

03,12

Релаксационные процессы в переменном электрическом поле и механизмы потерь энергии в диселениде гафния, совместно интеркалированном атомами меди и серебра

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

¹ Институт естественных наук Уральского федерального университета им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 24 февраля 2016 г.)

Впервые были синтезированы образцы на основе диселенида гафния при его интеркаливании атомами двух сортов $\text{Cu}_x\text{Ag}_y\text{HfSe}_2$ при $(x+y) \leq 0.2$. Методом импедансной спектроскопии получены частотные зависимости компонент полного комплексного сопротивления в области частот от 1 Hz до 10 MHz и проанализированы особенности релаксационных процессов в зависимости от состава образцов. Показано, что на характерные времена таких процессов оказывает влияние не только общая концентрация интеркалированных атомов, но и соотношение между ними. При увеличении общего содержания меди и серебра начало частотной дисперсии комплексной проводимости смещается в область более высоких частот. Относительные вклады потерь на проводимость и релаксационную поляризацию также изменяются в зависимости от элементного и общего содержания интеркалированных атомов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (проект № 1362) и РФФИ (проект № 16-02-00480-а).

1. Введение

Дихалькогениды переходных металлов 4 и 5 групп Периодической таблицы, характеризующиеся слоистой атомной структурой, и материалы на их основе широко исследуются в последнее время и находят самые различные применения [1,2]. В зависимости от природы переходного металла (M) и халькогена (X) соединения MX_2 обнаруживают различные электрические свойства от металлических до полупроводниковых [3,4]. Благодаря этому многие из них могут использоваться как функциональные элементы в электрических устройствах. Так, например, материалы на основе дихалькогенидов титана, молибдена находят свое применение в качестве катодных материалов в электрохимических ячейках с литиевым анодом [5,6]. Исследования кинетических свойств соединений, таких как Ag_xTiX_2 и Ag_xZrX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$), показали наличие достаточно высокой подвижности ионов серебра в таких соединениях [7–9].

При исследовании электрических свойств дисульфида гафния, который является химическим и структурным аналогом дисульфида титана, было обнаружено, что в зависимости от электрической предыстории (при возрастании или уменьшении напряженности электрического поля) этот материал характеризовался различными значениями электросопротивления и даже проявлял отрицательную вольт-амперную характеристику [10]. На поликристаллических образцах диселенида гафния, интеркалированного атомами меди, были проведены исследования их электрических характеристик в постоянных и

переменных электрических полях [11,12]. Были получены данные, свидетельствующие об изменении резистивного состояния образцов Cu_xHfSe_2 от времени при протекании постоянного электрического тока. Показано, что такой процесс электроформирования носит обратимый характер, так как при выключении электрического тока происходит возвращение резистивных характеристик образцов к исходному состоянию. Было обнаружено также, что время установления стационарного состояния уменьшается при увеличении содержания меди в образцах.

В сульфидных соединениях гафния с серебром, таких как Ag_2HfS_3 и Ag_4HfS_8 , имеющих слоистую атомную структуру, при комнатной температуре была обнаружена достаточно высокая ионная проводимость, где число переноса ионов серебра было близко к единице [13,14]. Самосогласованный процесс миграции ионов серебра и электронов наблюдался в Ag_xHfSe_2 , что приводило к установлению и распаду поляризации при приложении электрического поля и после его выключения [15]. Установленный в работе характер зависимостей разности потенциалов между различными сечениями образцов от времени при различных комбинациях токовых электродов и измерительных зондов качественно соответствовал распределению потенциалов в смешанных электронно-ионных проводниках [16]. Эти данные показывают, что интеркалированные соединения Ag_xHfSe_2 обладают достаточно высокой подвижностью ионов серебра и могут рассматриваться как материалы со смешанной электронно-ионной проводимостью, что является суще-

Значения частот (f_{\max}), соответствующих максимуму ($-\text{Im}Z$), времена релаксации (τ), частоты, соответствующие началу частотной дисперсии (f_{jump}), значения показателя степени n и проводимости Y_0 для образцов $\text{Cu}_x\text{Ag}_y\text{HfSe}_2$ различного состава

x	y	f_{\max} , kHz	$\tau = 1/(2\pi f_{\max})$, μs	f_{jump} , kHz	n	$Y_0 \cdot 10^{-5}$, S
0.05	0	20	7	23.8	0.86	0.296
0.025	0.025	56.2	2.85	77.65	0.83	4.45
0.05	0.025	250	0.64	288	0.9	28.5
0.025	0.05	398	0.4	334	0.76	26.2
0.05	0.05	396	0.4	447	0.86	29.5
0.1	0.1	1998	0.08	2170	1.2	85
0.1	0	75	2.1	28	0.55	1.2
0	0.1	98	1.6	48	0.58	2.75

ственным, например, для разработки электродных материалов. Впервые примененный для исследований образцов Ag_xHfSe_2 метод ЭДС электрохимических ячеек [17] подтвердил выводы о подвижности ионов серебра в этих соединениях, сделанные ранее на основе наблюдения поляризационных явлений [15].

Результаты, полученные при исследовании импедансных характеристик образцов Ag_xHfSe_2 и Cu_xHfSe_2 в широкой области частот, показали, что в том и другом случае релаксационные процессы, характеризующие перенос заряда, ускоряются при возрастании содержания меди или серебра в образцах [12,17]. Однако времена релаксации в образцах, интеркалированных серебром, оказываются значительно меньшими по сравнению с образцами, интеркалированными медью, что подтверждает более высокую подвижность атомов (ионов) серебра в этих соединениях.

Имеющиеся литературные данные показывают, что дальнейшие исследования халькогенидных соединений переходных металлов, содержащих в своем составе элементы первой группы, представляют несомненный интерес. С целью развития ранее выполненных исследований настоящая работа посвящена исследованию кинетических характеристик диселенида гафния при его совместном (смешанном) интеркаливании атомами меди и серебра в различных соотношениях с использованием метода импедансной спектроскопии.

2. Эксперимент

Образцы со смешанным интеркаливацией $\text{Cu}_x\text{Ag}_y\text{HfSe}_2$ ($x = 0.025, 0.05, 0.1$; $y = 0.025, 0.05, 0.1$) с различным соотношением меди и серебра были приготовлены из ранее синтезированных и аттестованных серий материалов Cu_xHfSe_2 и Ag_yHfSe_2 [12,15]. Молярные доли определялись по навескам исходных материалов при использовании известных соотношений между массовыми и молярными количествами. Подготовленные смеси прессовались при одинаковом контролируемом давлении и подвергались неоднократным отжигам для их гомогенизации. Полученные таким образом препараты представляли собой твердые растворы в

квазидвумерной системе на основе диселенида гафния со статистическим распределением интеркалированных атомов разного сорта.

Для импедансных измерений были приготовлены поликристаллические дополнительно спеченные образцы правильной геометрической формы одинакового размера. Измерения были проведены на переменном токе при комнатной температуре в диапазоне линейных частот (f) 1 Hz–10 MHz с использованием универсального анализатора частотного отклика Solartron 1260A. Измерения с точностью 0.1% проводились по группе программно выбранных по частоте точек, при амплитуде возбуждающего сигнала 50 mV.

3. Результаты

В результате проведенных исследований были получены данные об изменениях реальной и мнимой составляющих импеданса при изменении частоты переменного тока. Импедансные данные могут быть представлены в различных вариантах. Один из них заключается в построении годографа импеданса на комплексной плоскости, и в случае схемы замещения, состоящей из параллельно соединенных конденсатора (C) и резистора (R), полученные данные представляют собой дуги правильных или искаженных окружностей. В этом случае частота переменного тока на графиках не присутствует в явном виде и частотные зависимости каждой величины не могут быть детально проанализированы. Другим способом является представление наглядных частотных зависимостей составляющих импеданса (диаграмм Боде). Такое представление дает возможность получить информацию также и об особенностях импедансного спектра. На рис. 1 и 2 в полулогарифмическом масштабе представлены частотные зависимости величин действительной ($\text{Re}Z$) (кривая 1) и мнимой ($-\text{Im}Z$) (кривая 2) частей импеданса образцов с различным соотношением интеркалированных атомов разного сорта. Представленные зависимости имеют подобный вид и соответствуют параллельной эквивалентной схеме замещения. Мнимые части импеданса испытывают экстремум при частотах f_{\max} , которые должны соответствовать усло-

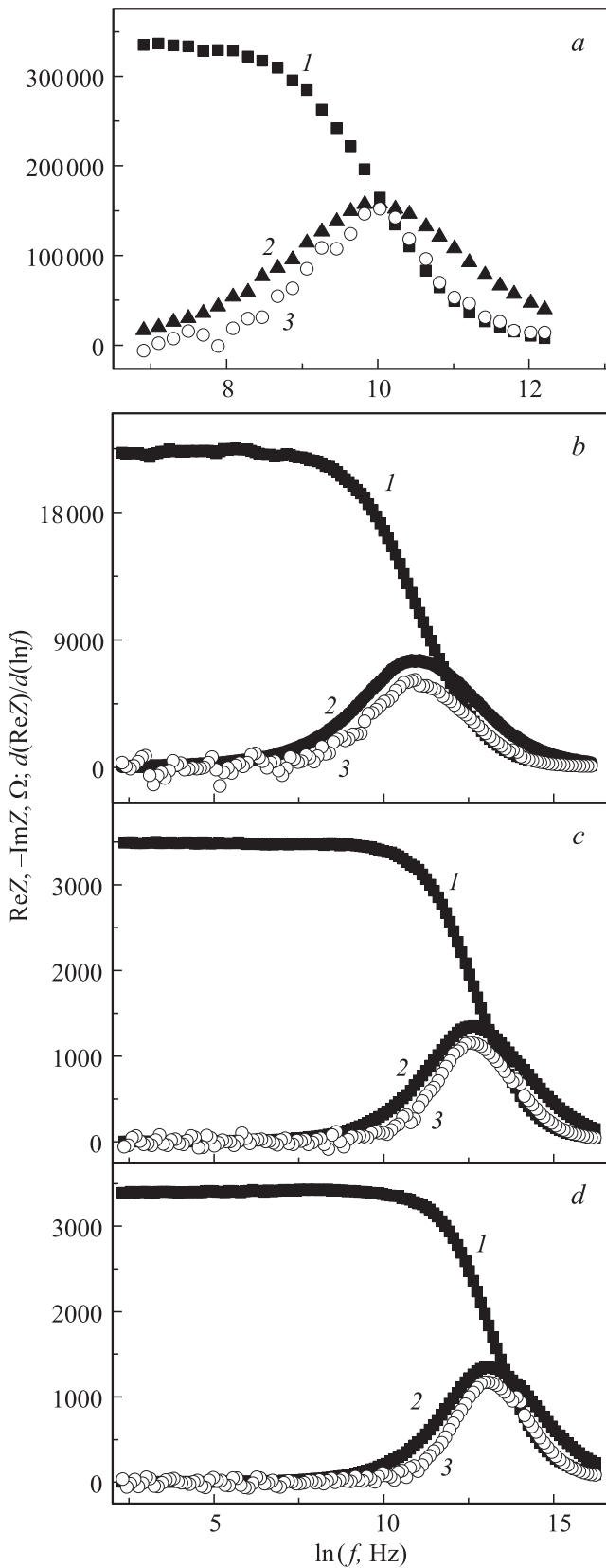


Рис. 1. Частотные зависимости действительной $Re Z$ (1) и мнимой $-Im Z$ (2) составляющих импеданса, производной $d(Re Z)/d(\ln f)$ (3) для образцов $Cu_xAg_yHfSe_2$ при $0.05 \leq (x + y) \leq 0.1$. $Cu_{0.05}HfSe_2$ (a); $Cu_{0.025}Ag_{0.025}HfSe_2$ (b); $Cu_{0.05}Ag_{0.025}HfSe_2$ (c); $Cu_{0.05}Ag_{0.05}HfSe_2$ (d).

вию $C_{eff}R_{eff}\omega_{max} = 1$, где C_{eff} и R_{eff} — эффективные параметры эквивалентной схемы, $\omega_{max} = 2\pi f_{max}$ — циклическая частота. Эта частота соответствует вершине дуги окружности на годографе импеданса. Спектры действительной части импеданса при малых частотах характеризуются частотно независимым плато, которое при увеличении частоты сменяется спадающей кривой с перегибом. Для более точного определения частоты, соответствующей перегибу, зависимость $Re Z(\ln f)$ была продифференцирована и с обратным знаком представлена в виде кривых 3 (светлые символы) на рис. 1 и 2. Положение экстремума производной определяет частоту, соответствующую этому перегибу. Как видно, на всех графиках положение этого экстремума совпадает со значением f_{max} .

На рис. 1, a, где представлены данные для соединения $Cu_{0.05}HfSe_2$, видно, что максимальное значение $(-Im Z)$ при некоторой частоте совпадает со значением $Re Z$. Это является признаком того, что дуга годографа на комплексной плоскости для этого образца близка к полуокружности, центр которой располагается на действительной оси, а процессы переноса заряда характеризуются практически одним временем релаксации. При дополнительном внедрении серебра этого совпадения не наблюдается, хотя суммарное количество интеркалированных атомов является одинаковым $(x + y) = 0.05$ (рис. 1, b). Это является следствием смещения центра дуги окружности ниже действительной оси и может характеризовать включение в перенос заряда дополнительных вкладов с иными релаксационными характеристиками. Можно также заметить увеличение частоты f_{max} , соответствующей максимуму $(-Im Z)$ при введении серебра. Такую же закономерность можно проследить при дальнейшем возрастании как общего содержания атомов интеркалянта, так и при возрастании содержания серебра (рис. 1, c и d). Это соответствует уменьшению времен релаксации при переносе заряда, которые были определены как $\tau = 1/(2\pi f_{max})$ и значения которых для исследованных образцов приведены в таблице.

На рис. 2 представлены аналогичные данные, полученные на образцах с содержанием интеркалированных атомов $0.1 \leq (x + y) \leq 0.2$. Анализ этих данных подтверждает сделанные выше выводы о существенном ускорении релаксационных процессов в образцах со смешанным интеркалированием. Действительно, положение максимума на кривой $(-Im Z)$ у образца $Cu_{0.05}Ag_{0.05}HfSe_2$ наблюдается при большей частоте, чем в образцах $Cu_{0.1}HfSe_2$ и $Ag_{0.1}HfSe_2$, имеющих такое же содержание интеркалированных атомов. Можно заметить, что на уменьшение времен релаксации влияет не только увеличение общего содержания атомов интеркалянта, но в более существенной степени присутствие атомов серебра. Это можно связать с большей подвижностью атомов серебра, что ранее проявлялось в наблюдаемых поляризационных явлениях в образцах, интеркалированных серебром, и электрохимических исследованиях [15,17].

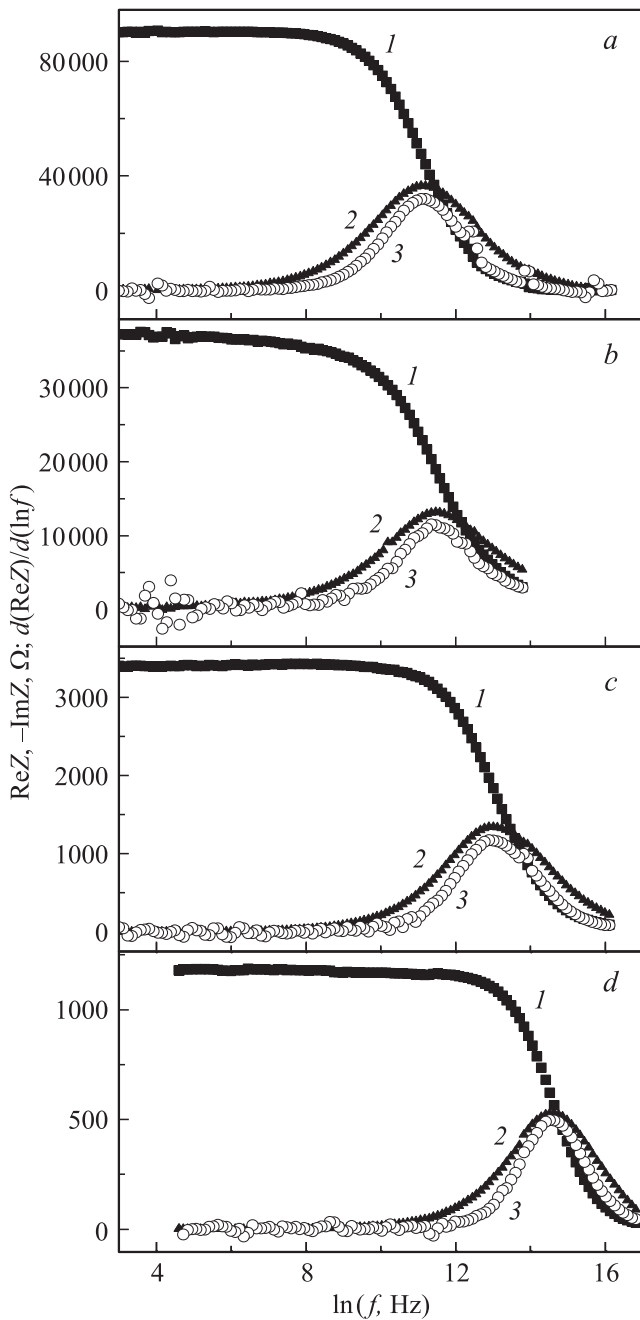


Рис. 2. Частотные зависимости действительной $Re Z$ (1) и мнимой $-Im Z$ (2) составляющих импеданса, производной $d(Re Z)/d(\ln f)$ (3) для образцов $Cu_xAg_yHfSe_2$ при $0.1 \leq (x + y) \leq 0.2$. $Cu_{0.1}HfSe_2$ (a); $Ag_{0.1}HfSe_2$ (b); $Cu_{0.05}Ag_{0.05}HfSe_2$ (c); $Cu_{0.1}Ag_{0.1}HfSe_2$ (d).

При анализе данных, представленных на рис. 1 и 2, можно заметить, что, начиная с некоторой частоты, значения действительной части импеданса и ее производной (кривые 1 и 3) практически совпадают по величине. Математически это можно выразить как $Re Z = -d(Re Z)/d(\ln f)$ или $d(Re Z)/Re Z = -d(\ln f)/f$, что приводит к соотношению $d(Re Z)/Re Z = -df/f$ и означает, что относительное изменение действительной

части импеданса равно относительному изменению частоты с обратным знаком. Равенство производной физической величины самой величине предполагает, что эта величина может характеризоваться экспоненциальной зависимостью в виде $Re Z \propto \exp(1/\ln f)$. На рис. 3 показаны зависимости $\ln(Re Z)$ от $(\ln f)^{-1}$ для образцов различного состава, которые представляют собой прямые линии, что подтверждает справедливость предложенного выражения.

Как и для образцов, содержащих один сорт интеркалированных атомов, комплексная проводимость (Y) образцов $Cu_xAg_yHfSe_2$ испытывает частотную дисперсию, которая может быть описана уравнением $Y(\omega) = Y_0 + A\omega^n$ [18,19]. Экспериментально полученные зависимости для образцов со смешанным интеркалированием в логарифмическом масштабе представлены

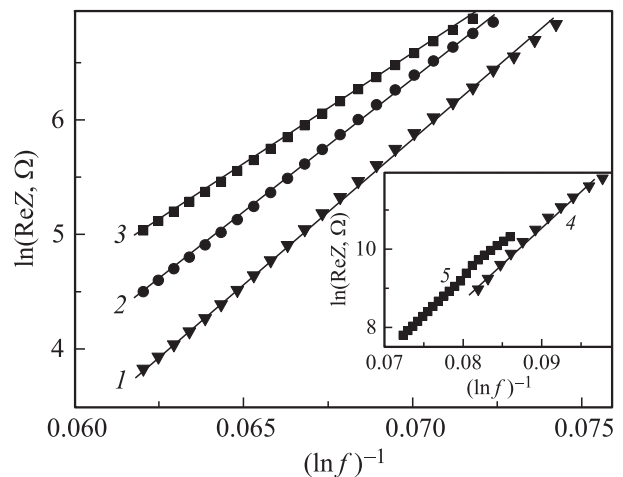


Рис. 3. Зависимости $\ln Re Z$ от $(\ln f)^{-1}$ образцов $Cu_{0.05}Ag_{0.025}HfSe_2$ (1), $Cu_{0.05}Ag_{0.05}HfSe_2$ (2), $Cu_{0.025}Ag_{0.05}HfSe_2$ (3), $Cu_{0.05}HfSe_2$ (4), $Cu_{0.1}HfSe_2$ (5).

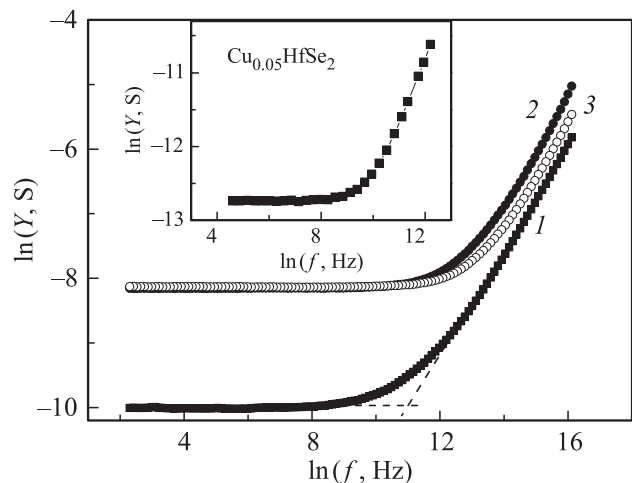


Рис. 4. Частотные зависимости комплексной проводимости образцов $Cu_{0.05}HfSe_2$ (на вставке), $Cu_{0.025}Ag_{0.025}HfSe_2$ (1), $Cu_{0.05}Ag_{0.025}HfSe_2$ (2), $Cu_{0.05}Ag_{0.05}HfSe_2$ (3).

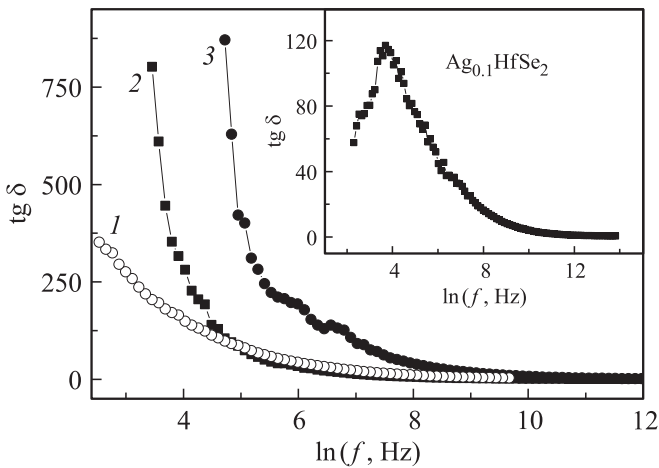


Рис. 5. Частотные зависимости тангенса угла потерь для $\text{Ag}_{0.1}\text{HfSe}_2$ (на вставке), $\text{Cu}_{0.025}\text{Ag}_{0.025}\text{HfSe}_2$ (1), $\text{Cu}_{0.05}\text{Ag}_{0.25}\text{HfSe}_2$ (2), $\text{Cu}_{0.1}\text{Ag}_{0.1}\text{HfSe}_2$ (3).

на рис. 4. Первая область на этих зависимостях представляет собой частотно независимое плато, где проводимость практически равна значениям, полученным на постоянном токе и соответствует значению Y_0 . После достижения некоторой частоты проводимость начинает возрастать (область частотной дисперсии). Подобные зависимости характерны для большого числа материалов, где поведение носителей заряда осуществляется по прыжковому механизму [18–20].

Частота, соответствующая переходу от одной области к другой, в имеющейся литературе называется „прыжковой частотой“ (f_{jump}). Параметры, определяющие характер частотных зависимостей проводимости, такие как f_{jump} , n , Y_0 приведены в таблице. Для всех образцов, за исключением $\text{Cu}_{0.1}\text{Ag}_{0.1}\text{HfSe}_2$, значения $n < 1$, что согласно модели Мотта [21] характерно для прыжковой проводимости. Как можно видеть, образец с $x = y = 0.1$ имеет наибольшее значение проводимости среди образцов, содержащих два сорта интеркалированных атомов. Кроме того, для него на графике $\ln Y$ ($\ln f$) проявлялось заметное отклонение дисперсионной области от прямой линии, а показатель степени n был примерно равен 1.2. Эти отличия могут свидетельствовать об изменении механизма проводимости при изменении состава.

В соответствии с изменением величины проводимости должны изменяться и механизмы электрических потерь (диссипации энергии) в переменном электрическом поле. Для характеристики способности проводника рассеивать энергию используют угол диэлектрических потерь δ , дополняющий до 90° угол сдвига фаз между током и напряжением в емкостной цепи, а также тангенс этого угла. Для параллельной схемы замещения его величина может быть выражена как отношение активного тока проводимости к току смещения или как отношение активной проводимости к реактивной [22].

Так, например, на рис. 5 показана зависимость тангенса угла потерь для $\text{Ag}_{0.1}\text{HfSe}_2$ и для некоторых образцов со смешанным интеркалированием при комнатной температуре. Данная зависимость для $\text{Ag}_{0.1}\text{HfSe}_2$ при частоте f_p имеет ярко выраженным максимум. Такой вид зависимости характеризует наряду с потерями на проводимость наличие потерь при релаксационной поляризации, характерное время установления которой может быть оценено как $\tau_p = 1/2\pi f_p = 3.56$ ms. Релаксационные потери достигают максимального значения в случае, когда период изменения поля сравним со временем установления поляризации. В противоположность этому у образцов со смешанным интеркалированием наблюдается монотонное уменьшение $\text{tg } \delta$ с ростом частоты переменного тока, что свидетельствует о преимущественном вкладе потерь на проводимость.

4. Заключение

Впервые синтезированы интеркалированные соединения в квазибинарной системе $\text{Cu}_x\text{HfSe}_2\text{--Ag}_y\text{HfSe}_2$. С использованием метода импедансной спектроскопии определены характерные времена релаксационных процессов для образцов с различным содержанием атомов меди и серебра. Обнаружено, что при одинаковом общем содержании интеркалированных атомов, в образцах, содержащих одновременно атомы разного сорта, времена релаксации оказываются меньшими, чем в образцах с одним сортом интеркалированных атомов.

При анализе частотных зависимостей действительной и мнимой частей импеданса для образцов различного состава отмечена общая закономерность в том, что в некоторой частотной области значения действительной составляющей равны значениям ее производной по частоте. Это позволило выразить взаимосвязь между изменениями частоты и изменениями действительной части импеданса в виде соотношения $d(\text{Re } Z) / \text{Re } Z = -df/f$, которое означает, что относительное изменение действительной части импеданса равно относительному изменению частоты с обратным знаком. Для высокочастотной области предложено выражение, описывающее функциональную зависимость действительной составляющей импеданса от частоты в виде $\text{Re } Z \propto \exp(1/\ln f)$.

Комплексная проводимость образцов $\text{Cu}_x\text{Ag}_y\text{HfSe}_2$ испытывает частотную дисперсию, которая описывается степенным законом. Для всех исследованных образцов, за исключением образца $\text{Cu}_{0.1}\text{Ag}_{0.1}\text{HfSe}_2$, было определено, что значения показателя степени оказываются меньше единицы, что в соответствии с моделью Мотта характеризует прыжковый механизм переноса заряда. Механизмы потерь энергии в образцах при протекании переменного тока зависят от их состава и могут включать наряду с потерями на проводимость также потери на релаксационную поляризацию.

Список литературы

- [1] Handbook of layered materials / Ed. S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta. Marcel Dekker Inc., N.Y.–Basel (2004). P. 509.
- [2] T. Hibma. Intercalation Chemistry. Academic Press, London (1982). P. 285–313.
- [3] M. Inoue, H.P. Hughes. Adv. Phys. **38**, 565 (1989).
- [4] M. Sasaki, A. Ohnishi, T. Kikuchi, M. Kitaura, K. Shimada, H.J. Kim. J. Low Temp. Phys. **161**, 375 (2010).
- [5] M.S. Whittingham. Solid. State Ionics. **134**, 169 (2000).
- [6] M.S. Whittingham. Prog. Solid. State Chem. **12**, 41 (1978).
- [7] Л.С. Красавин, М.В. Спицын, А.Н. Титов. ФТТ **39**, 61 (1997).
- [8] А.Н. Титов, З.А. Ягафарова, Н.Н. Биккулова. ФТТ **45**, 1968 (2003).
- [9] А.Н. Титов. ФТТ **51**, 675 (2009).
- [10] S. Ahmed, P.A. Lee. J. Phys. D **6**, 593 (1973).
- [11] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. ФТТ **54**, 673 (2012).
- [12] В.Г. Плещев, Н.В. Баранов, Н.В. Мельникова, Н.В. Селезнева. ФТТ **54**, 1271 (2012).
- [13] H. Wada, O. Amiel, A. Sato. J. Alloys Comp. **219**, 55 (1995).
- [14] H. Wada, O. Amiel, A. Sato. Solid State Ionics **79**, 129 (1995).
- [15] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. ФТТ **55**, 14 (2013).
- [16] I. Jokota. J. Phys. Soc. Jpn. **16**, 2213 (1961).
- [17] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. ФТТ **55**, 1281 (2013).
- [18] W.K. Lee, J.F. Liu, A.S. Nowick. Phys. Rev. Lett. **67**, 1559 (1991).
- [19] A.S. Nowick, A.V. Vaysleyb, I. Kuskovsky. Phys. Rev. B **58**, 8398 (1998).
- [20] Wei Li, R.W. Schwartz. Appl. Phys. Lett. **89**, 242906 (2006).
- [21] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1. Мир, М. (1982). 368 с.
- [22] Ю.М. Поплавко, Л.П. Переверзева, И.П. Раевский. Физика активных диэлектриков. Изд-во ЮФУ, Ростов н/Дону (2009). 480 с.