

03

Механизм переноса заряда в интеркалированных соединениях Cu_xHfSe_2

© В.Г. Плещев¹, Н.В. Баранов^{1,2}, Н.В. Мельникова¹, Н.В. Селезнева¹

¹ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: Valery.Pleschov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 11 января 2012 г.)

Впервые на интеркалированных образцах Cu_xHfSe_2 ($0 \leq x \leq 0.18$) наряду с измерениями электросопротивления на постоянном токе проведены измерения на переменном токе с использованием методики импедансной спектроскопии. Полученные результаты указывают, что перенос заряда в соединениях Cu_xHfSe_2 происходит по прыжковому механизму. Обнаружено, что увеличение содержания меди в образцах приводит к ускорению релаксационных процессов. Проводимость на переменном токе испытывает частотную дисперсию, которая описывается универсальным динамическим откликом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-02-00778-а).

1. Введение

Диселенид гафния относится к большому классу дихалькогенидов переходных (T) элементов IV и V групп Периодической таблицы TX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), обладающих слоистой кристаллической структурой типа CdI_2 и проявляющих разнообразие физических свойств. Среди дихалькогенидов TX_2 имеются соединения с различным типом проводимости, в них наблюдаются состояния с волной зарядовой плотности и переходы в сверхпроводящее состояние, а также переходы типа металл–изолятор. Наличие слабой ван-дер-ваальсовой связи между $X-T-X$ трехслойными блоками позволяет внедрять в межслоевое пространство атомы других элементов. Структура и физические свойства интеркалированных соединений $M_x\text{TX}_2$ после внедрения (интеркаляции) атомов M могут значительно отличаться от исходных соединений. Эти различия зависят как от сорта внедряемых атомов, так и от типа соединения-матрицы. [1]. Большая часть исследований данного класса соединений проведена на интеркалированных дихалькогенидах титана. В отличие от соединения TiSe_2 , которое из-за очень маленького перекрытия валентной зоны и зоны проводимости ($\sim 5 \text{ meV}$) [2] относят к полуметаллам, в электронном спектре соединения HfSe_2 существует непрямая энергетическая щель $1.13\text{--}1.33 \text{ eV}$ [3,4]. Различия в электронной структуре этих двух соединений приводят к тому, что состояние с волной зарядовой плотности в диселениде гафния не наблюдается, а проводимость HfSe_2 носит полупроводниковый характер. Как было показано при исследовании квазибинарной системы $\text{Ti}_{1-x}\text{HfSe}_2$, при увеличении содержания гафния электросопротивление резко возрастает, а температура фазового перехода снижается [5].

Физические свойства диселенида гафния, интеркалированного переходными металлами, практически не изучены. При исследовании интеркалированных диселенидов титана $M_x\text{TiSe}_2$ было установлено, что внедрение атомов $3d$ -металлов до $x = 0.25$ приводит в большинстве случаев (за исключением Mn и Cu) к уменьшению среднего межслоевого расстояния в отличие от соединений на основе дисульфида титана, в которых интеркаляция $3d$ -атомов разного сорта сопровождается расширением решетки не только в плоскости слоев, но и в перпендикулярном направлении. Такое различие объясняется увеличением степени ковалентности связей, образуемых внедренными атомами с решеткой, при увеличении атомного номера халькогена в ряду соединений $M_x\text{TiX}_2$ [6–8]. При интеркаляции в структуру соединений $M_x\text{TiS}_2$ и $M_x\text{TiSe}_2$ атомов $3d$ -металлов разного сорта наблюдается корреляция между относительным изменением среднего межслоевого расстояния и ионным радиусом внедряемых атомов [7]. Однако в отличие от интеркаляции атомов с незаполненной $3d$ -электронной оболочкой внедрение атомов меди в структуру соединений TiX_2 приводит к увеличению межатомных расстояний во всех направлениях [9,10]. Подобные данные были получены нами в предыдущей работе для системы Cu-HfSe_2 [11].

Такое различие в поведении соединений $M_x\text{TiX}_2$ при интеркаляции меди может быть обусловлено тем, что связи, формируемые интеркалированными ионами меди с решеткой матрицы, носят преимущественно ионный характер. На основании результатов расчета распределения электронной плотности в дисульфиде титана, интеркалированном медью [12], был сделан вывод, что ионы меди не образуют ковалентных связей со слоями TiX_2 и вследствие этого могут обладать значительной подвижностью. В связи с этим представляет большой

интерес проведение детальных исследований явлений переноса заряда в медьсодержащих интеркалированных соединениях.

Настоящая работа посвящена исследованию электрических свойств диселенида гафния, интеркалированного медью, как на постоянном, так и на переменном токе с использованием методики импедансной спектроскопии.

2. Эксперимент

Синтез исходного диселенида гафния и интеркалированных образцов Cu_xHfSe_2 ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.18$) производился методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах с последующей многостадийной гомогенизацией, который ранее применялся для получения интеркалированных соединений [7,8,11]. Аттестация образцов с помощью рентгенографического анализа, проведенная на дифрактометре Bruker D8 Advance в $\text{CuK}\alpha$ -излучении, показала их однофазность. Анализ дифрактограмм показал, что внедрение меди до $x = 0.18$ не привело к появлению сверхструктурных рефлексов и изменению типа кристаллической структуры по сравнению с исходным соединением HfSe_2 . Это свидетельствует об отсутствии упорядочения атомов меди и вакансий в слоях между трехслойными блоками Se–Hf–Se.

Для измерений электросопротивления были приготовлены прессованные и дополнительно спеченные образцы цилиндрической формы диаметром 4.2 mm и длиной 10 mm. Измерения на постоянном токе проводились в интервале температур 80–300 K, а на переменном токе — при комнатной температуре в диапазоне частот $\nu = 100 \text{ Hz} - 200 \text{ kHz}$ на измерителе импеданса LCR-2000. Вследствие того что интеркалированные образцы обладали высокими значениями электросопротивления, измерения проводились двухзондовым методом. Для уменьшения контактного сопротивления на торцевые поверхности образцов наносилась проводящая паста, нейтральная по отношению к элементам, входящим в состав образцов, что обеспечивало также эквипотенциальность поверхностей и постоянство значений тока по сечению образцов.

3. Результаты

Температурные зависимости удельного электросопротивления на постоянном токе ρ_{dc} для интеркалированных образцов Cu_xHfSe_2 представлены на рис. 1. Как было показано нами в работе [11], при внедрении меди электросопротивление образцов, сохраняя активационный характер температурной зависимости, не уменьшается по сравнению с исходным диселенидом гафния, как этого следовало бы ожидать, а возрастает, свидетельствуя об усилении диэлектрических свойств интеркалированных образцов по сравнению с HfSe_2 . Резкое увеличение сопротивления в интеркалированных образцах, возможно, связано с локализацией носителей

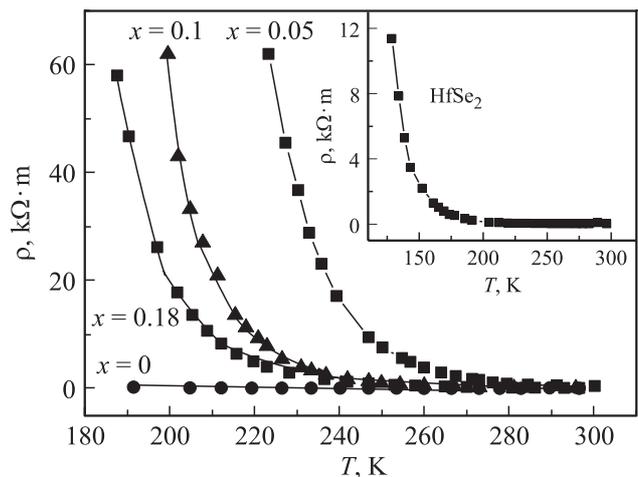


Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления ρ для различных образцов Cu_xHfSe_2 . На вставке показана зависимость $\rho(T)$ для HfSe_2 .

заряда, что в большей степени проявляется для состава с $x = 0.05$, при котором можно считать распределение меди в решетке диселенида гафния в наибольшей степени неупорядоченным. В этом случае потенциал кристаллической решетки испытывает случайные возмущения, что приводит к прыжковому характеру переноса заряда. Локализация электронов проводимости при интеркаляции 3d-металлами отмечалась также для дихалькогенидов титана и тантала, причем степень такой локализации возрастала при увеличении порядкового номера интеркаланта, что отчетливо проявлялось в соответствующем увеличении электросопротивления [13,14]. Энергии активации проводимости, определенные из зависимостей на рис. 1, уменьшаются с возрастанием содержания меди [11], а резкое возрастание электросопротивления образцов Cu_xHfSe_2 при понижении температуры может отражать уменьшение вероятности прыжков носителей заряда, носящих активационный характер. Дополнительным аргументом в пользу прыжкового механизма является тот факт, что ионы меди в образцах могут находиться в различных валентных состояниях (Cu^+ и Cu^{2+}) [15]. Концепция прыжковой проводимости находит подтверждение при дальнейшем анализе результатов, полученных на постоянном токе, который показал, что температурные зависимости, представленные на рис. 2 в координатах $\ln \rho - T^{-1/4}$, удовлетворительно согласуются с моделью проводимости с переменной длиной прыжка [16].

С целью получения дополнительной информации об особенностях переноса заряда в исследованных соединениях впервые для интеркалированных материалов данного типа нами были выполнены исследования с использованием методики импедансной спектроскопии. Импедансная спектроскопия дает возможность получить информацию об электрических свойствах поликристаллических объектов в соответствии с их микрострукту-

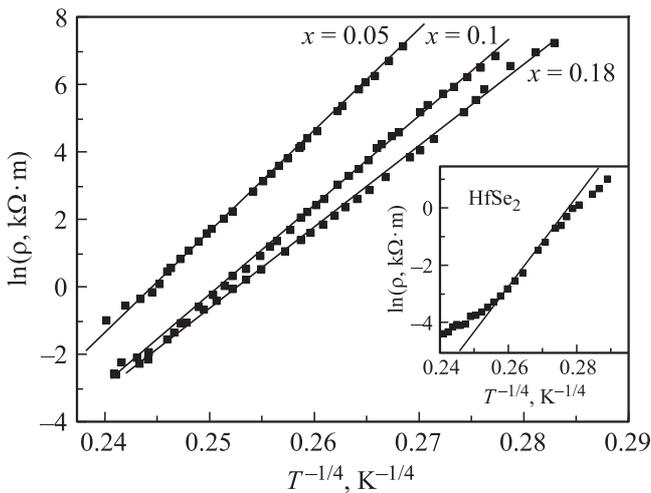


Рис. 2. Зависимости $\ln \rho$ от $T^{-1/4}$ для интеркалированных образцов Cu_xHfSe_2 . На вставке показана та же зависимость для $HfSe_2$.

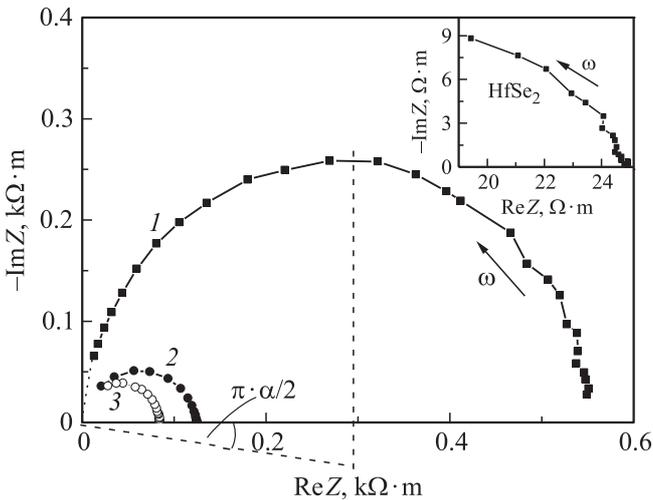


Рис. 3. Годографы импеданса для образцов Cu_xHfSe_2 (x : 1 — 0.05, 2 — 0.1, 3 — 0.18). На вставке показан годограф импеданса для $HfSe_2$.

рой и фазовым составом при различных частотах, что является важным при использовании таких материалов в качестве элементов электрических цепей. Кроме того, эта методика может дать важные сведения о механизме переноса заряда [17,18].

Полученные нами спектры импеданса на комплексной плоскости для медьсодержащих образцов представлены на рис. 3 в виде зависимости мнимой части импеданса ($-\text{Im}Z$) от действительной ($\text{Re}Z$). Видно, что эти зависимости представляют собой дуги полуокружностей, радиус которых уменьшается по мере возрастания содержания меди в образцах. Подобный вид зависимостей, согласно литературным данным [17–19], анализируется в приближении эквивалентной схемы, состоящей из параллельно соединенных между собой активного сопро-

тивления и емкости. Пересечение правой части кривых с осью абсцисс (при $\omega \rightarrow 0$) определяет действительную часть импеданса и соответствует сопротивлению образцов, полученному на постоянном токе. Стремление спектров к нулевому значению на оси абсцисс при высоких частотах свидетельствует о незначительности контактного сопротивления.

В терминах импедансного формализма для поликристаллических материалов на комплексной плоскости должны присутствовать в более или менее явном виде две полуокружности, соответствующие объемной и зернограничной составляющим. Невозможность выделить спектры, характерные для каждого из вкладов, является следствием близости их характеристик и свидетельствует о высокой однородности использованных образцов и незначительном влиянии границ зерен на проводимость. Тем не менее полученные кривые не являются идеальными полуокружностями. Отклонение от идеальности проявляется в некоторой асимметрии представленных кривых, которая более отчетливо видна для образца с $x = 0.05$, а также в смещении центра кривых ниже оси абсцисс. Эти особенности свидетельствуют об отклонении протекающих в образцах релаксационных процессов от дебаевской модели и наличии нескольких дискретных параметров эквивалентной схемы либо о непрерывном распределении этих параметров около некоторого среднего значения. Ширина области распределения параметров эквивалентной цепи может быть определена по углу $\pi \cdot \alpha/2$ между осью $\text{Re}Z$ и радиусом окружности, как это показано на рис. 3 для $Cu_{0.05}HfSe_2$, и выражена величиной α . Значение α характеризует степень отклонения от дебаевской модели релаксации [18,19] (при $\alpha = 0$ дисперсия импеданса соответствует дебаевской модели с фиксированными параметрами R и C и одним временем релаксации). Значения α для всех образцов лежат в интервале 0.05–0.1, что свидетельствует о небольшой области распределения параметров и времен релаксации. Вследствие ограниченности частотного диапазона нам не удалось получить полный импедансный спектр для исходной матрицы $HfSe_2$, однако для всех интеркалированных образцов положение максимума на комплексной плоскости лежит в доступной области частот, хотя и сдвигается в область больших значений при возрастании содержания меди в образцах. Эти частоты, при которых мнимая часть импеданса принимает максимальное значение (ω_m), составляют 125, 470 и 780 kHz для образцов с $x = 0.05, 0.1$ и 0.18 соответственно. Эти частоты должны отвечать условию $C_{\text{eff}}R_{\text{eff}}\omega_m = 1$, где C_{eff} и R_{eff} — усредненные параметры эквивалентной схемы. Это условие позволяет определить и средние времена релаксации как $\tau = 1/\omega_m$; они составляют $8 \cdot 10^{-6}$, $2.2 \cdot 10^{-6}$ и $1.3 \cdot 10^{-6}$ s для образцов с $x = 0.05, 0.1$ и 0.18 соответственно и свидетельствуют об ускорении релаксационных процессов при возрастании содержания меди в образцах.

Дополнительную информацию об особенностях переноса заряда в исследуемых соединениях можно получить

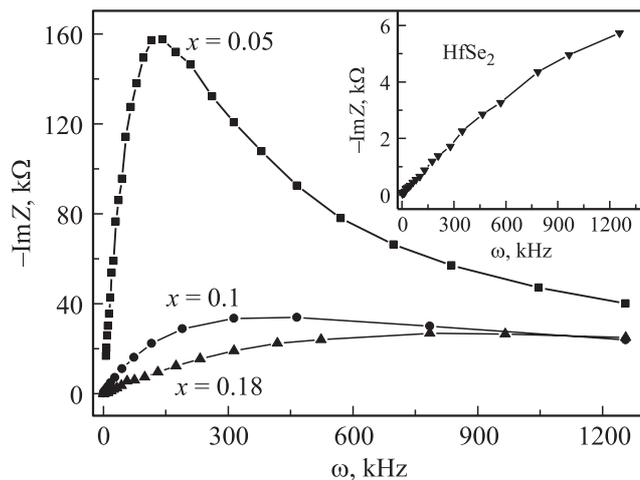


Рис. 4. Частотные зависимости мнимой части импеданса для интеркалированных образцов Cu_xHfSe_2 . На вставке показана частотная зависимость мнимой части импеданса для HfSe_2 .

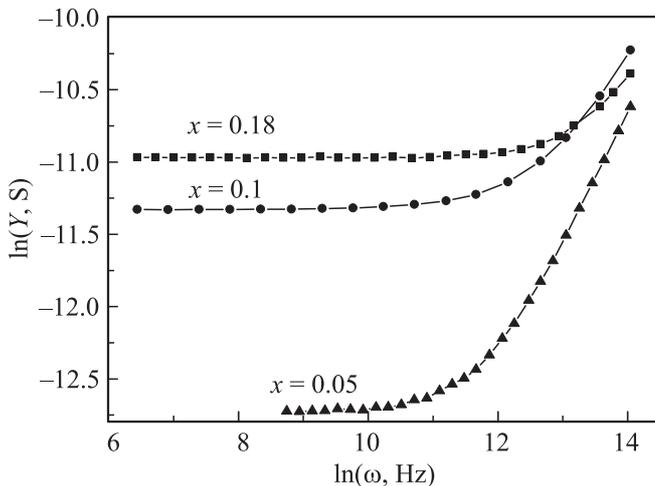


Рис. 5. Частотные зависимости комплексной проводимости интеркалированных образцов Cu_xHfSe_2 .

из частотных зависимостей мнимой части импеданса, также отражающих релаксационные процессы в материале. На рис. 4 представлены такие зависимости для трех образцов Cu_xHfSe_2 . Все они характеризуются более или менее выраженным максимумом, отражающим наиболее вероятные релаксационные процессы. Видно, что эти максимумы смещаются в область более высоких частот и становятся менее резкими при увеличении содержания меди в образцах. Размытие максимумов может означать расширение области распределения параметров и соответственно времен релаксации.

Изучение поведения проводимости при изменении частоты электрического поля позволяет связать наблюдаемые макроскопические изменения с микроскопическим характером движения носителей заряда. Частотные зависимости комплексной проводимости Y в логарифмическом масштабе представлены на рис. 5. Для всех

образцов на этих зависимостях можно выделить две области. Первая область представляет собой частотно-независимое плато, где проводимость практически равна значениям, полученным на постоянном токе. После достижения некоторой частоты проводимость начинает возрастать (область частотной дисперсии). Наблюдаемые частотные зависимости ас-проводимости в целом могут быть описаны выражением $\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A\omega^s$. Такое выражение характерно для большого числа материалов (керамик, стекло, ионных проводников), где перенос носителей заряда осуществляется по прыжковому механизму, и известно как универсальный динамический отклик [20–24]. Частота, при которой происходит изменение наклона этих зависимостей, в литературе называется прыжковой частотой. Эта частота увеличивается с ростом содержания меди от $\omega = 150$ kHz для $\text{Cu}_{0.05}\text{HfSe}_2$ до $\omega = 500$ kHz для $\text{Cu}_{0.18}\text{HfSe}_2$.

Согласно теоретическим представлениям [16], в случае прыжковой проводимости показатель степени s должен быть меньше единицы. Значения s , определенные путем аппроксимации полученных зависимостей в высокочастотной области, составляют 0.86, 0.55 и 0.41 для образцов с $x = 0.05$, 0.1 и 0.18 соответственно. Природа частотной зависимости проводимости, как указывается в литературе [19], может быть обусловлена релаксацией ионной атмосферы после смещения ионов в новые положения. Величина s связана с характеристиками фононного спектра (ν_{ph}) и может быть выражена как $s = 1 - 4 / [\ln(\nu_{ph}/\omega)]$ [16]. Действительно, если в качестве частоты принять значения прыжковой частоты для разных образцов при неизменной величине ν_{ph} , то расчеты показывают уменьшение s . Однако для того чтобы получить не только качественное, но и количественное согласие расчетных и экспериментальных данных, следует предположить, что одновременно с ростом прыжковой частоты должно происходить уменьшение величины ν_{ph} . Справедливость такого предположения подтверждается обсуждавшимися ранее особенностями изменения структурных параметров медьсодержащих соединений [9–11] и имеющимися данными о слабой связи ионов меди со слоями матрицы в подобных соединениях [12], что должно приводить к смягчению фононного спектра.

4. Заключение

При исследовании электрических свойств интеркалированных медью образцов Cu_xHfSe_2 обнаружено резкое возрастание электрического сопротивления по сравнению с исходным диселенидом гафния. Причиной такого поведения может являться локализация носителей заряда на примесных центрах и осуществление переноса заряда в этом случае по прыжковому механизму. Удовлетворительное описание температурных зависимостей электросопротивления на постоянном токе соотношением $\rho = \rho_0 \exp(BT^{-1/4})$ указывает на то, что в интеркалированных медью образцах, по-видимому, имеет

место механизм проводимости с переменной длиной прыжка. Результаты, полученные методом импедансной спектроскопии, также подтверждают предположение о прыжковом механизме переноса заряда в интеркалированных соединениях Cu_xHfSe_2 . При этом показано, что релаксационные процессы ускоряются при возрастании содержания меди в образцах. Частотная дисперсия проводимости исследованных интеркалированных материалов может быть описана универсальным динамическим откликом. Наличие такой дисперсии, обусловленное релаксацией ионной атмосферы, и изменение ее характеристик в соответствии с изменением концентрации меди позволяют предполагать значительную подвижность ионов меди в исследуемых соединениях. Возможно, этим обусловлены ранее обнаруженные нами зависимости резистивных характеристик образцов Cu_xHfSe_2 от времени [11]. В этом случае времена релаксации, определенные по импедансным измерениям, могут соответствовать средним временам „оседлой жизни“ иона. Окончательный вывод о высокой подвижности ионов меди в этих соединениях может быть сделан на основании непосредственных измерений ионной проводимости с использованием электрохимических методов.

- [17] Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук. Основы импедансной спектроскопии композитов. Изд-во БГУ, Минск (2005). 150 с.
- [18] Ю.М. Поплавко, Л.П. Переверзева, И.П. Раевский. Физика активных диэлектриков. Изд-во ЮФУ, Ростов н/Д (2009). 480 с.
- [19] Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications / Eds E. Barsoukov, J.R. Macdonald. John Wiley & Sons Inc., N.J. (2005), 595 p.
- [20] P. Lunkenheimer, A. Loidl. Phys. Rev. Lett. **91**, 207 601 (2003).
- [21] A.S. Nowick, A.V. Vaysleyb, I. Kuskovsky. Phys. Rev. B **58**, 8398 (1998).
- [22] S. Kallel, A. Nasri, N. Kallel, H. Rahmouni, O. Peña, K. Khirouni, M. Oumezzine. Physica B **406**, 2172 (2011).
- [23] А.И. Аргамкин, А.А. Добровольский, А.А. Винокуров, В.П. Зломанов, С.Ю. Гаврилкин, О.М. Иваненко, К.В. Мицен, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. ФТП **44**, 1591 (2010).
- [24] W. Li, R.W. Schwartz. Appl. Phys. Lett. **89**, 242 906 (2006).

Список литературы

- [1] M. Inoue, H.P. Hughes, A.D. Yoffe. Adv. Phys. **38**, 565 (1989).
- [2] Th. Pillo, J. Hayoz, H. Berger, F. Lévy, L. Schlapbach, P. Aebi. Phys. Rev. B **61**, 16 213 (2000).
- [3] D.L. Greenaway, R. Nitsche. J. Phys. Chem. Solids **26**, 9, 1445 (1965).
- [4] C. Gaiser, T. Zandt, A. Krapf, R. Serverin, C. Janowitz, R. Manzke. Phys. Rev. B **69**, 075 205 (2004).
- [5] I. Taguchi. J. Phys. C **14**, 3221 (1981).
- [6] 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).
- [7] Н.В. Селезнева, Автореф. канд. дис. Уральский федеральный университет, Екатеринбург (2011). 18 с.
- [8] N.V. Baranov, K. Inoue, V.I. Maksimov, A.S. Ovchinnikov, V.G. Pleschov, A. Podlesnyak, A.N. Titov, N.V. Toporova. J. Phys.: Cond. Matter **16**, 9243 (2004).
- [9] Y. Tazuke, K. Kuwazawa, Y. Onishi, T. Hashimoto. J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 2534 (1991).
- [10] А.А. Титов, А.И. Меренцов, А.Е. Карькин, А.Н. Титов, В.В. Федоренко. ФТТ, **51**, 217 (2009).
- [11] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. ФТТ, **54**, 673 (2012).
- [12] А.Н. Reshak. J. Phys. Chem. A **113**, 1635 (2009).
- [13] M. Sasaki, A. Ohnishi, T. Kikuchi, M. Kitaura, K. Shimada, H.-J. Kim. J. Low Temp. Phys. **161**, 375 (2010).
- [14] F.J. Di Salvo, J.A. Wilson, J.V. Warszczak. Phys. Rev. Lett. **36**, 885 (1976).
- [15] В.Г. Плещев, Н.В. Баранов. Д.А. Шишкин, А.В. Королев, А.Д. Горлов. ФТТ, **53**, 1950 (2011).
- [16] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982). Т. 1. 368 с.