

03,12

## Особенности электро- и массопереноса в диселениде гафния, интеркалированном серебром

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

E-mail: Valery.Pleschov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 28 декабря 2012 г.)

Особенности переноса заряда в интеркалированных образцах  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$  впервые исследованы на переменном токе с использованием методики импедансной спектроскопии. Выявлено ускорение релаксационных процессов в переменном поле при возрастании содержания серебра в образцах. Комплексная проводимость ( $Y$ ) испытывает частотную дисперсию, которая описывается степенным законом  $Y \sim \omega^s$ , что характерно для прыжкового механизма проводимости. Для соединений  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$  получены меньшие времена релаксации по сравнению с наблюдаемыми в образцах диселенида гафния, интеркалированного атомами меди, что свидетельствует о большей подвижности носителей заряда в соединениях, интеркалированных серебром. Возможность переноса ионов серебра в  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$  подтверждена измерениями с использованием метода ЭДС электрохимических ячеек.

### 1. Введение

Дихалькогениды переходных элементов IV и V групп с общей формулой  $\text{TX}_2$  обладают естественной слоистой структурой, в которой гексагонально упакованные слои переходного металла ( $T$ ) располагаются между двумя слоями халькогена ( $X$ ). Слабая связь между соседними слоями халькогена позволяет внедрять (интеркалировать) в межслоевое пространство атомы других элементов и таким образом значительно изменять физические свойства соединений [1–3]. Среди соединений данного класса большое внимание в последние десятилетия уделялось исследованию интеркалированных дихалькогенидов титана  $\text{M}_x\text{TiX}_2$ , в которых в зависимости от сорта и концентрации внедренных ( $M$ ) атомов и от типа соединения-матрицы было выявлено большое разнообразие в поведении физических свойств. В частности, в интеркалированных дихалькогенидах титана наблюдалось формирование сверхструктур, фазовые переходы в состояние с волной зарядовой плотности, возникновение сверхпроводящего состояния или различных магнитных состояний [4–6]. Самостоятельный интерес представляют исследования явлений электронного и ионного переноса заряда в подобных соединениях, которые могут открыть новые возможности для их практического использования. Так, например, некоторые дихалькогениды переходных металлов, интеркалированные атомами лития, уже находят применение в качестве электродов для химических источников тока [7,8]. Согласно имеющимся литературным данным значительная ионная проводимость может наблюдаться также в соединениях  $\text{M}_x\text{TX}_2$ , в которых в качестве интеркалированных атомов  $M$  выступают атомы меди и серебра. Исследование распределения электронной плотности ионов

меди в соединениях  $\text{Cu}_x\text{TiS}_2$  показало, что ионы меди слабо связаны с ионами серы в прилегающих слоях. Вследствие этого они могут обладать значительной подвижностью, что делает эти и подобные им соединения перспективными в качестве электродов для химических источников тока [9]. Кроме этого, имеются также экспериментальные данные об ионной проводимости в дихалькогенидах титана и циркония, обусловленной переносом ионов серебра [10–12]. В частности, для соединений  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$  при температурах 450–550 К были определены достаточно высокие значения коэффициента сопряженной химической диффузии  $D \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  и величина ионной проводимости  $\sigma_i \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$  [12].

Несмотря на то, что интеркалированные соединения на основе дихалькогенидов гафния мало изучены, тем не менее в системе  $\text{Ag-Hf-S}$  обнаружено несколько соединений со слоистой структурой, обладающих достаточно высокой ( $\sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ ) ионной проводимостью при комнатной температуре [13]. Наши предыдущие исследования образцов  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$  [14] показали наличие в них поляризационных явлений, которые, согласно литературным данным [15,16], являются характерными для материалов со смешанной электронно-ионной проводимостью. С целью получения дополнительных сведений о явлениях электро- и массопереноса в интеркалированных дихалькогенидах переходных металлов в настоящей работе предприняты исследования соединений  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$  с использованием импедансной спектроскопии, а также метода ЭДС электрохимических ячеек.

### 2. Эксперимент

Образцы  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$  ( $x = 0.1, 0.2$ ) были подготовлены из материалов, синтезированных и аттестованных

для предыдущих исследований этой системы [14]. Образцы для исследований представляли собой таблетки диаметром 10 мм и толщиной 2 мм. Измерение импедансных спектров образцов производилось с использованием измерителя импеданса Z-3000 в диапазоне линейных частот ( $\nu$ ) от 10 Hz до 3 МГц. Для определения разности химических потенциалов серебра в образцах по отношению к металлическому серебру была использована электрохимическая ячейка  $\text{Ag1/RbAg}_4\text{I}_5/\text{Ag}_x\text{HfSe}_2/\text{RbAg}_4\text{I}_5/\text{Ag2}$ . Такая конструкция ячейки позволяла пропускать через нее ионный ток, благодаря использованию соединения  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , обладающего высокой ионной проводимостью [17], а также проводить измерения электродвижущих сил, возникающих между электродами Ag1 и Ag2 и соответствующими сечениями образцов при разомкнутой внешней цепи. Все измерения осуществлялись при комнатной температуре.

### 3. Результаты

Импедансные спектры, полученные на образцах  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$  ( $x = 0.1; 0.2$ ), приведены на рис. 1 в виде зависимости мнимой части импеданса ( $-\text{Im}Z$ ) от действительной ( $\text{Re}Z$ ). Эти зависимости на комплексной плоскости представляют собой дуги окружностей, радиус которых уменьшается при увеличении содержания серебра в образцах. Согласно литературным данным [18,19] подобный вид зависимостей может быть описан в приближении эквивалентной схемы, состоящей из параллельно соединенных между собой активного сопротивления и емкости. Однако, как можно заметить, полученные кривые не являются идеальными полуокружностями. В частности, можно отметить некоторую асимметрию представленных кривых, а также смещение центра полуокружностей ниже оси абсцисс. Эти искажения свидетельствуют о несоответствии поведения импеданса в данных образцах дебаевской модели релаксации и могут быть связаны либо с наличием нескольких дискретных параметров эквивалентной схемы, либо с непрерывным распределением этих параметров около некоторого среднего значения. В частности, отклонения от дебаевской модели могут быть связаны с процессами переноса заряда как по объему зерен, так и по межзеренным границам, каждый из которых характеризуется различными значениями параметров.

Частоты, при которых мнимая часть импеданса на рис. 1 принимает максимальное значение ( $\omega_m = 2\pi\nu_m$ ), составляют 615 kHz и 4.1 МГц для образцов с  $x = 0.1$  и 0.2 соответственно. Эти данные позволяют определить характерные времена релаксации  $\tau = 1/\omega_m$ , которые составляют  $1.6 \cdot 10^{-6}$  s и  $2.4 \cdot 10^{-7}$  s, и могут быть интерпретированы как времена оседлой жизни носителей заряда. Полученные значения оказались существенно меньше тех, которые были определены нами при подобных исследованиях на медьсодержащих образцах сравнимого состава [20]. Такое различие свидетельствует

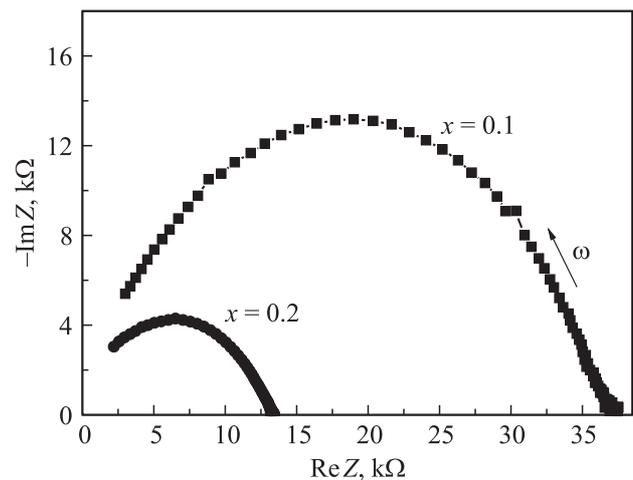


Рис. 1. Импедансные спектры образцов  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$ .

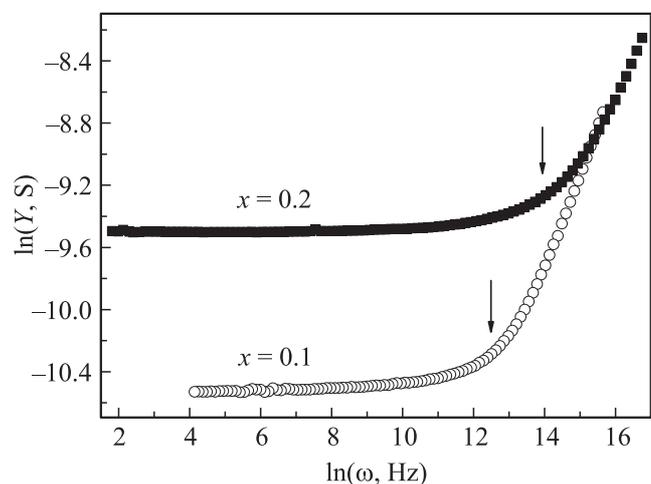


Рис. 2. Зависимости комплексной проводимости образцов  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$  от частоты. Стрелками отмечена область перехода к частотной дисперсии.

о том, что при использовании одинаковых матриц для интеркалирования ( $\text{HfSe}_2$ ) перенос заряда в серебросодержащих образцах происходит значительно быстрее, чем в медьсодержащих, что, возможно, связано с большей подвижностью ионов серебра. Последнее в свою очередь может являться следствием меньшей энергии связи интеркалированных ионов серебра с решеткой соединения-матрицы по сравнению с ионами меди.

Данные импедансной спектроскопии могут дать полезные сведения о микроскопическом механизме движения носителей заряда. На рис. 2 в логарифмическом масштабе приведены частотные зависимости комплексной проводимости ( $Y$ ). Для обоих образцов на этих зависимостях можно выделить две области. Первая область представляет собой частотно независимое плато, а вторая представляет собой область частотной дисперсии, которая может быть описана выражением  $Y \sim A\omega^s$ . Степенная зависимость комплексной проводимости от

частоты характерна для большого числа материалов, в которых поведение носителей заряда осуществляется по прыжковому механизму и известно как „универсальный динамический отклик“ (UDR) [21–23]. Согласно теоретическим представлениям [24] в случае прыжковой проводимости показатель степени  $s$  в выражении для частотной дисперсии должен быть меньше единицы. Значения  $s$ , определенные путем аппроксимации полученных зависимостей в высокочастотной области, составляют 0.58 и 0.44 для образцов с  $x = 0.1$  и 0.2 соответственно. Эти значения близки по величине к ранее определенным показателям частотной дисперсии для образцов  $\text{Cu}_x\text{HfSe}_2$  (0.55 и 0.41) [20], что свидетельствует об идентичности механизмов переноса заряда в этих соединениях. Однако частоты ( $\omega$ ), при которых в образцах  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$  начинает проявляться частотная дисперсия и которые в литературе называют прыжковой частотой [25], составляют 270 и 1190 kHz для  $x = 0.1$  и 0.2 соответственно. Эти значения прыжковой частоты примерно в два раза превышают величины, полученные нами ранее для идентичных по составу образцов  $\text{Cu}_x\text{HfSe}_2$ , что вполне коррелирует с отмеченным выше уменьшением времен релаксации, полученным из сравнения импедансных спектров для двух систем.

Для исследования процессов массопереноса в образцах нами была использована электрохимическая ячейка  $\text{Ag1/RbAg}_4\text{I}_5/\text{Ag}_x\text{HfSe}_2/\text{RbAg}_4\text{I}_5/\text{Ag2}$ , которая позволяла пропускать через образец ионный ток. При пропускании тока через ячейку в образце формируется градиент химического потенциала ионов серебра за счет возникновения градиента концентрации, противоположного направлению пропускаемого тока и обеспечивающего диффузионный перенос заряда от положительного полюса источника тока к отрицательному. Установившийся градиент концентрации сохраняется и в момент выключения тока. Различие в концентрации атомов серебра на противоположных границах образца может быть проконтролировано измерениями электродвижущих сил (ЭДС), возникающих в электрохимической ячейке между серебряными электродами и соответствующими границами образцов  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$ . Как известно, ЭДС ячейки ( $E$ ) определяется разностью химических потенциалов серебра в образце и серебра в металлическом серебре (электроде) в соответствии с выражением [26,27]  $eE = (\mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}}^{\text{smpl}})$ , где  $\mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}}$  — химический потенциал атомов серебра в металлическом серебре,  $\mu_{\text{Ag}}^{\text{smpl}}$  — химический потенциал серебра в образце. В случае идеальных растворов химический потенциал частиц зависит от их концентрации ( $C$ ) и определяется выражением  $\mu = \mu^* + RT \ln C$ . В неидеальных системах концентрация  $C$  должна быть заменена активностью компонента  $a = \gamma C$ , где  $\gamma$  — коэффициент активности.

На рис. 3 и 4 показаны зависимости ЭДС электрохимических ячеек для образцов с  $x = 0.1$  и  $x = 0.2$  после пропускания ионного тока в направлении от Ag1 к Ag2. Знак ЭДС на приведенных графиках соответствует

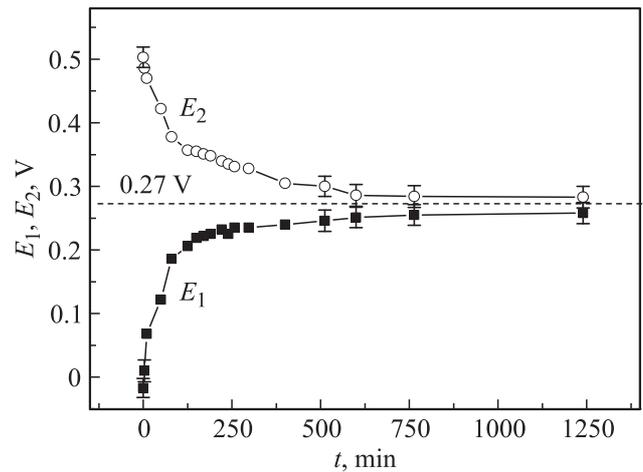


Рис. 3. Зависимости ЭДС электрохимических ячеек  $\text{Ag1/F/Ag}_{0.1}\text{HfSe}_2$  ( $E_1$ ) и  $\text{Ag2/F/Ag}_{0.1}\text{HfSe}_2$  ( $E_2$ ). ( $F = \text{RbAg}_4\text{I}_5$ ).

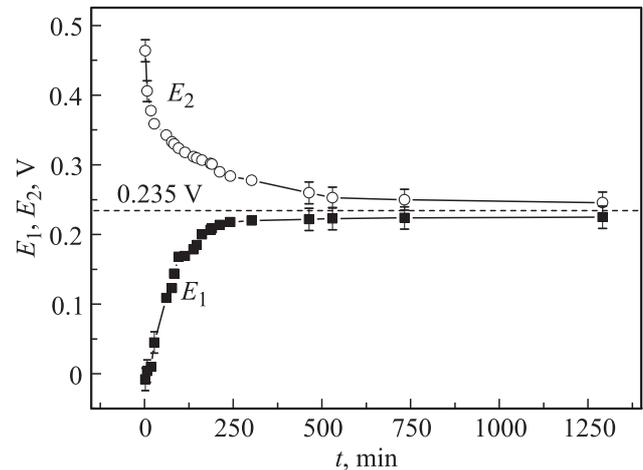


Рис. 4. Зависимости ЭДС электрохимических ячеек  $\text{Ag1/F/Ag}_{0.2}\text{HfSe}_2$  ( $E_1$ ) и  $\text{Ag2/F/Ag}_{0.2}\text{HfSe}_2$  ( $E_2$ ). ( $F = \text{RbAg}_4\text{I}_5$ ).

знаку потенциала металлического электрода. Нижние кривые  $E_1(t)$  соответствуют левой ячейке, т.е. тому ее краю, который при пропускании тока был подключен к положительному полюсу источника тока и отражает разность химических потенциалов между электродом Ag1 и левым краем образца. Значения ЭДС на нижних кривых в начальный момент времени после выключения тока в пределах экспериментальной погрешности оказываются близкими к нулю, что соответствует равновесию с чистым серебром. На противоположном конце ячейки значения ЭДС оказываются заметно выше (см. верхние кривые  $E_2(t)$  на рис. 3 и 4), что соответствует большей разнице химических потенциалов между электродом Ag2 и правым краем образца, а следовательно, меньшей концентрации (активности) серебра в этом сечении образцов. Как видно, величины  $E_1$  и  $E_2$  с течением времени выравниваются, стремясь к одинаковым для каждого

образца значениям, что соответствует выравниванию концентрации серебра по длине образцов. Эти установленные значения равны  $(235 \pm 10)$  mV для  $\text{Ag}_{0.1}\text{HfSe}_2$  и  $(270 \pm 10)$  mV для  $\text{Ag}_{0.2}\text{HfSe}_2$ . После пропускания тока в противоположном направлении (от  $\text{Ag}_2$  к  $\text{Ag}_1$ ) близким к нулю оказывается начальное значение  $E_2$ . Кривые зависимостей ЭДС соответствующих ячеек от времени меняются местами, но имеют подобный вид, что свидетельствует об обратимости кинетических процессов, протекающих в исследуемых материалах. Проведенные исследования являются важным дополнением к ранее полученным данным по исследованию поляризационных явлений в этих материалах [14] и подтверждают возможность сосуществования ионного электро- и массопереноса в соединениях  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$ .

#### 4. Заключение

Впервые на поликристаллических образцах диселенида гафния, интеркалированного атомами серебра, проведены исследования комплексного импеданса на переменном токе. Импедансные спектры имеют вид полукругов, что соответствует эквивалентной схеме с параллельным соединением активного сопротивления и емкости. Установлено, что при повышении содержания серебра в соединениях  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$  происходит уменьшение времени релаксации от  $1.6 \cdot 10^{-6}$  s при  $x = 0.1$  до  $2.4 \cdot 10^{-7}$  s при  $x = 0.2$ . Эти значения являются существенно меньшими по сравнению с временами релаксации в исследованных ранее образцах системы  $\text{Cu}_x\text{HfSe}_2$  [20], что свидетельствует о большей подвижности носителей заряда в соединениях, интеркалированных серебром. В пользу этого свидетельствует и возрастание прыжковой частоты, начиная с которой наблюдается частотная дисперсия комплексной проводимости.

Впервые примененный для исследований образцов  $\text{Ag}_x\text{HfSe}_2$  метод ЭДС электрохимических ячеек подтверждает заключение о подвижности ионов серебра в этих соединениях, сделанное ранее на основе наблюдения поляризационных явлений [14].

#### Список литературы

- [1] M. Inoue, H.P. Hughes, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **38**, 565 (1989).
- [2] S.S.P. Parkin, R.H. Friend. *Phil. Mag. B* **41**, 65 (1980).
- [3] S.S.P. Parkin, R.H. Friend. *Phil. Mag. B* **41**, 95 (1980).
- [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. Мушиков, В.И. Максимов. *ФТТ* **53**, 308 (2011).
- [7] M.S. Whittingham, F.R. Gamble. *Mater. Res. Bull.* **10**, 363 (1975).
- [8] J. Rouxel, L. Trichet, P. Chevalier, P. Colombet, O.F. Ghaloun. *J. Solid State Chem.* **29**, 311 (1978).
- [9] A.H. Reshak. *J. Phys. Chem. A.* **113**, 1635 (2009).
- [10] Л.С. Красавин, М.В. Спицын, А.Н. Титов. *ФТТ* **39**, 61 (1997).
- [11] А.Н. Титов, З.А. Ягафарова, Н.Н. Биккулова. *ФТТ* **45**, 1968 (2003).
- [12] А.Н. Титов. *ФТТ* **51**, 675 (2009).
- [13] H. Wada, O. Amiel, A. Sato. *J. Alloys Comp.* **219**, 55 (1995).
- [14] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. *ФТТ* **55**, 14 (2013).
- [15] I. Jokota. *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 2213 (1961).
- [16] S. Miyatani. *J. Phys. Soc. Jpn.* **10**, 786 (1955).
- [17] Ю.Я. Гуревич. *Твердые электролиты*. Наука, М. (1986) 176 с.
- [18] MirHasan, Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov, Y. Bakis, F. Salehli. *J. Appl. Phys.* **108**, 074114 (2010).
- [19] Ю.М. Поплавко, Л.П. Переверзева, И.П. Раевский. *Физика активных диэлектриков*. Изд-во ЮФУ, Ростов н/Д (2009). 480 с.
- [20] В.Г. Плещев, Н.В. Баранов, Н.В. Мельникова, Н.В. Селезнева. *ФТТ* **54**, 1271 (2012).
- [21] P. Lunkenheimer, A. Loidl. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 207601-1 (2003).
- [22] A.S. Nowick, A.V. Vaysleyb, I. Kuskovsky. *Phys. Rev. B* **58**, 8398 (1998).
- [23] Wei Li, R.W. Schwartz. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 242906 (2006).
- [24] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Т. 1. Мир, М. (1982). 368 с.
- [25] S. Kallel, A. Nasri, N. Kallel, H. Rahmouni, O. Penā, K. Khirouni, M. Oumezzine. *Physica B* **406**, 2172 (2011).
- [26] C. Wagner. *Z. Electrochem. B* **40** (7A), 364 (1934).
- [27] К. Вагнер. *Термодинамика сплавов*. ГНТИ, М. (1957). 178 с.