения электронной плотности в Cu_xTiS_2 [7], а также было подтверждено данными по определению концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки в Cu_xTiS_2 и Cu_xTiSe_2, показывающих увеличению параметров элементарной ячейки a и c, как это характерно для твердых растворов внедрения [8,9].

Разнообразие кинетических и магнитных свойств также было обнаружено и в соединениях на основе диселенида гафния, являющегося химическим и структурным аналогом диселенида титана [10–12]. Дихалькогениды гафния также как и дихалькогениды титана кристаллизуются в структуре, соответствующей структурному типу CdI_2 [13,14].

Их элементарная ячейка содержит один слой HfX_2 с октаэдрическим окружением атомов металла. Внедренные атомы могут занимать лишь часть (в зависимости от их концентрации) эквивалентных позиций в ван-дер-ваальсовой щели. Слабая связь со слоями матрицы и наличие свободных эквивалентных позиций дает возможность ионам I группы мигрировать в пределах слоя при приложении электрического поля. Так, например в диселенидах гафния, интеркалированных атомами меди и серебра при изучении электропроводности в постоянном поле были впервые получены данные о наличии поляризационных явлений [9,15], а также было показано наличие смешанной электронно-ионной проводимости в этих соединениях [16], что позволяет их рассматривать в качестве возможного электродного материала

для электрохимических источников тока. В системе Ag_xHfS_2 обнаружена значительная частотная дисперсия действительной и мнимой составляющих диэлектрической проницаемости, свидетельствующая о существовании диэлектрической релаксации [17]. Исследования материалов с использованием переменного тока помогают наилучшим образом изучить свойства материалов, так как в таких экспериментах могут быть определены различные величины, носящие комплексный характер, в том числе электрический импеданс, диэлектрическая проницаемость, диэлектрический модуль и электроемкость. Однако взаимосвязь между процессами переноса заряда и динамикой накопления заряда при переменном возбуждении детально ранее не исследовалась. Настоящая работа посвящена совместному исследованию резистивных и диэлектрических характеристик соединений Cu_xHfSe_2 $(x = 0.1; 0.2)$ в условиях возбуждения переменным электрическим полем.

2. Эксперимент

Синтез данных материалов проводился методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах. Исходными материалами служили гафний иодидный (ГФИ-1), селен гранулированный особой чистоты (ОСЧ) и медь электролитическая особой чистоты (ОСЧ). Для синтеза готовых продуктов была использована двухступенчатая процедура, при которой первоначально синтезировался исходный диселенид гафния, а на второй — он смешивался с необходимым количеством меди. По нашему мнению, это позволяло исключить непосредственное взаимодействие свободного селена с каждым из металлов, возможного в случае одновременного синтеза образцов из исходных элементов. В особенности это касалось металлической меди, образующей бинарные соединения с селеном, такие как CuSe и Cu_2Se, которые могли бы существенно исказить транспортные характеристики исследуемых материалов. Первичные и последующие гомогенизационные отжиги после измельчения и прессования продуктов проводились при $T = 750^\circ C$ при продолжительности каждой операции не менее 100 часов. Рентгенографическая аттестация исходной матрицы $HfSe_2$ и интеркалированных образцов Cu_xHfSe_2 производилась на дифрактометре Bruker D8 Advance в CuK_α-излучении. Было подтверждено, что данная процедура и использованный температурно-временной режим обеспечивал формирование структуры исследуемых соединений, соответствующей $1T$-модификации как исходного $HfSe_2$, так и медьсодержащих материалов на его основе. Так на рис. 1 представлена дифрактограмма исходного диселенида гафния, обработанная методом полнопрофильного анализа, показывающая соответствие описания структуры $HfSe_2$ пространственной группе $P\bar{3}m1$ с параметрами $a = 3.742 \pm 0.004$ Å и $c = 6.154 \pm 0.007$ Å, значения которых соответствуют ранее полученным данным [13,14].

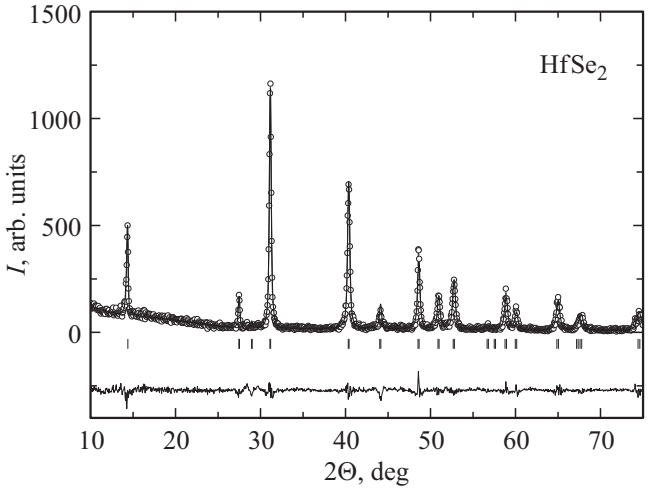


Рис. 1. Дифрактограмма исходного соединения $HfSe_2$. Точки — экспериментальные значения интенсивности, линия — расчет, внизу — разностная кривая между ними. Вертикальные штрихи под дифрактограммой соответствуют угловому положению брегговских рефлексов для структурного типа CdI_2 (SG: $P\bar{3}m1$).

Измерения проводились с использованием прессованных и дополнительно спеченных образцов одинаковой геометрической формы при нескольких температурах в диапазоне линейных частот (ν) от 10 до 5 MHz на универсальном анализаторе Solartron 1260A. Амплитуда возбуждающего сигнала при всех измерениях составляла 0.2 V. Для уменьшения контактного сопротивления на торцовые поверхности образцов наносилась проводящая паста, что обеспечивало их эквипотенциальность и одинаковость значений тока по сечению образцов. Анализ результатов проводился в рамках эквивалентной схемы с параллельно соединенными резистором (R) и конденсатором (C), которая часто используется в качестве первого приближения для диэлектрических материалов с заметной проводимостью [18,19]. Диэлектрические характеристики были рассчитаны из импедансных данных [20].

3. Результаты

В результате проведенных исследований были получены данные о величинах действительной и мнимой составляющих импеданса при разных частотах переменного тока и температуры. На рис. 2 для $Cu_{0.1}HfSe_2$ и $Cu_{0.2}HfSe_2$ демонстрируется один из вариантов представления таких данных на комплексной плоскости в виде зависимостей мнимой составляющей импеданса (Z'') от действительной составляющей (Z'), которые в случае принятой схемы замещения, могут представлять собой дуги правильных или искаженных окружностей. Как видно, для исследуемых соединений $CuHfSe_2$ мнимая составляющая импеданса проходит через максимум при

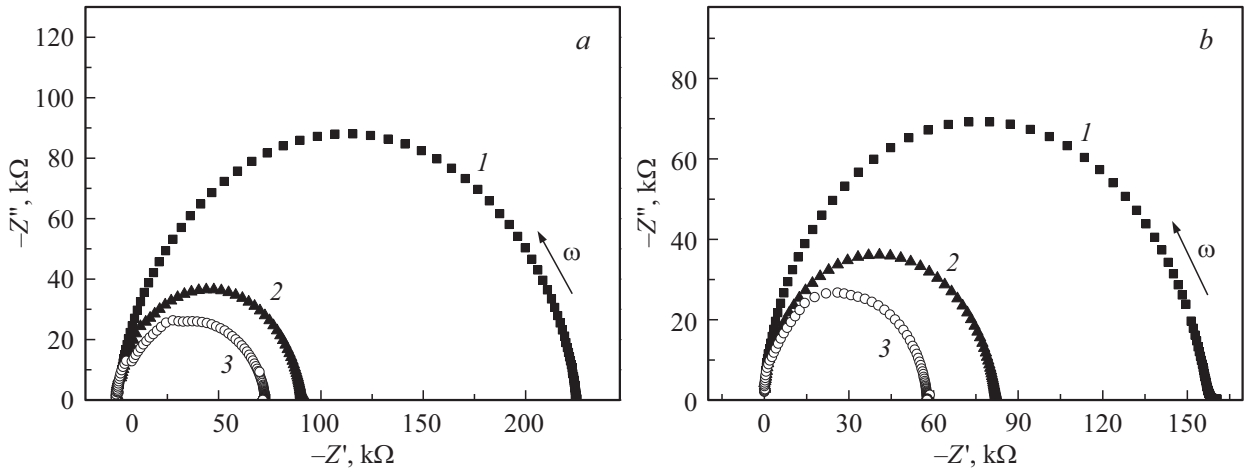


Рис. 2. Спектры комплексного импеданса $Cu_{0.1}HfSe_2$ (*a*) и $Cu_{0.2}HfSe_2$ (*b*) при разной температуре T, K: *1* — 275, *2* — 296 и *3* — 305.

определенных частотах переменного тока. Правые ветви спектров (при $\nu \to 0$) указывают на величины активного сопротивления цепи, которые, как видно, имеют меньшие значения для образца с большим содержанием меди. Повышение температуры приводит к смещению годографов влево по действительной оси, что обусловлено уменьшением активного сопротивления, характерного для активационного характера переноса заряда. Стремление левого края к началу координат свидетельствует об отсутствии каких-либо процессов при высоких частотах и о незначительности контактного сопротивления.

Можно также отметить, что центры каждой изображенной дуги расположены ниже действительной оси. Это означает, что происходящие процессы не описываются в полной мере моделью Дебая с одним фиксированным временем релаксации, а значения параметров цепи приобретают усредненные (эффективные) значения. Как это часто представляется в случае, когда в экспериментальных годографах фигурирует сжатая вдоль оси Z'' полуокружность, в экивалентную цепь вводится элемент постоянной фазы, что позволяет учесть зависимость емкости от частоты, причем значение емкости может быть ассоциировано с диэлектрическими свойствами вещества и с учетом геометрических размеров образца пересчитано в диэлектрическую проницаемость [19]. Так как в этом представлении частота переменного тока на графиках не присутствует в явном виде, то на рис. 3 показаны частотные зависимости мнимых составляющих комплексного импеданса (диаграммы Боде) для образцов разного состава. Значения циклической частоты $\omega = 2\pi\nu$, при которых мнимая часть импеданса принимает максимальное значение ($\omega_{\max}^{Z''}$), для образцов разного состава увеличиваются при повышении температуры (см. таблицу). Величина $\tau_Z = 1/\omega_{\max}^{Z''}$ представляет собой постоянную времени *RC*-цепи, характеризующую средние времена релаксации, как показатель динамического отклика на знакопеременное возбуждение в системе подвижных носителей заряда. Приведенные в таблице данные свидетельствуют об ускорении релаксационных процессов при переносе заряда в переменном поле как при возрастании содержания меди в образцах, так и при повышении температуры каждого из них.

Значения характерных частот $\omega_{\max}^{Z}$ и $\omega_{\max}^{M}$, и времен релаксации τ_Z и τ_M, при различных температурах для соединений Cu_xHfSe_2

Соединение	T, K	$\omega_{\max}^{Z}$, kHz	τ_Z, μs	$\omega_{\max}^{M}$, kHz	τ_M, μs
$Cu_{0.1}HfSe_2$	275	125	8	280.7	3.56
	296	441	2.26	886.7	1.12
	305	1248	0.8	3843	0.26
$Cu_{0.2}HfSe_2$	275	473	2.11	497.4	2.01
	296	992	1.0	1248	0.8
	305	1407	0.7	1524	0.65

Особенности и характеристики диэлектрического отклика обычно определяются по частотным зависимостям диэлектрической проницаемости, проявляющим характерный максимум. Однако как представлено на рис. 4, частотные зависимости действительной ε' и мнимой ε'' составляющх проницаемости для исследованных соединений характеризуются монотонным характером, показывая зависимость, обратно пропорциональную частоте, что, в частности, может быть связано с преобладанием потерь энергии на перенос заряда (проводимость). Это не позволяет использовать эти данные для количественного определения характеристик диэлектрической релаксации. В том случае, когда релаксационные пики на зависимости $\varepsilon''(\nu)$ не удается наблюдать, может быть использован метод комплексного диэлектрического модуля. Это позволяет выявить собственное диэлектрическое поведение исследуемых материалов, а также исследовать характеристики релаксационных процессов, скрытых электропроводностью

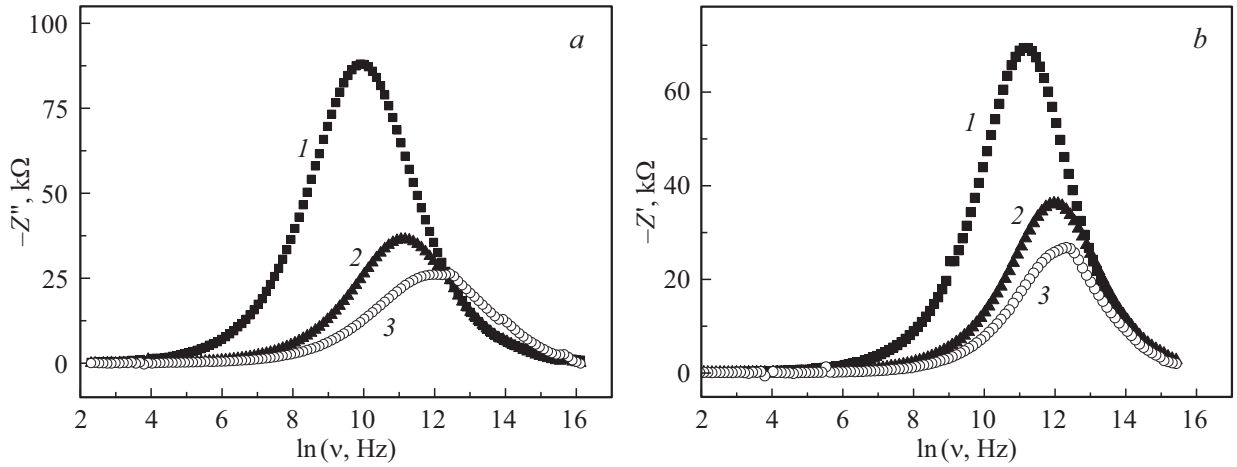


Рис. 3. Частотные зависимости мнимой составляющей комплексного импеданса $Cu_{0.1}HfSe_2$ (*a*) и $Cu_{0.2}HfSe_2$ (*b*) при разной температуре T, K: *1* — 275, *2* — 296 и *3* — 305.

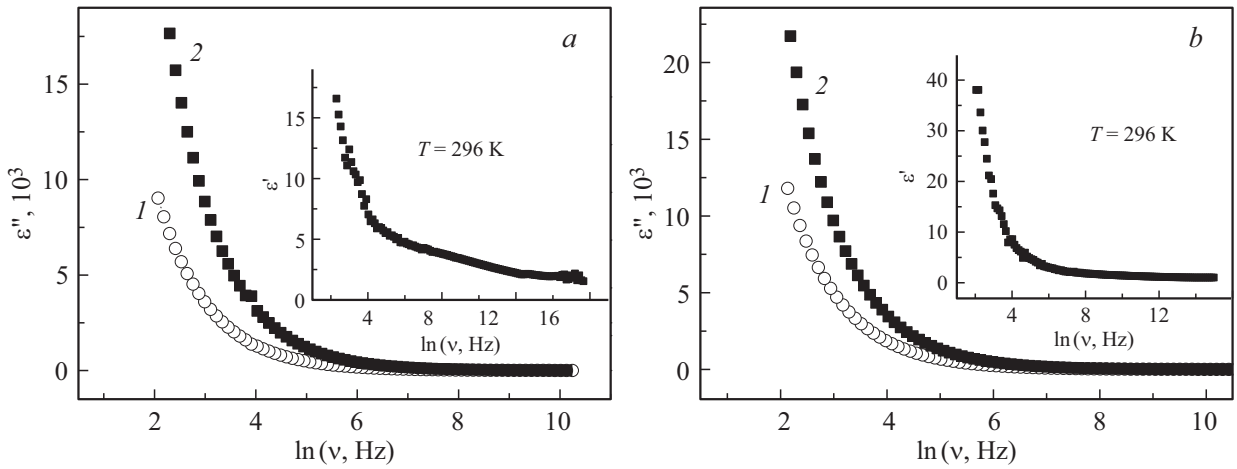


Рис. 4. Частотные зависимости действительной при $T = 296$ K (на вставках) и мнимой составляющей диэлектрической проницаемости соединений $Cu_{0.1}HfSe_2$ (*a*) и $Cu_{0.2}HfSe_2$ (*b*) при $T = 275$ K (*1*) и $T = 296$ K (*2*).

диэлектриков, так как на величины действительной и мнимой составляющей модуля в большей степени влияют объемные свойства кристаллитов. В этом случае мнимая часть диэлектрического модуля преобразует низкочастотный рост диэлектрической проницаемости в релаксационный пик, из положения которого можно определить время релаксации [21–23]. Комплексная величина диэлектрического модуля является обратной величиной комплексной диэлектрической проницаемости и представляет собой сумму действительной и мнимой частей $M^* = 1/\varepsilon^* = M' + iM''$, а каждая из составляющих определяется как $M' = \varepsilon'/(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)$, а $M'' = \varepsilon/(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)$ [20,21]. Результаты такого преобразования показаны на рис. 5 в виде спектров диэлектрического модуля на комплексной плоскости, представляющих собой дуги окружностей. Максимальные значения действительной части модуля в пределе $\nu \to \infty$ могут быть использованы для оценки величины высокочастотной диэлектрической проницаемости как $\varepsilon_\infty = 1/M'_{\max}$.

Зависимости M'' от частоты при различных температурах представлены на рис. 6, где их значения проходят через максимум при определенных частотах — $\omega^M_{\max}$. Как видно, при повышении температуры положение максимумов на этих кривых у обоих образцов смещается в область более высоких частот. Обратные значения частоты $\omega^M_{\max}$ позволяют оценить времена диэлектрической релаксации $-\tau_M$. Расчеты показывают, что времена релаксации τ_M уменьшаются при росте содержания меди в образцах, а также при увеличении температуры, как и значения τ_Z, определенные из резистивных характеристик, что обусловлено сокращением времени на изменение знака поляризации при смене полярности приложенного напряжения в первом случае и возрастанием концентрации и (или) подвижности носителей заряда при осуществлении проводимости во втором. Эти частоты и рассчитанные времена релаксации приведены в таблице.

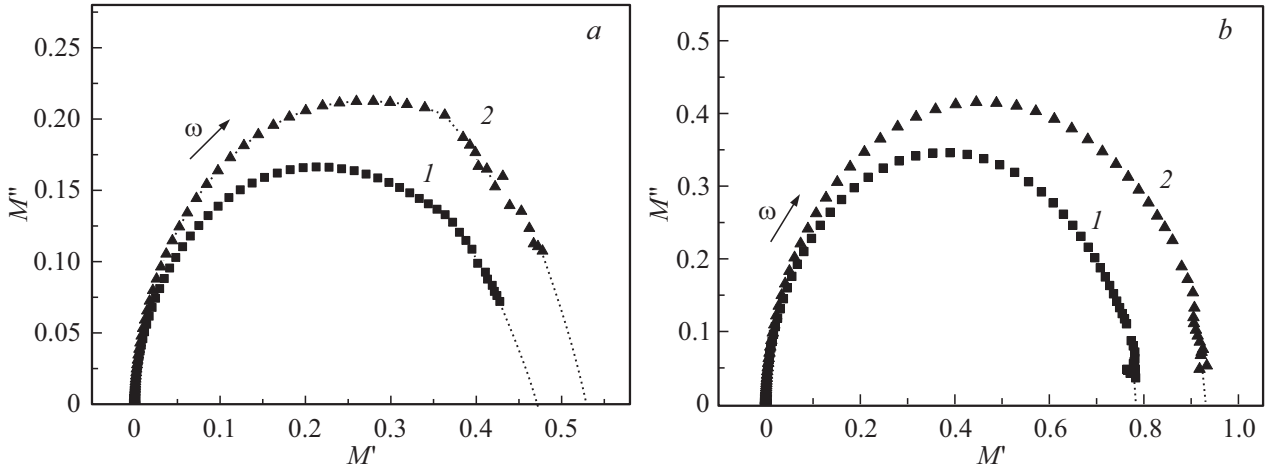


Рис. 5. Спектры комплексного диэлектрического модуля $Cu_{0.1}HfSe_2$ (*a*) и $Cu_{0.2}HfSe_2$ (*b*) при $T = 275$ K (*1*) и $T = 296$ K (*2*).

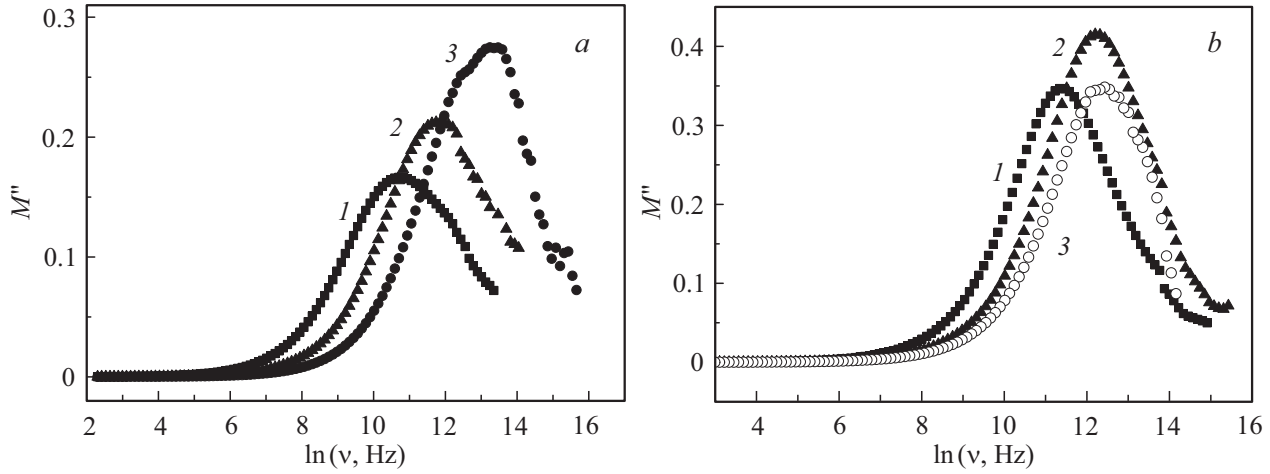


Рис. 6. Частотные зависимости мнимой составляющей диэлектрического модуля $Cu_{0.1}HfSe_2$ (*a*) и $Cu_{0.2}HfSe_2$ (*b*) разной температуре T, K: *1* — 275, *2* — 296 и *3* — 305.

Анализируя полученные результаты, следует обратить внимание на то, что времена релаксации τ_M оказываются меньшими по сравнению с τ_Z, что свидетельствует о том, что изменение знака поляризации происходит быстрее, чем отклик на переменное возбуждение в системе подвижных носителей заряда. Увеличение концентрации и (или) подвижности таких носителей должно приводить к выравниванию этих значений, как это видно при сравнении данных для $Cu_{0.1}HfSe_2$ и $Cu_{0.2}HfSe_2$.

4. Заключение

В работе впервые проведено сравнительное исследование влияния температуры на резистивные и диэлектрические характеристик интеркалированных образцов Cu_xHfSe с разным содержанием меди, проведенное с использованием методики импедансной спектроскопии. Были определены характерные частоты и времена релаксации в системе подвижных носителей заряда в зависимости от состава и температуры.

Анализ величин действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости подтвердил наличие в исследованных соединениях диэлектрической релаксации. Релаксационные процессы в системе подвижных диполей при переменном возбуждении оказались скрыты потерями на проводимость, приводящими к сильному росту диэлектрической проницаемости в области низких частот. В связи с этим диэлектрические данные были проанализированы в представлении диэлектрического модуля. Показано, что модульный формализм в данном случае является более информативным для количественного определения характеристик диэлектрической релаксации в этих материалах. Такое представление позволило определить времена релаксации, значения которых уменьшаются при увеличении содержания меди в образцах и при повышении температуры, так как рассеянная тепловая энергия способствует движению

образовавшихся диполей в переменном электрическом поле. При этом было показано, что времена релаксации, определенные в модульном представлении, оказываются меньшими, чем таковые для процессов переноса заряда, определенные из данных комплексного импеданса. Сравнительный анализ этих величин показывает, что увеличение проводимости в образце с большим содержанием меди приводит к уменьшению различий в значениях времен релаксации для разных подсистем.

Благодарности

Выражаем благодарность кандидату физико-математических наук 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 (госзадание № FEUZ-2023-0017).

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] K.E. Aretouli, P. Tsipas, D. Tsoutsou, J. Marquez-Velasco, E. Xenogiannopoulou, S.A. Giamini, E. Vassalou, N. Kelaidis, A. Dimoulas. Appl. Phys. Lett. **106**, 143105 (2015). DOI: 10.1063/1.4917422

[2] W. Choi, N. Choudhary, J. Park, G.H. Han, Y.H. Lii, D. Akinwande. Mater. Today **20**, *3*, 116 (2017). DOI: 10.1016/j.mattod.2016.10.002.

[3] Y. Zhang, Y. Yao, M.G. Sendeku, L. Yin, X. Zhan, F. Wang, J. He. Adv. Mater. **31**, *41*, 1901694 (2019). https://doi.org/10.1002/adma.201901694.

[4] N.V. Baranov, K. Inoue, V.I. Maksimov, A.S. Ovchinnikov, V.G. Pleschov, A. Podlesnyak, A.N. Titov, N.V. Toporova. J. Phys.: Condens. Matter. **16**, 9243 (2004).

[5] Y. Tazuke, T. Miyashita, H. Nakano, R. Sasaki. Phys. State Solidi C **3**, 2787 (2006).

[6] Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов, В.Г. Плещев, Н.В. Мушников, В.И. Максимов. ФТТ **53**, *2*, 269 (2011).

[7] A.H. Reshak. J. Phys. Chem. A **113**, 1635 (2009). DOI: 10102/jp810242w]

[8] Y. Tazuke, K. Kuwazawa, Y. Onishi, T. Hashimoto. J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 2534 (1991). https://doi.org/10.1143/JPSJ.60.2534

[9] А.А. Титов, А.И. Меренцов, А.Е. Карькин, А.Н. Титов, В.В. Федоренко. ФТТ **51**, *2*, 217 (2009).

[10] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. ФТТ **55**, *1*, 14 (2013).

[11] В.Г. Плещев, Н.В. Баранов, Д.А. Шишкин, А.В. Королев, А.Д. Горлов. ФТТ **53**, *10*, 1950 (2011).

[12] Xu Zhao, C. Yang, T. Wang, Xu Ma, Sh. Wei, C. Xia. RSC Adv. **7**, 52747 (2017). DOI: 10.1039/c7ra11040e

[13] D.L. Greenaway, R. Nitsche. J. Phys. Chem. Solids **26**, 1445 (1965).

[14] Hong Jiang. J. Chem. Phys. **134**, *20*, 204705 (2011). DOI: 10.1063/1.3594205.

[15] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. ФТТ **54**, *4*, 673 (2012).

[16] В.Г. Плещев. ФТТ **64**, *10*, 1447 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53088.317

[17] В.Г. Плещев. ФТТ **65**, *2*, 232 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54295.520

[18] H.M. Rietveld. J. Appl. Cryst. **2**, part *2*, 65 (1969). DOI: 10.1107/S0021889869006558.

[19] E. Barsoukov, J.R. Macdonald. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. John Wiley & Sons Inc. (2005), 595 p.

[20] Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук. Основы импедансной спектроскопии композитов. Минск. Изд. БГУ (2005), 150 с.

[21] А.М. Солодуха, З.А. Либерман. Вестник Воронежского госуниверситета. Серия Физика, Математика *2*, 67 (2003).

[22] M.M. Costa, G.F.M. Pires, Jr., A.J. Terezo, M.P.F. Graca, S.B. Sombra. J. Appl. Phys. **110**, 034107 (2011). DOI: 10.1063/1.3615935

[23] G.M. Tsangaris, G.C. Psarras, G.M. Tsangaris. J. Mater. Sci. **33**, 2027 (1998). DOI: 10.1023/a:1004398514901

Редактор А.Н. Смирнов