

03,12

## Транспортные свойства и поляризационные явления в интеркалированных соединениях $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$

© В.Г. Плещев<sup>1</sup>, Н.В. Селезнева<sup>1</sup>, Н.В. Баранов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт естественных наук Уральского федерального университета им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: Valery.Pleschov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 23 апреля 2012 г.)

Впервые исследованы электрические свойства интеркалированных соединений  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$  ( $x = 0.1, 0.2$ ). Исследования проведены с использованием различных токовых электродов, позволяющих пропускать через образец либо электронный, либо ионный ток. В исследованных образцах при комнатной температуре обнаружены поляризационные эффекты, свидетельствующие о самосогласованной миграции носителей заряда в образцах. На основании характерных особенностей процесса распада поляризации оценены коэффициенты сопряженной химической диффузии.

### 1. Введение

Известно, что большой ряд соединений, содержащих ионы меди или серебра, которые обладают высокой подвижностью, образует целый класс суперионных проводников [1–3]. Природа этого явления связана с существованием в них собственной структурной разупорядоченности, при которой ионы меди и серебра слабо связаны с кристаллическим остовом и для них существует большое число эквивалентных позиций, разделенных незначительными потенциальными барьерами. Подобная ситуация может быть реализована в интеркалированных дихалькогенидах переходных металлов  $\text{TX}_2$  ( $T$  — переходный металл IV или V группы,  $X$  — халькоген). Главной особенностью их кристаллического строения является наличие слабой ван-дер-ваальсовой связи между  $X-T-X$  трехслойными блоками, что позволяет внедрять в межслоевое пространство атомы других элементов [4–7]. Некоторые дихалькогениды переходных металлов, интеркалированные атомами лития, уже используются в качестве электродов для химических источников тока [8]. В структуре  $\text{TX}_2$  внедренные атомы могут занимать (в зависимости от их концентрации) лишь часть эквивалентных позиций в ван-дер-ваальсовой щели. В отличие от халькогенидов серебра и меди, где структурное разупорядочение, приводящее к высокой ионной подвижности, происходит при повышенных температурах в результате фазовых превращений [1,2], в интеркалированных соединениях такое состояние может быть создано изменением концентрации интеркалированного элемента при более низких температурах.

Структура и физические свойства интеркалированных соединений  $M_x\text{TX}_2$  после внедрения (интеркаляции) атомов  $M$  могут значительно отличаться от характерных для исходных соединений [7,9,10]. При интеркаляции  $3d$ -атомов переходных металлов в структуру  $\text{TX}_2$  внедренные атомы формируют связи с атомами прилегающих слоев исходной матрицы. Природа таких связей

зависит от сорта  $3d$ -атомов и типа халькогена в матрице  $\text{TX}_2$ . В частности, как установлено для интеркалированных дихалькогенидов титана, степень ковалентности связей возрастает при увеличении порядкового номера халькогена в ряду  $\text{TiS}_2-\text{TiSe}_2-\text{TiTe}_2$  [9,11]. Преимущественно ковалентный характер связей в системах  $M_x\text{TiX}_2$  проявляется в уменьшении параметра  $c$  элементарной ячейки при интеркаляции по сравнению с исходными соединениями [9–11]. В противоположность этому атомы меди и серебра вследствие сферической симметрии соответственно  $4s$ - и  $5s$ -электронных состояний не обладают склонностью к установлению таких связей; их внедрение приводит, как правило, к увеличению параметра  $c$ . Это, в частности, было показано при расчетах распределения электронной плотности в  $\text{Cu}_x\text{TiS}_2$  [12], а также следует из данных по определению концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки в  $\text{Cu}_x\text{TiS}_2$ ,  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ ,  $\text{Cu}_x\text{HfSe}_2$  [13–15].

Имеется ряд работ, посвященных изучению кинетических свойств соединений, интеркалированных серебром ( $\text{Ag}_x\text{TX}_2$ ), где наряду с характеристиками электронного переноса были получены данные о наличии достаточно высокой подвижности ионов серебра в этих соединениях [16–19]. Физические свойства интеркалированных соединений на основе дихалькогенидов гафния исследованы значительно меньше, однако существуют работы, посвященные синтезу и исследованию серебросодержащих фаз, таких как  $\text{Ag}_2\text{HfS}_3$  и  $\text{Ag}_4\text{HfS}_8$ , также имеющих слоистую структуру и обладающих достаточно высокой ионной проводимостью. Так, например, указывается, что ионная проводимость в  $\text{Ag}_2\text{HfS}_3$  составляет  $\sim 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  при комнатной температуре, а число переноса ионов серебра близко к единице [20,21].

Имеющиеся в литературе данные показывают, что дальнейшие исследования халькогенидных соединений переходных металлов, содержащих в своем составе серебро, представляют несомненный интерес. В связи с

Значения параметров элементарной ячейки  $a$  и  $c$  образцов  $Ag_xHfSe_2$  при комнатной температуре (в скобках указаны значения, полученные при  $T = 113$  K)

$x$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
0	3.7428	6.1553
0.1	3.7444 (3.7442)	6.1563 (6.1548)
0.2	3.7449	6.1567

этим настоящая работа посвящена изучению явлений переноса заряда в диселениде гафния, интеркалированном атомами серебра.

## 2. Эксперимент

Исходный диселенид гафния синтезировался методом твердофазных реакций из исходных элементов в вакуумированных кварцевых ампулах, как это производилось ранее для синтеза дихалькогенидов титана и интеркалированных материалов на их основе [9–11]. Приготовленный таким образом  $HfSe_2$  был использован для последующего синтеза интеркалированных образцов  $Ag_xHfSe_2$  ( $x = 0.1, 0.2$ ) по той же методике. Рентгенографическая аттестация полученных образцов и последующее определение структурных характеристик осуществлялись на дифрактометре Bruker D8 Advance в  $CuK\alpha$ -излучении.

Для изучения явлений электропереноса в материалах с электронно-ионной проводимостью используется несколько методов, отличающихся различной комбинацией токовых электродов и измерительных зондов. В настоящей работе были использованы две схемы. Первая — стандартная четырехзондовая схема с электронными токоподводами, блокирующими перенос ионов серебра, и электронными измерительными зондами. Она позволяла определять характеристики электронного электропереноса. Измерения по этой схеме осуществлялись на прессованных и спеченных образцах цилиндрической формы диаметром 4.2 mm и длиной 8 mm. Вторая схема представляла собой электрохимическую ячейку  $Ag/Ag_4RbI_5/Ag_xHfSe_2/Ag_4RbI_5/Ag$ , позволяющую пропускать через образец ионный ток и блокировать перенос электронов. Соединение  $Ag_4RbI_5$  является одним из лучших ионных проводников, который можно использовать при комнатной температуре, когда его ионная проводимость составляет  $\sim 0.3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  [2]. Образец в этом случае представлял собой таблетку диаметром 10 mm и толщиной 2 mm. Таблетки  $Ag_4RbI_5$  имели такой же диаметр и толщину 1.8 mm. Для измерения разности потенциалов были использованы электронные измерительные зонды, подведенные к концам образца и нейтральные по отношению к серебру. Измерения электросопротивления были проведены в интервале температур 10–300 K, а исследование поляризационных явлений проводилось при комнатной температуре.

## 3. Результаты

Результаты рентгенографической аттестации образцов показали, что структура всех полученных материалов соответствовала структурному типу  $CdI_2$ . При фазовом анализе было установлено, что образцы оказались практически однофазными. В качестве посторонней примеси было обнаружено лишь небольшое (не более 5%) количество фазы  $HfO_2$ , внесенной, по-видимому, с металлургическим гафнием при его измельчении в процессе приготовления образцов. Данные, полученные в результате рентгенографического анализа для исходного диселенида гафния и образцов  $Ag_xHfSe_2$ , представлены в таблице. Параметры элементарной ячейки исходного диселенида гафния соответствуют найденным ранее в работах [4,5], а данные, полученные для интеркалированных образцов (как и для системы  $Cu_xHfSe_2$  [15]), указывают на рост параметров при интеркаливании серебра.

Результаты исследования температурных зависимостей электросопротивления  $\rho(T)$  образцов  $Ag_xHfSe_2$ , проведенного по первой схеме, предоставляют информацию об особенностях электронного переноса (рис. 1). Увеличение содержания серебра в образцах приводит к уменьшению электросопротивления, что, как было указано для  $Ag_{0.33}TiS_2$  [16], может быть связано с переносом  $5s$ -электронов серебра в  $5d$ -зону гафния. Измерения коэффициента термоэдс для обоих образцов указывают на электронный тип носителей заряда. Как видно из рисунка, для образца  $Ag_{0.1}HfSe_2$  характер зависимости  $\rho(T)$  изменяется от активационного при низких температурах к металлическому в промежуточной области (120–250 K). Выше 250 K его электросопротивление

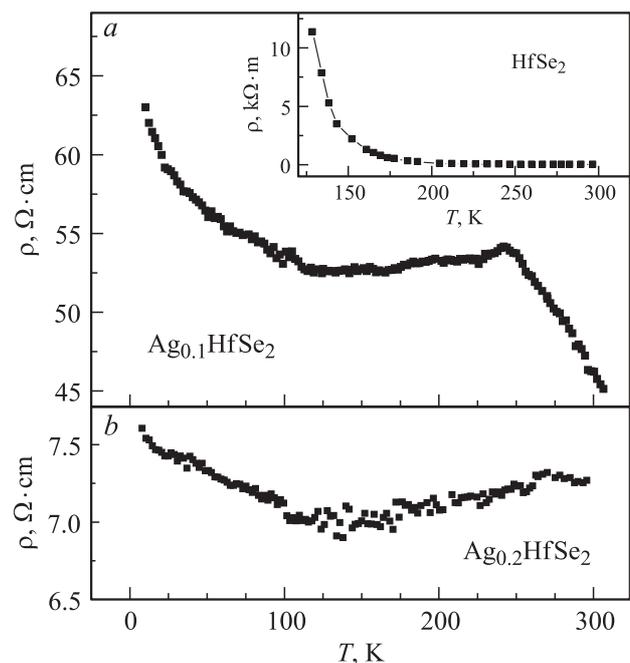


Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов  $Ag_xHfSe_2$ .  $x = 0.1$  (a) и  $0.2$  (b). На вставке — та же зависимость для образца  $Ag_xHfSe_2$  при  $x = 0$ .

вновь начинает уменьшаться. Энергия активации проводимости  $\text{Ag}_{0.1}\text{HfSe}_2$  в низкотемпературной области составляет очень малую величину ( $\sim 10^{-4}$  eV). Несмотря на то что электросопротивление образца  $\text{Ag}_{0.2}\text{HfSe}_2$  при увеличении температуры изменяется довольно слабо, можно видеть, что оно также обнаруживает тенденцию к смене характера температурной зависимости от активационной (с очень малой энергией активации) к металлической. Учитывая, что температурная область перехода от активационной зависимости к металлической для обоих образцов практически совпадает, можно предполагать общую природу такого перехода. Поскольку энергия активации проводимости в низкотемпературной области является очень малой, эта область, вероятно, связана с возбуждением электронов с примесных центров в зону проводимости, а начиная с некоторой температуры преобладает рассеяние носителей заряда в этой зоне на тепловых колебаниях. Ввиду малой энергии возбуждения носителей заряда смена характера зависимости  $\rho(T)$  в области 120–250 К может соответствовать известному для полупроводников явлению истощения примесей. Для выяснения того, не является ли переход от зависимости металлического типа к активационной при температурах выше 250 К следствием изменения в атомной структуре, на образце с  $x = 0.1$  нами были проведены рентгенографические исследования при температурах 290 и 113 К. Эти исследования не обнаружили качественных структурных изменений, за исключением увеличения параметров элементарной ячейки при повышении температуры (см. таблицу). Из этого следует, что данный переход не связан со структурными превращениями. При измерении электросопротивления интеркалированных образцов было замечено, что вблизи комнатной температуры величина электрического тока, проходящего через образцы, была нестабильной и менялась при изменении полярности подаваемого напряжения. Возможно, что в этой температурной области начинает сказываться взаимодействие электронных и ионных носителей заряда.

С целью более детального исследования явлений переноса заряда нами были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов. Было получено, что при комнатной температуре они имеют нелинейный характер и обнаруживают гистерезис при изменении направления приложенного поля. На рис. 2 показана ВАХ для образца  $\text{Ag}_{0.1}\text{HfSe}_2$  при циклическом ( $0 \rightarrow U_{\max} \rightarrow 0 \rightarrow -U_{\max} \rightarrow 0$ ) изменении приложенной разности потенциалов. При уменьшении температуры форма ВАХ приближается к линейной, а гистерезис практически исчезает. На основании этого можно предполагать протекание некоторых релаксационных процессов, связанных с миграцией ионов серебра при приложении электрического поля. Поскольку такая миграция должна носить активационный характер, она подавляется при низких температурах, и ВАХ приобретает омический характер.

При пропускании электрического тока через образцы было обнаружено его уменьшение с течением времени,

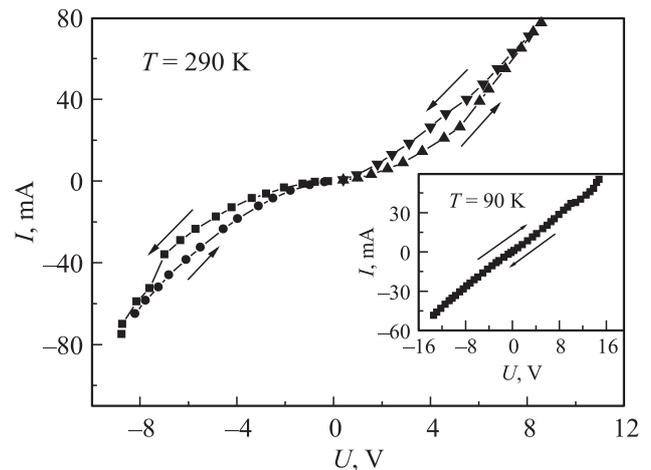


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики образца  $\text{Ag}_{0.1}\text{HfSe}_2$  при температурах 290 и 90 К (на вставке).

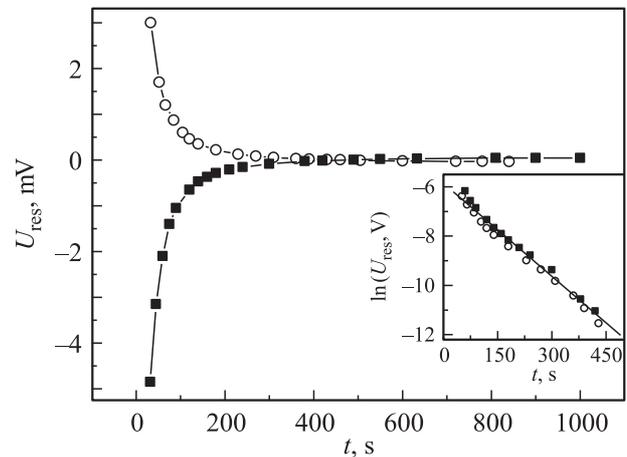


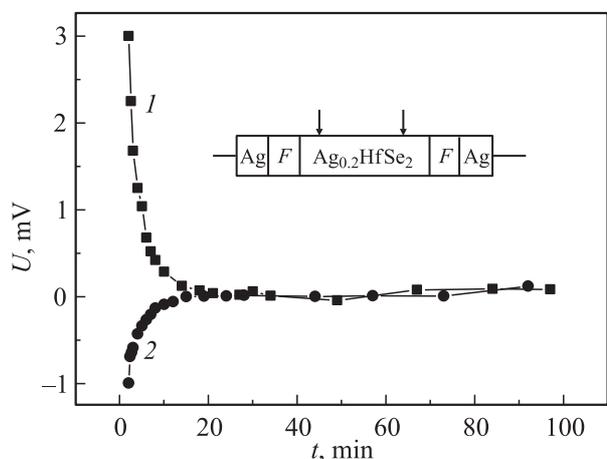
Рис. 3. Кривые распада поляризации в образце  $\text{Ag}_{0.1}\text{HfSe}_2$  после пропускания электронного тока в двух противоположных направлениях.

что при постоянстве приложенной разности потенциалов соответствует увеличению эффективного сопротивления образцов и указывает на появление барьеров для электронного переноса. Такие процессы характерны для материалов, проявляющих диэлектрические свойства, в том числе и для ионных проводников, и, как указывается в [22,23], могут быть связаны с поляризацией и формированием объемного заряда вблизи блокирующих электродов.

При выключении тока после установления стационарной поляризации измеряемая разность потенциалов резко уменьшалась до некоторого остаточного значения  $U_{\text{res}}(0)$ , а затем с течением времени стремилась к нулевому значению. На рис. 3 представлены зависимости  $U_{\text{res}}(t)$  для образца  $\text{Ag}_{0.1}\text{HfSe}_2$  после пропускания тока в двух противоположных направлениях. Измеряемая в эксперименте разность электрических потенциалов отражает разность электрохимических потенциалов элек-

тронов, которая в свою очередь обусловлена разностью концентраций ионов серебра по длине образца, которая возникает при поляризации. Наблюдаемые зависимости  $U_{res}(t)$  могут рассматриваться как следствие распада поляризации, когда в результате диффузионных процессов концентрация носителей заряда выравнивается по длине образца. При этом исчезает и измеряемая в эксперименте разность электрохимических потенциалов электронов. Отдельно следует отметить, что остаточная разность потенциалов по знаку совпадает со знаком разности потенциалов при пропускании тока. Такие характерные признаки распада поляризации для данной измерительной схемы (электронные электроды и электронные зонды) были установлены при теоретическом анализе распределения потенциала в смешанных электронно-ионных проводниках [24] и проверены экспериментально для халькогенидов серебра [24,25]. При анализе приведенных зависимостей было показано, что они подчиняются экспоненциальной зависимости вида  $U_{res}(t) \sim \exp(-t/\tau)$ , соответствующей решению второго закона Фика (см. вставку на рис. 3), где  $\tau$  — время релаксации, составляющее, согласно сделанной оценке, 80 s.

Поляризационные явления были также исследованы с использованием второй схемы, в которой перенос заряда мог осуществляться лишь ионами серебра. При протекании ионного тока через ячейку также наблюдались явления, свидетельствующие о возникающей в образцах поляризации. На рис. 4 для образца  $Ag_{0.2}HfSe_2$  показаны зависимости разности потенциалов от времени при пропускании тока, соответствующие процессу установления поляризации (кривая 1) и описывающие распад поляризации после выключения тока (кривая 2). Видно, что после выключения тока разность потенциалов между измерительными зондами изменяла знак (в отличие от подобных измерений, проведенных с использованием первой схемы при пропускании электронного



**Рис. 4.** Кривые установления поляризации при пропускании ионного тока (1) и ее распада после выключения тока (2) в образце  $Ag_{0.2}HfSe_2$ . На вставке показана схема измерений,  $F = Ag_4RbI_5$ .

тока) и с течением времени стремилась к нулевому значению. Эти данные также качественно соответствуют результатам, полученным для случая ионных токовых электродов и электронных измерительных зондов [24]. Кривые установления и распада поляризации, приведенные на рис. 4, были удовлетворительно описаны экспоненциальной функцией, при этом характерные времена релаксации  $\tau$  для того и другого процесса оказались примерно одинаковыми и составляли 180–200 s.

При анализе полученных результатов необходимо учитывать тот факт, что в исследуемых образцах имеется два типа заряженных частиц: электроны и ионы серебра, миграция которых носит самосогласованный характер. В этом случае из представленных экспериментальных данных могут быть получены лишь коэффициенты сопряженной химической диффузии (КСХД). Величины КСХД были определены нами с помощью выражения, вытекающего из решения второго закона Фика:  $D^* = L^2/\pi^2 t$ , где  $L$  — диффузионная длина,  $t$  — время достижения стационарного состояния. Это время было определено по кривым распада поляризации (рис. 3 и 4) и составляет примерно 500 s для образца  $Ag_{0.1}HfSe_2$  и 1300 s для образца  $Ag_{0.2}HfSe_2$ . При расчете коэффициентов диффузии были получены значения  $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  для  $Ag_{0.1}HfSe_2$  и  $3.0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  для  $Ag_{0.2}HfSe_2$ . Согласно представлениям, развитым для материалов со смешанной проводимостью [26,27], величины КСХД отражают процесс миграции обоих сортов диффундирующих частиц и могут быть представлены в виде  $D^* = z_e D_i + z_i D_e$ , где  $z_e$  и  $z_i$  — числа переноса электронов и ионов соответственно, а  $D_i$  и  $D_e$  — парциальные коэффициенты диффузии для ионов и электронов соответственно. Выделить из приведенного выражения коэффициент диффузии ионов можно лишь при условии  $z_e \sim 1$ . Поскольку в литературе мы не нашли данных об исследованиях явлений переноса в рассматриваемых соединениях, сделать это, основываясь лишь на результатах, полученных в настоящей работе, не представляется возможным.

Необычным кажется тот факт, что для образца с большей концентрацией серебра получена меньшая величина коэффициента диффузии. Однако с учетом выражения, описывающего КСХД, такая ситуация может оказаться реальной при определенном изменении соотношения чисел переноса с одной стороны и парциальных коэффициентов диффузии с другой. Одна из возможных причин этого может быть связана с тем, что при возрастании концентрации серебра происходит уменьшение доли свободных позиций в ван-дер-ваальсовой щели, приходящихся на каждый ион серебра, что может привести к уменьшению их подвижности.

#### 4. Заключение

В работе впервые исследована возможность реализации достаточно высокой подвижности ионов серебра

в интеркалированных соединениях на основе диселенида гафния. В исследованных образцах обнаружены поляризационные явления, связанные с самосогласованным характером миграции ионов серебра и электронов при наложении внешнего электрического поля и после его выключения. Установленный характер зависимостей разности потенциалов между различными сечениями образцов от времени качественно соответствует анализу распределения потенциалов в смешанных электронно-ионных проводниках для использованных в работе комбинаций токовых электродов и измерительных зондов [24].

Таким образом, полученные данные показывают, что интеркалированные соединения  $Ag_xHfSe_2$  обладают достаточно высокой подвижностью ионов серебра и по своим электрическим свойствам могут рассматриваться как материалы со смешанной электронно-ионной проводимостью, что является существенным, например, для разработки электродных материалов. Для непосредственного определения коэффициентов диффузии ионов серебра и величины ионной проводимости необходимо проведение дополнительных экспериментов.

## Список литературы

- [1] В.В. Горбачев. Полупроводниковые соединения  $A_2B^{VI}$ . Металлургия, М. (1980) 132 с.
- [2] Ю.Я. Гуревич. Твердые электролиты. Наука, М. (1986) 176 с.
- [3] P. Bruesch, H.U. Beyeler, S. Strasler. Phys. Rev. B **25**, 541 (1982).
- [4] D.L. Greenaway, R. Nitsche. J. Phys. Chem. Solids **26**, 1445 (1965).
- [5] A.H. Rechak, S. Auluk. Physica B **363**, 25 (2005).
- [6] C. Kreis, S. Werth, R. Adelung, L. Kipp, M. Skibowski, E.E. Krasovskii, W. Schattke. Phys. Rev. B **68**, 235 331 (2003).
- [7] M. Inoue, H.P. Hughes, A.D. Yoffe. Adv. Phys. **38**, 565 (1989).
- [8] J. Molenda. Solid State Ionics **176**, 1687 (2005).
- [9] В.Г. Плещев, Н.В. Баранов, И.А. Мартъянова. ФТТ **48**, 1843 (2006).
- [10] 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).
- [11] Н.В. Селезнева. Автореф. канд. дис. Уральский федеральный университет, Екатеринбург (2011). 21 с.
- [12] Ali H. Reshak. J. Phys. Chem. A **113**, 1635 (2009).
- [13] Y. Tazuke, K. Kuwazawa, Y. Onishi, T. Hashimoto. J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 2534 (1991).
- [14] А.А. Титов, А.И. Меренцов, А.Е. Карькин, А.Н. Титов, В.В. Федоренко. ФТТ **51**, 217 (2009).
- [15] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. ФТТ **54**, 673 (2012).
- [16] J.I. Meakin, P.C. Klipstein, R.H. Friend. J. Phys. C **20**, 271 (1987).
- [17] Л.С. Красавин, М.В. Спицын, А.Н. Титов. ФТТ **39**, 61 (1997).
- [18] А.Н. Титов. ФТТ **51**, 675 (2009).
- [19] А.Н. Титов, З.А. Ягафарова, Н.Н. Биккулова. ФТТ **45**, 1968 (2003).
- [20] H. Wada, O. Amiel, A. Sato. J. Alloys Comp. **219**, 55 (1995).
- [21] H. Wada, O. Amiel, A. Sato. Solid State Ionics **79**, 129 (1995).
- [22] Н.А. Секушин. Электрохимия **45**, 889 (2009).
- [23] М.Д. Волнянский, С.Н. Пляка, М.П. Трубицын, Я.А.Х. Обайдат. ФТТ **54**, 471 (2012).
- [24] I. Jokota. J. Phys. Soc. Jpn. **16**, 2213 (1961).
- [25] S. Miyatani. J. Phys. Soc. Jpn. **10**, 786 (1955).
- [26] В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. Электрохимия твердых электролитов. Химия, М. (1978). 312 с.
- [27] В.Н. Чеботин. Успехи химии **55**, 914 (1986).