

03

Влияние концентрации интеркалированных атомов и температуры на релаксационные процессы при переносе заряда в соединениях Cu_xHfSe_2

© 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 26 февраля 2015 г.)

На интеркалированных образцах Cu_xHfSe_2 ($x = 0.1, 0.2$) впервые получены температурные зависимости импедансных спектров в области частот $0.1 \text{ Hz} - 5 \text{ MHz}$. Показано, что характерные времена релаксационных процессов уменьшаются при возрастании содержания меди в образцах и при увеличении температуры. При этом область частотной дисперсии комплексной проводимости смещается в область более высоких частот. Частотные и температурные зависимости тангенса угла потерь для исследованных образцов являются характерными для потерь на сквозную проводимость.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (проект № 2582) и РФФИ (проект № 13-02-00364-а).

1. Введение

Электрические свойства интеркалированных дихалькогенидов переходных металлов с общей формулой M_xTX_2 (где T — элемент 4 или 5 группы Периодической таблицы, M — атом интеркалянта, X — S, Se) исследовались многими авторами. Основное внимание было уделено соединениям, интеркалированным $3d$ -переходными элементами. В этом случае электрические свойства представляли интерес как отклик на формирующееся магнитное состояние и происходящие в этих материалах различные магнитные фазовые превращения [1–3].

Однако особенности переноса заряда в таких материалах со слоистой структурой имеют важное самостоятельное значение. Подтверждением этого являются результаты, полученные при исследовании явлений электропереноса в материалах, интеркалированных элементами $1B$ -группы, такими как медь и серебро. Имеется целый ряд работ, посвященных изучению кинетических свойств соединений, таких как Ag_xTiX_2 и Ag_xZrX_2 ($X = \text{S, Se}$), где наряду с характеристиками электронного переноса, были получены данные о наличии достаточно высокой подвижности ионов серебра в таких соединениях [4–6]. Физические свойства интеркалированных соединений на основе дихалькогенидов гафния исследованы значительно меньше, однако имеются работы, посвященные синтезу и исследованию серебросодержащих фаз в сульфидных соединениях гафния, таких как Ag_2HfS_3 и Ag_4HfS_8 . Эти соединения также имеют слоистую атомную структуру и обладают достаточно высокой ионной проводимостью даже при комнатной температуре, где число переноса ионов серебра близко к единице [7,8]. Ранее выполненные нами исследования

соединений Ag_xHfSe_2 показали наличие поляризационных явлений в образцах [9], а использование метода ЭДС электрохимических ячеек позволило получить дополнительные данные о подвижности ионов серебра в этих соединениях [10].

Возможность ионной миграции в подобных материалах связана с тем, что связи, формируемые интеркалированными ионами меди и серебра с решеткой матрицы, носят преимущественно ионный характер, что было подтверждено результатами расчета распределения электронной плотности в дисульфиде титана, интеркалированном медью [11]. По этим данным был сделан вывод, что ионы меди не образуют ковалентных связей со слоями TiX_2 и вследствие этого могут обладать значительной подвижностью. Подтверждением ионного характера связей ионов первой группы служат данные о концентрационной зависимости параметров элементарной ячейки. Внедрение меди и серебра в дихалькогениды титана и гафния, как показано в ряде работ [12–14], вызывало возрастание параметра c кристаллической решетки по сравнению с исходными матрицами. Установление же ковалентных связей между атомами $3d$ -элементов и слоями TX_2 , как правило, приводит к уменьшению параметра c [15,16].

Ранее нами при исследовании температурных зависимостей электросопротивления интеркалированных медью образцов Cu_xHfSe_2 на постоянном токе было обнаружено резкое возрастание электрического сопротивления по сравнению с исходным диселенидом гафния [17]. Было высказано предположение, что причиной такого поведения может являться локализация носителей заряда на примесных центрах и перенос заряда в этом случае мог осуществляться по прыжковому механизму.

Подтверждением этого явились результаты анализа этих зависимостей в соответствии с моделью Мотта, указывающие на то, что в интеркалированных медью образцах, по-видимому, имеет место механизм проводимости с переменной длиной прыжков. Результаты, полученные методом импедансной спектроскопии на этих образцах, подтверждают предположение о прыжковом механизме переноса заряда. При этом показано, что релаксационные процессы ускоряются при возрастании содержания меди в образцах. Была обнаружена также частотная зависимость комплексной проводимости, удовлетворительно описываемая универсальным динамическим откликом (UDR) и характерная для полупроводниковых, стеклообразных материалов, ионных проводников. Метод импедансной спектроскопии, в ряде случаев позволяющий разделить и определить вклады от различных элементов микроструктуры в полную проводимость образца, широко применяется как в прикладных, так и в фундаментальных исследованиях [18]. Эффективность этого метода обусловлена тем, что большинство синтезируемых функциональных материалов являются керамиками, как и исследуемые в настоящей работе образцы. Однако ранее выполненные импедансные исследования образцов в системе $\text{Cu}-\text{HfSe}_2$ [17] были проведены только при комнатной температуре. В настоящей работе проведены исследования импедансных спектров таких образцов в значительно более широкой частотной области и при различных температурах, что, наряду с уже имеющимися данными, позволит получить более детальные сведения относительно особенностей переноса заряда в переменных полях и влиянии температуры на транспортные характеристики и релаксационные процессы в интеркалированных материалах.

2. Эксперимент

Исходный диселенид гафния синтезировался методом твердофазных реакций из исходных элементов в вакуумированных кварцевых ампулах, как это производилось ранее для синтеза дихалькогенидов титана, интеркалированных материалов на их основе и детально описано в целом ряде работ [13–16]. Поскольку качество интеркалированных образцов прежде всего зависит от совершенства исходной матрицы, была проведена тщательная рентгенографическая аттестация полученного дихалькогенида гафния на дифрактометре Bruker D8 Advance в $\text{CuK}\alpha$ излучении. Результаты аттестации подтвердили однофазность исходной матрицы и соответствие ее кристаллической структуры структурному типу CdI_2 . Однофазное состояние было также установлено и для исследуемых образцов Cu_xHfSe_2 ($x = 0.1, 0.2$), приготовленных на основе HfSe_2 .

Для измерения электросопротивления были приготовлены прессованные и дополнительно спеченные образцы цилиндрической формы диаметром 4.2 mm и длиной 10 mm. Измерения на переменном токе проводи-

лись в интервале 250–350 K и в диапазоне линейных частот (ν) 0.1 Hz–5 MHz с использованием универсального анализатора частотного отклика Solartron 1260A. Измерения с точностью 0.1% проводили по группе программно выбранных по частоте точек, при амплитуде возбуждающего сигнала 200 mV. Вследствие того, что интеркалированные образцы обладали высокими значениями электросопротивления, все измерения проводились двухэлектродным методом. Для уменьшения контактного сопротивления на торцовые поверхности образцов наносилась проводящая паста, что обеспечивало их эквипотенциальность и одинаковость значений тока по сечению образцов.

3. Результаты

На рис. 1 и 2 представлены импедансные спектры образцов Cu_xHfSe_2 ($x = 0.1, 0.2$), полученные при различных температурах 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 температуры, а сами спектры на комплексной плоскости смещаются по направлению к началу координат.

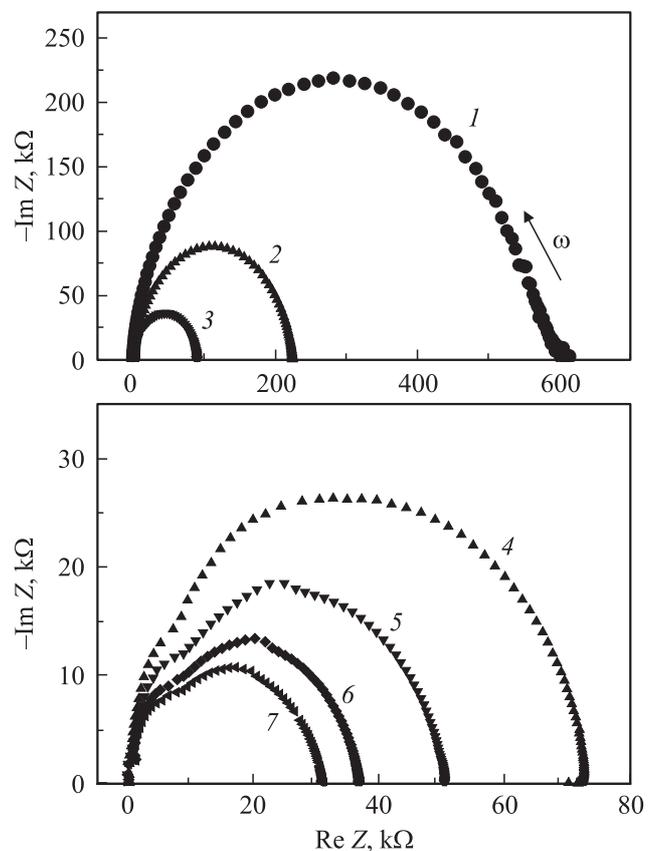


Рис. 1. Импедансные спектры $\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$ при различных температурах, K: 250 (1), 275 (2), 296 (3), 305 (4), 316 (5), 330 (6), 339 (7).

Значения частот, соответствующих максимуму импедансных спектров (ω_{max}), времен релаксации ($\tau_{eff} = 1/\omega_{max}$) и частот, соответствующих началу частотной дисперсии (ω_{jump}), для образцов $Cu_{0.1}HfSe_2$ и $Cu_{0.2}HfSe_2$ при различных температурах

$Cu_{0.1}HfSe_2$				$Cu_{0.2}HfSe_2$			
T, K	ω_{max}, kHz	$\tau_{eff}, \mu s$	ω_{jump}, kHz	T, K	ω_{max}, kHz	$\tau_{eff}, \mu s$	ω_{jump}, kHz
250	39.5	25.3	36.4	275	443	2.2	301
275	125.6	8	125.6	290	885	1.13	527
296	395	2.53	360	295	992	1.0	880
305	992	1.0	1042	305	1350	0.74	973
316	1557	0.64	1570	313	1570	0.63	1130
330	1764	0.56	2200	323	1820	0.55	1488
339	2200	0.45	3140	333	2320	0.42	2010

Подобный вид зависимостей согласно литературным данным [18] анализируется в приближении эквивалентной схемы, состоящей из параллельно соединенных между собой активного сопротивления R и емкости C . Пересечение правой части кривых с действительной осью (при $\omega = 2 \cdot \pi \cdot \nu \rightarrow 0$) соответствует сопротивлению образцов на постоянном токе. Стремление спектров к нулевому значению на действительной оси при

высоких частотах свидетельствует о незначительности контактного сопротивления. Несмотря на достаточно низкую начальную частоту (0.1 Hz), на представленных зависимостях не обнаруживается низкочастотной компоненты спектра в виде луча, что можно трактовать как отсутствие поляризационных эффектов на границе образец-электрод.

Можно заметить также, что импедансные кривые не являются идеальными полуокружностями. Отклонение от идеальности с одной стороны проявляется в том, что центры этих полуокружностей расположены ниже действительной оси. При анализе экспериментальных годографов, в которых фигурирует сжатая вдоль мнимой оси полуокружность, часто используют так называемый RQ -контур, где Q — элемент постоянного сдвига фаз, величина которого зависит от частоты [15,16]. Кроме того, можно видеть, что с повышением температуры происходит искажение кривых в области высоких частот, которое может свидетельствовать о проявлении дополнительного механизма переноса заряда. Возможной причиной этого может служить возрастающие различия между объемным и зернограничным вкладами по мере повышения температуры, которые менее существенны при низких температурах. Как правило, высокочастотная область связана с транспортом внутри объема зерна, тогда как дуга, соответствующая более низким частотам отражает вклад межкристаллитных границ [19].

Отмеченные особенности свидетельствуют о том, что представленные результаты не могут быть интерпретированы в рамках модели релаксационных процессов, предполагающей единственные значения активного сопротивления и емкости. В противоположность этому следует учитывать либо наличие нескольких дискретных параметров эквивалентной схемы, либо их непрерывное распределение около некоторого среднего значения. Поскольку полученные данные не позволяют надежно разделить различные вклады, представляется более целесообразным в качестве аппроксимирующей эквивалентной схемы выбрать наиболее простую: единичный RC -контур с параметрами R_{eff} и C_{eff} , зависящими от частоты и соответствующими некоторым эффективным значениям

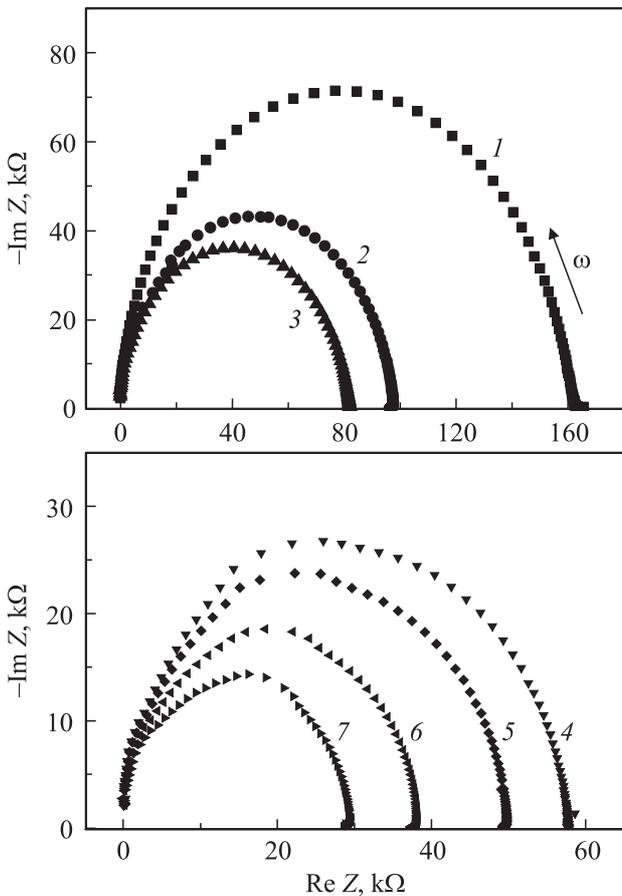


Рис. 2. Импедансные спектры $Cu_{0.2}HfSe_2$ при различных температурах, К: 275 (1), 290 (2), 295 (3), 305 (4), 313 (5), 323 (6), 333 (7).

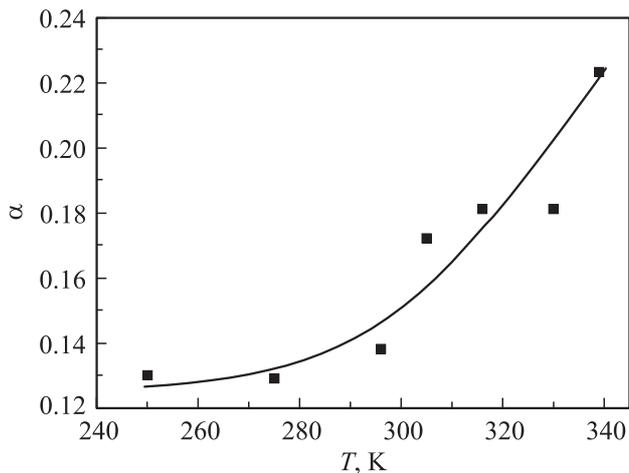


Рис. 3. Зависимость параметра α от температуры для образца $\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$.

сопротивления и емкости образца. В этом случае наблюдаемый максимум на импедансных кривых наблюдается на частоте, соответствующей условию $R_{\text{eff}}C_{\text{eff}}\omega_{\text{max}} = 1$. Из этого условия по значениям ω_{max} были определены величины эффективных (усредненных) времен релаксации носителей заряда $\tau_{\text{eff}} = 1/\omega_{\text{max}}$ в различных образцах и при различных температурах. Сводные данные для каждого образца представлены в таблице. Как это видно из этих данных, частоты ω_{max} , соответствующие максимумам кривых на рис. 1 и 2, увеличиваются, а времена релаксации соответственно уменьшаются при повышении температуры. Можно также заметить, что при температурах выше комнатной значения τ_{eff} для обоих образцов сравнимы между собой, но при понижении температуры имеют значительно меньшую величину для образца с большим содержанием меди. Ранее для образцов с $x = 0.05$ и $x = 0.18$ нами были определены времена релаксации при комнатной температуре [17], которые составляли соответственно $8 \cdot 10^{-6}$ и $1.3 \cdot 10^{-6}$ s. Эти данные хорошо дополняют полученные в настоящей работе результаты, что позволяет в более широком интервале составов установить общую закономерность изменения релаксационных характеристик в образцах данной системы.

Поскольку различные вклады в перенос заряда имеют собственные характеристики, то это должно приводить к увеличению области распределения параметров эквивалентной схемы. Ширина области распределения этих параметров может быть оценена по углу $\pi\alpha/2$ между осью $\text{Re}Z$ и радиусом окружности, проведенным из начала координат к центру этих окружностей, и выражена величиной α , которая количественно характеризует степень отклонения релаксационных процессов от дебаевской модели [18,20]. На рис. 3 представлена температурная зависимость значений α для образца $\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$, которая показывает их возрастание по мере повышения температуры и подтверждает качественные

выводы, сделанные выше. Как видно, значительное увеличение α наблюдается при температурах выше 300 K, где искажения импедансных спектров становятся более заметными.

Было также обнаружено, что на частотных зависимостях комплексной проводимости (Y) исследованных образцов, построенных в логарифмическом масштабе, при различных температурах наблюдались два участка. Первый участок представляет собой частотно независимое плато, где проводимость практически равна значениям, полученным на постоянном токе. При увеличении частоты этот участок сменяется областью частотной дисперсии, описываемой выражением $Y(\omega) \propto \omega^n$. Такая дисперсия, как указывается в литературе [21–23], характерна для различных классов материалов и получила название универсального динамического отклика (UDR),

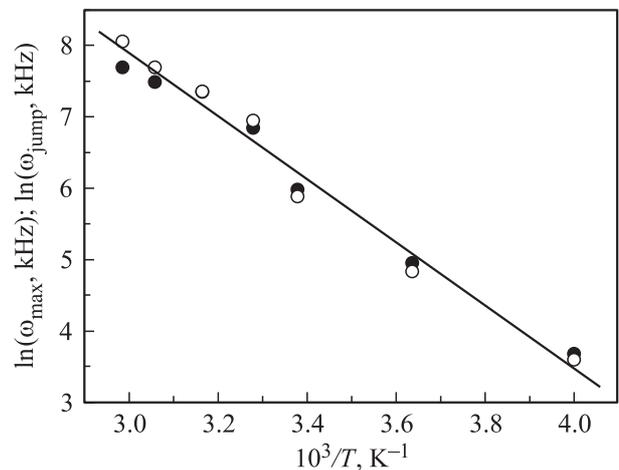


Рис. 4. Зависимости $\ln \omega_{\text{max}}$ (темные символы) и $\ln \omega_{\text{jump}}$ (светлые символы) от обратной температуры для образца $\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$.

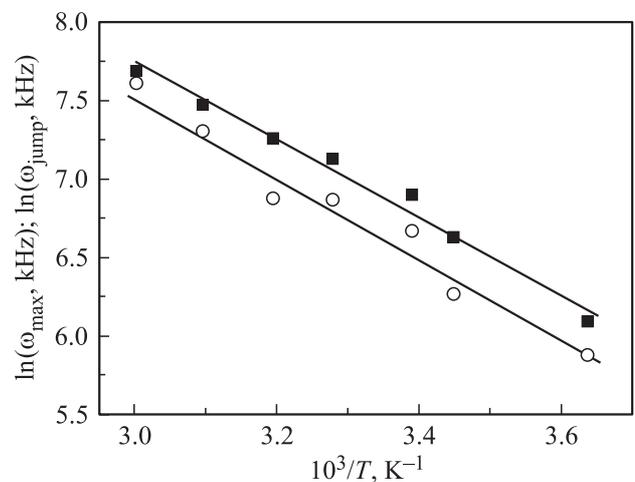


Рис. 5. Зависимости $\ln \omega_{\text{max}}$ (темные символы) и $\ln \omega_{\text{jump}}$ (светлые символы) от обратной температуры для образца $\text{Cu}_{0.2}\text{HfSe}_2$.

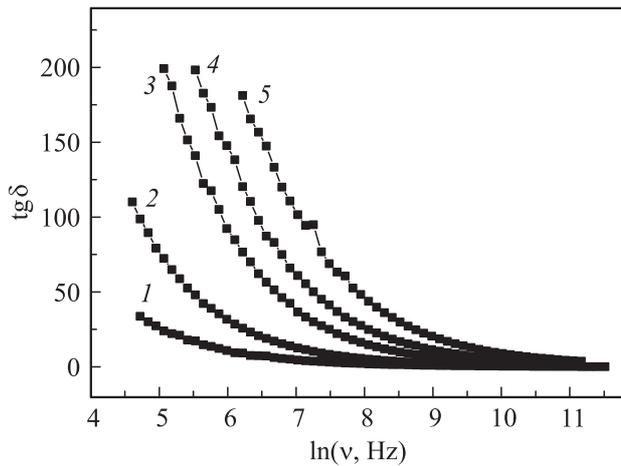


Рис. 6. Частотные зависимости тангенса угла потерь для образца $\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$ при различных температурах, К: 250 (1), 275 (2), 296 (3), 305 (4), 330 (5).

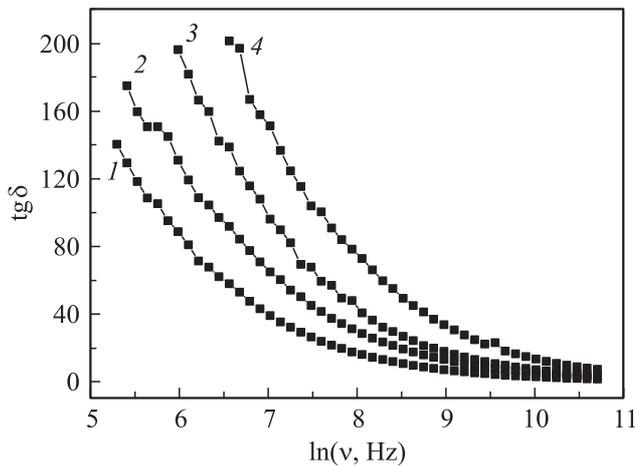


Рис. 7. Частотные зависимости тангенса угла потерь для образца $\text{Cu}_{0.2}\text{HfSe}_2$ при различных температурах, К: 275 (1), 290 (2), 305 (3), 333 (4).

а частота, при которой начинается такая дисперсия — прыжковой частотой (ω_{jump}). Наличие такой дисперсии, согласно литературным данным, обусловлено релаксацией ионной атмосферы при перемещении носителя заряда в новое положение. Обратная ей величина может быть охарактеризована как время оседлой жизни носителя заряда при его возбуждении переменным полем. Величины ω_{jump} для исследованных образцов при различных температурах также представлены в таблице. Как видно, значения ω_{jump} возрастают при увеличении температуры, что качественно соответствует характеру температурных зависимостей значений ω_{max} . При неизменной температуре (295 К) с учетом имеющихся данных [17] увеличение содержания меди в Cu_xHfSe_2 от $x = 0.05$ до $x = 0.2$ также приводит к увеличению прыжковой частоты.

На рис. 4 и 5 представлены зависимости $\ln \omega_{\text{max}}$ и $\ln \omega_{\text{jump}}$ от обратной температуры, которые носят линейный характер и свидетельствуют об активационном характере протекающих процессов. Как видно из графиков, представленные зависимости характеризуются практически одинаковыми значениями энергии активации для каждого образца, которые составляют 0.36 eV для $\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$ и 0.25 eV для $\text{Cu}_{0.2}\text{HfSe}_2$. Эти значения совпадают с данными, полученными при измерениях на постоянном токе [17], что свидетельствует о подобии механизмов переноса заряда в постоянном и переменном полях.

Как следовало из измерений электросопротивления на постоянном токе [17], внедрение меди в диселенид гафния приводит к возрастанию электросопротивления, что соответствует усилению диэлектрических свойств медьсодержащих образцов. При пропускании через образец переменного тока в них могут осуществляться различные механизмы превращения электрической энергии в тепловую. Для характеристики способности диэлектрика рассеивать энергию в электрическом поле 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 [20]. Используя соотношения между действительными и мнимыми составляющими импеданса и адмиттанса [24], тангенс угла потерь ($\text{tg } \delta$) был определен из импедансных данных. На рис. 6 и 7 показаны частотные зависимости $\text{tg } \delta$ для образцов $\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$ и $\text{Cu}_{0.2}\text{HfSe}_2$ при различных температурах. Как видно, величина потерь возрастает при увеличении температуры и уменьшается при возрастании частоты переменного тока. Подобный вид зависимостей характерен для потерь энергии, связанных со сквозной проводимостью [20] и соответствует полупроводниковому характеру проводимости этих соединений.

4. Заключение

В результате экспериментальных исследований импедансных спектров интеркалированных материалов Cu_xHfSe_2 ($x = 0.1, 0.2$) при различных температурах было установлено, что релаксационные процессы, характеризующие перенос заряда, ускоряются при увеличении содержания меди в образцах и при возрастании температуры. Учет ранее полученных данных для других концентраций меди [17] придает данным закономерностям более общий характер.

Частотные зависимости комплексной проводимости испытывают дисперсию начиная с некоторой „прыжковой частоты“ ω_{jump} . Температурные зависимости ω_{jump} и ω_{max} для каждого образца имеют экспоненциальный характер с одинаковыми значениями энергий активации,

которые практически совпадают с ранее полученными величинами из измерений на постоянном токе. Это свидетельствует об идентичности процессов переноса заряда в постоянных и переменных полях. Частотные и температурные зависимости тангенса угла потерь для исследованных образцов показывают, что основным механизмом диссипации энергии при протекании переменного электрического тока являются потери на проводимость.

Список литературы

- [1] Y. Tazuke, T. Miyashita, H. Nakano, R. Sasaki. *Phys. Status Solidi C* **3**, 2787 (2006).
- [2] M.A. Buhanic, M. Danot, P. Colombet, P. Dordor, G. Fillion. *Phys. Rev. B* **34**, 4791 (1986).
- [3] J.F. Garvin, R.C. Morris. *Phys. Rev. B* **21**, 2905 (1980).
- [4] Л.С. Красавин, М.В. Спицын, А.Н. Титов. *ФТТ* **39**, 61 (1997).
- [5] А.Н. Титов, З.А. Ягафарова, Н.Н. Биккулова. *ФТТ* **45**, 1968 (2003).
- [6] А.Н. Титов. *ФТТ* **51**, 675 (2009).
- [7] H. Wada, O. Amiel, A. Sato. *J. Alloys Comp.* **219**, 55 (1995).
- [8] H. Wada, O. Amiel, A. Sato. *Solid State Ionics.* **79**, 129 (1995).
- [9] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. *ФТТ* **55**, 14 (2013).
- [10] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. *ФТТ* **55**, 1281 (2013).
- [11] A.H. Reshak. *J. Phys. Chem. A* **113**, 1635 (2009).
- [12] Y. Tazuke, K. Kuwazawa, Y. Onishi, T. Hashimoto. *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 2534 (1991).
- [13] А.А. Титов, А.И. Меренцов, А.Е. Карькин, А.Н. Титов, В.В. Федоренко. *ФТТ* **51**, 217 (2009).
- [14] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. *ФТТ* **54**, 673 (2012).
- [15] А.В. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, Н.В. Баранов, Л.С. Красавин. *ФТТ* **42**, 2029 (2000).
- [16] В.Г. Плещев, Н.В. Топорова, А.Н. Титов, Н.В. Баранов. *ФТТ* **46**, 1153 (2004).
- [17] В.Г. Плещев, Н.В. Баранов, Н.В. Мельникова, Н.В. Селезнева. *ФТТ* **54**, 1271 (2012).
- [18] E. Barsoukov, J.R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications.* John Wiley & Sons, Inc. (2005).
- [19] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. *Ионика твердого тела.* Изд-во СПбГУ (2000). Т. 1. 616 с.
- [20] Ю.М. Поплавко, Л.П. Переверзева, И.П. Раевский. *Физика активных диэлектриков.* Изд-во ЮФУ, Ростов н/Д (2009). 480 с.
- [21] P. Lunkenheimer, A. Loidl. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 207601 (2003).
- [22] A.S. Nowick, A.V. Vaysleyb, I. Kuskovsky. *Phys. Rev. B* **58**, 8398 (1998).
- [23] S. Kallel, A. Nasri, N. Kallel, H. Rahmouni, O. Penã, K. Khirouni, M. Oumezzine. *Physica B* **406**, 2172 (2011).
- [24] Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук. *Основы импедансной спектроскопии композитов.* Изд. БГУ, Минск (2005). 150 с.