

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  $\text{Cu}_x\text{HfSe}_2$  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 отношении [1–3]. Среди соединений данного класса большое внимание в последние десятилетия уделялось исследованию интеркалированных дихалькогенидов переходных элементов с общей формулой  $M\text{uTX}_2$ . 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 ( $\text{TX}_2$ ) 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 по этому слабо связаны со слоями дихалькогенида. Об этом

свидетельствовал характер распределения электронной плотности в  $\text{Cu}_x\text{TiS}_2$  [7], а также было подтверждено данными по определению концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки в  $\text{Cu}_x\text{TiS}_2$  и  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ , показывающих увеличению параметров элементарной ячейки  $a$  и  $c$ , как это характерно для твердых растворов внедрения [8,9].

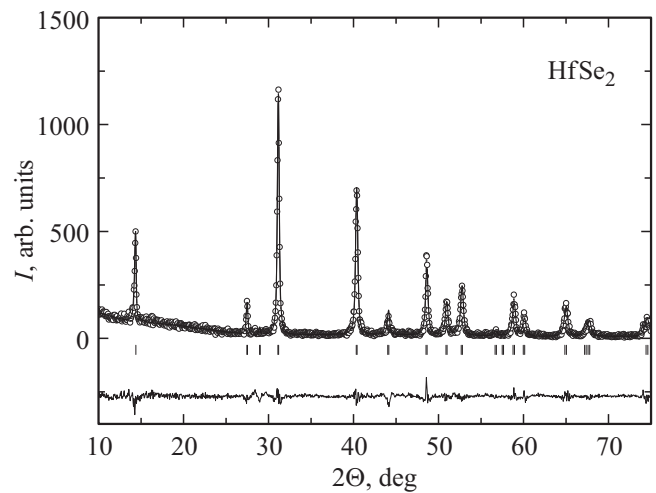
Разнообразие кинетических и магнитных свойств также было обнаружено и в соединениях на основе диселенида гафния, являющегося химическим и структурным аналогом диселенида титана [10–12]. Дихалькогениды гафния также как и дихалькогениды титана кристаллизуются в структуре, соответствующей структурному типу  $\text{CdI}_2$  [13,14].

Их элементарная ячейка содержит один слой  $\text{HfX}_2$  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  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$  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  $\text{Cu}_x\text{HfSe}_2$  ( $x = 0.1; 0.2$ ) 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  $\text{CuSe}$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , которые могли бы существенно исказить транспортные характеристики исследуемых материалов. Первичные и последующие гомогенизационные отжиги после измельчения и прессования продуктов проводились при  $T = 750^\circ\text{C}$  при продолжительности каждой операции не менее 100 часов. Рентгенографическая аттестация исходной матрицы  $\text{HfSe}_2$  и интеркалированных образцов  $\text{Cu}_x\text{HfSe}_2$  производилась на дифрактометре Bruker D8 Advance в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Было подтверждено, что данная процедура и использованный температурно-временной режим обеспечивал формирование структуры исследуемых соединений, соответствующей 1T-модификации как исходного  $\text{HfSe}_2$ , так и медьсодержащих материалов на его основе. Так на рис. 1 представлена дифрактограмма исходного диселенида гафния, обработанная методом полнопрофильного анализа, показывающая соответствие описания структуры  $\text{HfSe}_2$  пространственной группе  $P\bar{3}m1$  с параметрами  $a = 3.742 \pm 0.004 \text{ \AA}$  и  $c = 6.154 \pm 0.007 \text{ \AA}$ , значения которых соответствуют ранее полученным данным [13,14].



**Рис. 1.** Дифрактограмма исходного соединения  $\text{HfSe}_2$ . Точки — экспериментальные значения интенсивности, линия — расчет, внизу — разностная кривая между ними. Вертикальные штрихи под дифрактограммой соответствуют угловому положению брегговских рефлексов для структурного типа  $\text{CdI}_2$  (SG:  $P\bar{3}m1$ ).

Измерения проводились с использованием прессованных и дополнительно спеченных образцов одинаковой геометрической формы при нескольких температурах в диапазоне линейных частот ( $\nu$ ) от 10 до 5 МГц на универсальном анализаторе Solartron 1260А. 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  $\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$  и  $\text{Cu}_{0.2}\text{HfSe}_2$  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  $\text{CuHfSe}_2$  мнимая составляющая импеданса проходит через максимум при

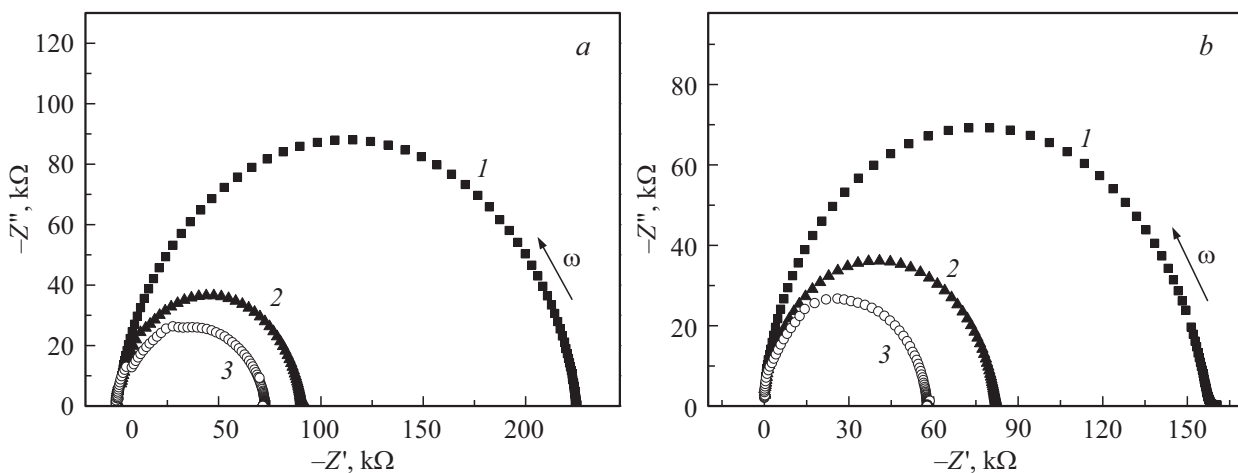


Рис. 2. Спектры комплексного импеданса  $\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$  (a) и  $\text{Cu}_{0.2}\text{HfSe}_2$  (b) при разной температуре  $T$ , К: 1 — 275, 2 — 296 и 3 — 305.

определенных частотах переменного тока. Правые ветви спектров (при  $\nu \rightarrow 0$ ) 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.

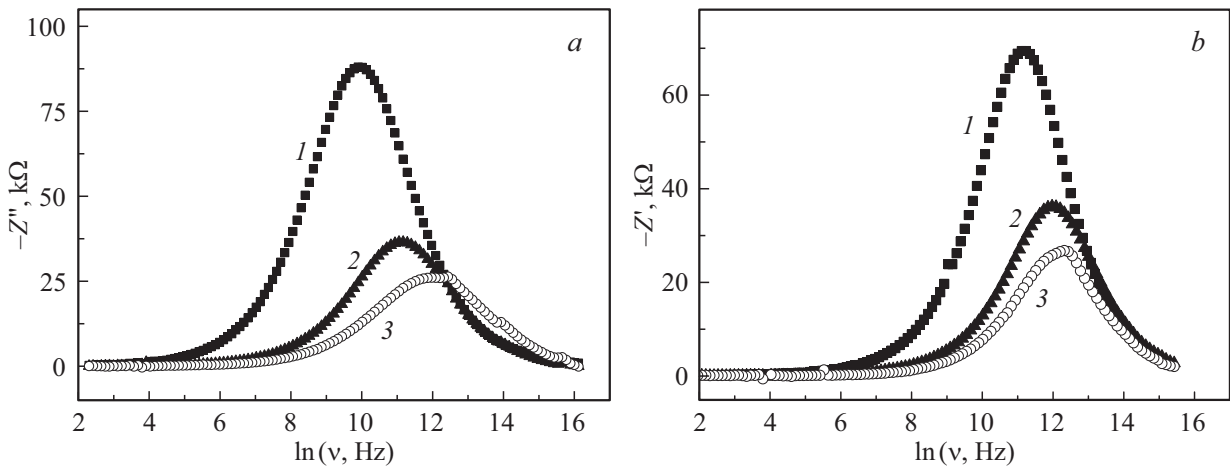
Можно также отметить, что центры каждой изображенной дуги расположены ниже действительной оси. Это означает, что происходящие процессы не описываются в полной мере моделью Дебая с одним фиксированным временем релаксации, а значения параметров цепи приобретают усредненные (эффективные) значения. Как это часто представляется в случае, когда в экспериментальных годографах фигурирует сжатая вдоль оси  $Z''$  полуокружность, в эквивалентную 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

Значения характерных частот  $\omega_{\max}^Z$  и  $\omega_{\max}^M$ , и времен релаксации  $\tau_Z$  и  $\tau_M$ , при различных температурах для соединений  $\text{Cu}_x\text{HfSe}_2$

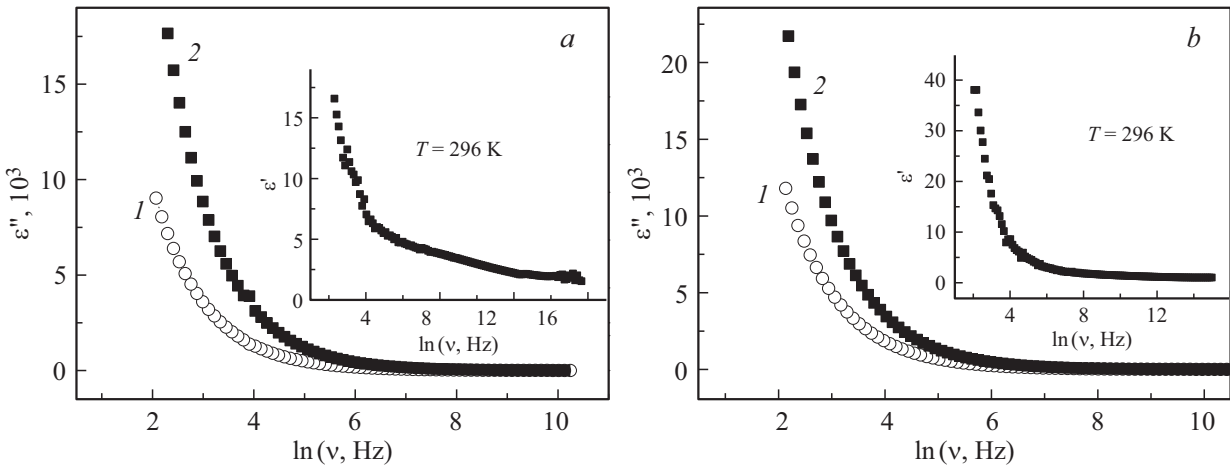
Соединение	$T$ , К	$\omega_{\max}^Z$ , kHz	$\tau_Z$ , $\mu\text{s}$	$\omega_{\max}^M$ , kHz	$\tau_M$ , $\mu\text{s}$
$\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$	275	125	8	280.7	3.56
	296	441	2.26	886.7	1.12
	305	1248	0.8	3843	0.26
$\text{Cu}_{0.2}\text{HfSe}_2$	275	473	2.11	497.4	2.01
	296	992	1.0	1248	0.8
	305	1407	0.7	1524	0.65

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.

Особенности и характеристики диэлектрического отклика обычно определяются по частотным зависимостям диэлектрической проницаемости, проявляющим характерный максимум. Однако как представлено на рис. 4, частотные зависимости действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  составляющих 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  $\epsilon''(\nu)$  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  $\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$  (a) и  $\text{Cu}_{0.2}\text{HfSe}_2$  (b) при разной температуре  $T$ , К: 1 — 275, 2 — 296 и 3 — 305.



**Рис. 4.** Частотные зависимости действительной при  $T = 296$  К (на вставках) и мнимой составляющей диэлектрической проницаемости соединений  $\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$  (a) и  $\text{Cu}_{0.2}\text{HfSe}_2$  (b) при  $T = 275$  К (1) и  $T = 296$  К (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  $\nu \rightarrow \infty$  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 —  $\omega_{\max}^M$ . Как видно, при повышении температуры положение максимумов на этих кривых у обоих образцов смещается в область более высоких частот. Обратные значения частоты  $\omega_{\max}^M$  позволяют оценить времена диэлектрической релаксации —  $\tau_M$ . Расчеты показывают, что времена релаксации  $\tau_M$  уменьшаются при росте содержания меди в образцах, а также при увеличении температуры, как и значения  $\tau_Z$ , 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.

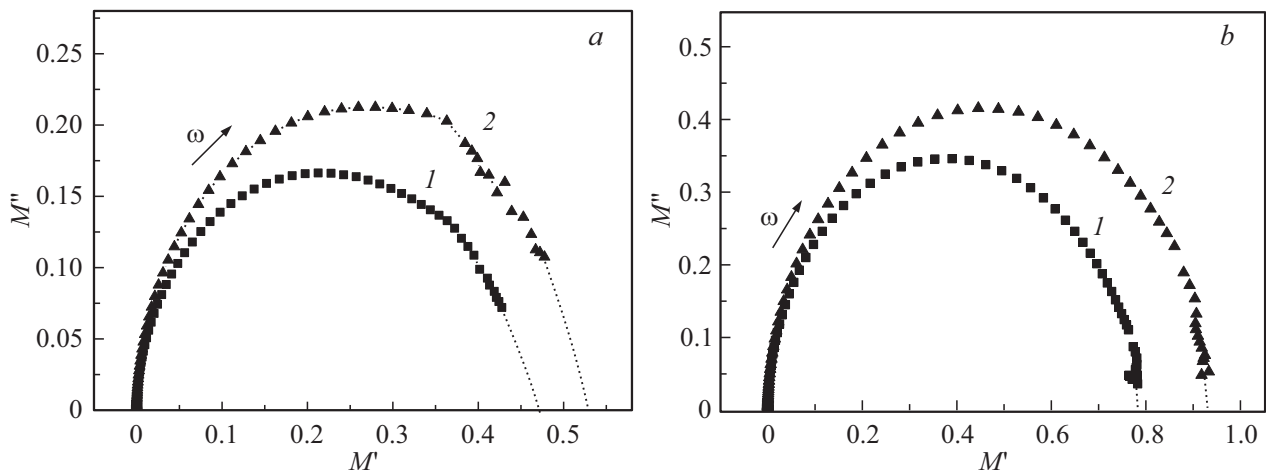


Рис. 5. Спектры комплексного диэлектрического модуля  $\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$  (a) и  $\text{Cu}_{0.2}\text{HfSe}_2$  (b) при  $T = 275$  K (1) и  $T = 296$  K (2).

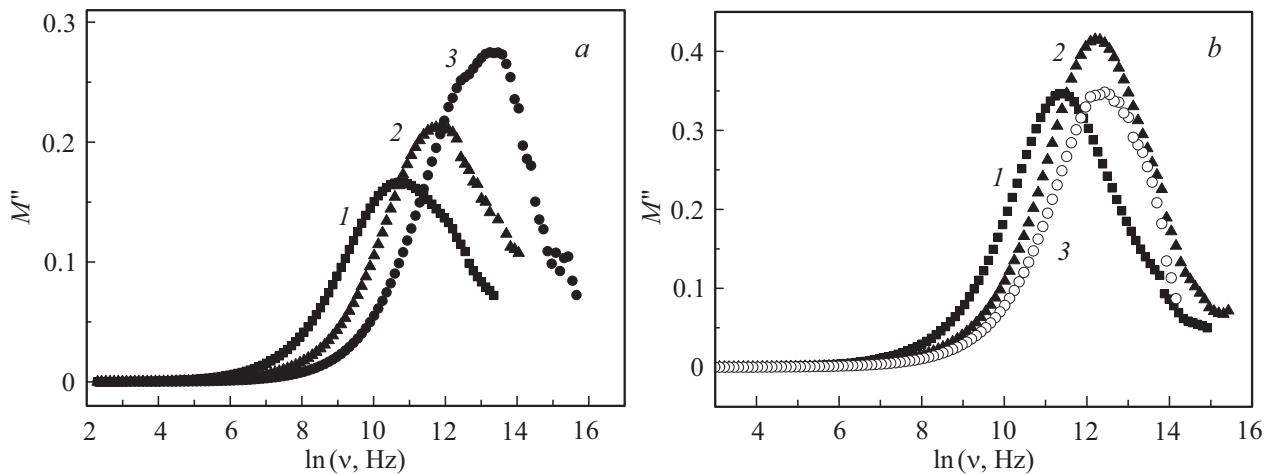


Рис. 6. Частотные зависимости мнимой составляющей диэлектрического модуля  $\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$  (a) и  $\text{Cu}_{0.2}\text{HfSe}_2$  (b) разной температуре  $T$ , K: 1 — 275, 2 — 296 и 3 — 305.

Анализируя полученные результаты, следует обратить внимание на то, что времена релаксации  $\tau_M$  оказываются меньшими по сравнению с  $\tau_Z$ , 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  $\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$  и  $\text{Cu}_{0.2}\text{HfSe}_2$ .

#### 4. Заключение

В работе впервые проведено сравнительное исследование влияния температуры на резистивные и диэлектрические характеристики интеркалированных образцов  $\text{Cu}_x\text{HfSe}_2$  с разным содержанием меди, проведенное с использованием методики импедансной спектроскопии. Были определены характерные частоты и времена ре-

лаксации 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: 10.102/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 государственного университета. 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