

04,12

## Дисперсия диэлектрической проницаемости и электрического модуля в соединениях $Ag_xHfS_2$ со слоистой структурой

© 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 4 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 4 ноября 2022 г.

Принята к публикации 14 ноября 2022 г.

По данным импедансной спектроскопии в интеркалированных образцах  $Ag_xHfS_2$  обнаружена значительная частотная дисперсия действительной и мнимой составляющих диэлектрической проницаемости. При использовании модульного формализма были определены времена диэлектрической релаксации, уменьшающиеся по величине при возрастании содержания серебра в образцах. Показано их совпадение с временами релаксации, определенными по частотным зависимостям мнимых частей комплексного импеданса.

**Ключевые слова:** интеркалаты, импеданс, дисульфид гафния, серебро, диэлектрическая проницаемость, электрический модуль.

DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54295.520

### 1. Введение

Изучению дихалькогенидов переходных металлов с общей формулой  $TX_2$  ( $T = 3d$  металл,  $X = S, Se, Te$ ) в последнее время посвящено много работ. Особенностью этих материалов является квазидвумерный характер их кристаллической структуры, что дает возможность модифицировать их свойства путем внедрения (интеркалирования) между слоями  $TX_2$  атомов других элементов [1–4]. Дисульфид гафния по своей кристаллической структуре также относится к этой группе соединений. Его структура представляет собой совокупность структурных фрагментов S-Hf-S, связанных между собой посредством слабого ван-дер Ваальсового (ВдВ) взаимодействия.

В ранее выполненной работе были изучены электрические свойства интеркалированных соединений  $Ag_xHfS_2$  в постоянном и переменном полях, в результате которых был установлен активационный характер проводимости и ее частотная дисперсия [5]. Было сделано предположение, что в процессах переноса заряда значительный вклад могут давать и подвижные ионы серебра. Такое предположение представляется вполне вероятным, поскольку в литературе имеется ряд сообщений о существовании ионной проводимости в других серебросодержащих соединениях титана и гафния [6,7]). Так, например, в соединении  $Ag_4Hf_3S_8$ , также имеющим слоистую структуру, число переноса для ионов серебра близко к единице, а величина ионной проводимости составляет около  $10^{-3}$  S/cm [7]. Исследования соединений  $Ag_xHfSe_2$  показали наличие в них поляризационных явлений. Возникающая при этом разность концентраций серебра в металлическом электроде (Ag) и в образцах  $Ag_xHfSe_2$  приводила к формированию ЭДС в электрохи-

мических ячейках с использованием образцов в качестве твердого электролита [8].

Перераспределение подвижных ионов в электрическом поле, приводящее к процессам поляризации, одновременно формирует диэлектрический отклик на внешнее электрическое поле. Диэлектрические характеристики подобных серебросодержащих интеркалированных соединений ранее практически не исследовались, и настоящая работа посвящена их изучению.

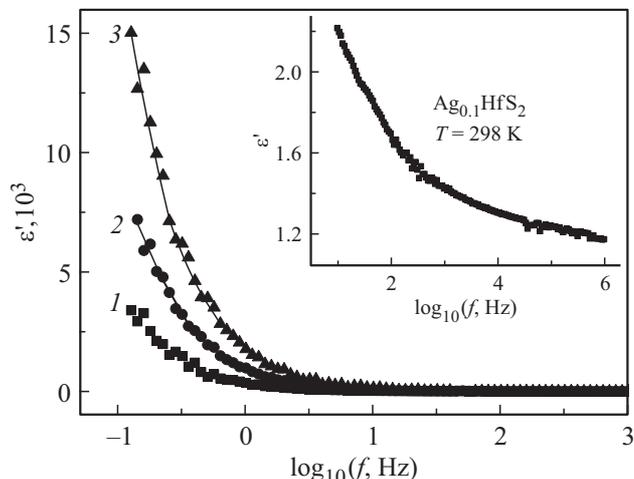
### 2. Эксперимент

Получение исходного дисульфида гафния, служащего матрицей для интеркалирования и синтез поликристаллических образцов  $Ag_xHfS_2$  ( $x = 0.1; 0.2$ ) было выполнено методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах в две стадии. Такая технология ранее неоднократно использовалась для синтеза интеркалированных материалов и детально описана в ряде работ [4,5,8]. По нашему опыту это позволяло исключить непосредственное взаимодействие свободной серы и металлического серебра, возможного в случае синтеза образцов из исходных элементов. Синтезированные образцы для их гомогенизации подвергались многократному измельчению, прессованию и отжигу. Рентгенографическая аттестация полученных интеркалированных соединений показала соответствие их кристаллической структуры, как и исходного  $HfS_2$ , структурному типу  $CdI_2$ . Импедансные измерения на переменном токе проводились при различных температурах с использованием универсального анализатора частотного отклика Solartron 1260A в диапазоне линейных частот ( $f$ ) 1 Hz–5 MHz. Величина возбуждающего сигнала была одинаковой во всех экспериментах и составляла 0.2 V.

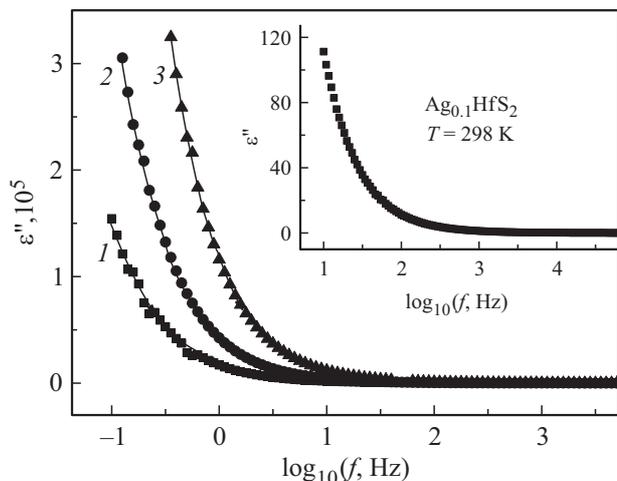
Анализ результатов проводился в рамках эквивалентной схемы с параллельно соединенными резистором и конденсатором. Величины действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости определялись из импедансных данных и геометрической емкости используемой ячейки [9]. Вследствие того, что интеркалированные образцы обладали высокими значениями электросопротивления, все измерения проводились двухзондовым методом.

### 3. Результаты

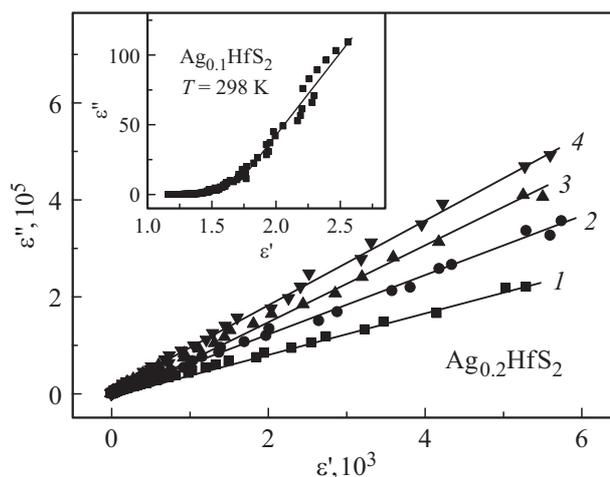
В результате проведенных исследований была обнаружена значительная частотная дисперсия действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей комплексной диэлектри-



**Рис. 1.** Частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости  $Ag_{0.1}HfS_2$  при  $T = 298$  К (на вставке) и  $Ag_{0.2}HfS_2$  при различных температурах 275 К (1) 298 К (2), 330 К (3).



**Рис. 2.** Частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости  $Ag_{0.1}HfS_2$  при  $T = 298$  К (на вставке) и  $Ag_{0.2}HfS_2$  при различных температурах 275 К (1) 298 К (2), 330 К (3).



**Рис. 3.** Годографы диэлектрической проницаемости  $Ag_{0.1}HfS_2$  при  $T = 298$  К (на вставке) и  $Ag_{0.2}HfS_2$  при различных температурах 298 К (1), 330 К (2), 340 К (3), 350 К (4).

ческой проницаемости. Так на рис. 1 и 2 представлены такие зависимости для образцов  $Ag_{0.1}HfS_2$  и  $Ag_{0.2}HfS_2$ . Величины  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  монотонно уменьшаются при возрастании частоты, показывая зависимость, обратно пропорциональную частоте. Большие значения величин  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  при низких частотах могут быть обусловлены эффектами поляризации, как это характерно для ионно-проводящих материалов [10]. Это свидетельствует о существовании диэлектрической релаксации в этих образцах. Подобный характер зависимостей был также обнаружен и в диселениде титана, интеркалированном атомами меди [11]. Спектр диэлектрической проницаемости на комплексной плоскости в исследованном частотном диапазоне, представленный на рис. 3, имеет линейный характер и также не обнаруживает максимума, характерного для диаграмм Коула-Коула. Подобные диаграммы с линейным характером диэлектрического спектра обнаруживаются и для других материалов, в том числе и для серебросодержащих соединений [12,13]. Характер представленных зависимостей не позволяет их использовать для количественного определения характеристик диэлектрической релаксации. В таких случаях может быть использовано представление данных в форме электрического модуля [14,15], комплексная величина которого является обратной величиной комплексной диэлектрической проницаемости  $M^* = 1/\epsilon^* = M' + i \cdot M''$ . В этом случае, как отмечается в литературе [16], вклад от электродных и других межфазных эффектов может быть минимизирован. Это представляет возможность выявить собственное диэлектрическое поведение исследуемых материалов. В этом случае мнимая часть электрического модуля преобразует низкочастотный рост диэлектрической проницаемости в релаксационный пик, из положения которого можно определить время релаксации.

Действительно, в результате таких преобразований было получено, что спектры электрического модуля на

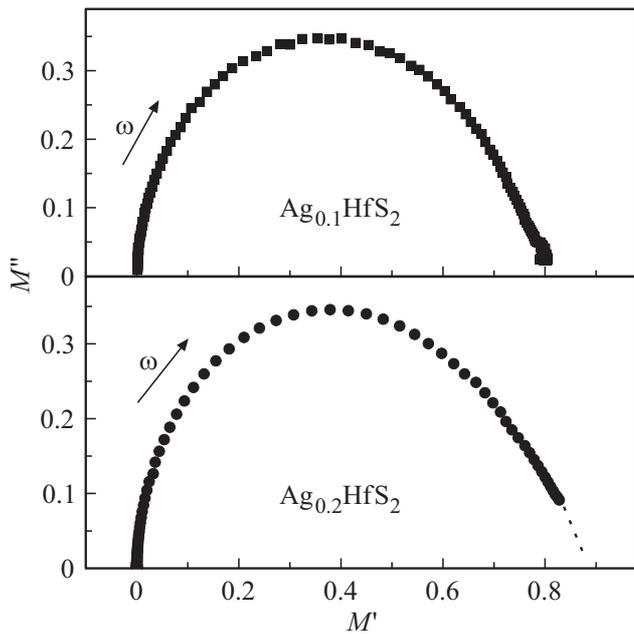


Рис. 4. Спектры электрического модуля образцов  $\text{Ag}_{0.1}\text{HfS}_2$  и  $\text{Ag}_{0.2}\text{HfS}_2$  при  $T = 298 \text{ K}$ .

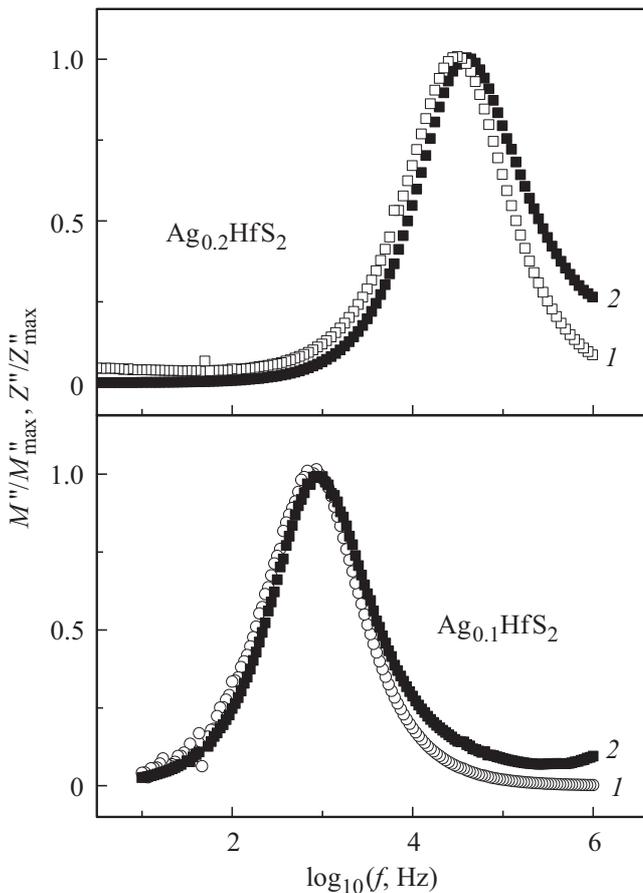


Рис. 5. Частотные зависимости нормированных значений мнимых частей импеданса (1) и электрического модуля (2)  $\text{Ag}_x\text{HfS}_2$  при  $T = 298 \text{ K}$ .

комплексной плоскости представляют собой дуги окружностей (рис. 4). Поскольку на этом рисунке частотные зависимости компонент модуля в явном виде отсутствуют, на рис. 5 показаны зависимости нормированных значений  $M''/M''_{\max}$  от частоты, которые характеризуются ярко выраженными максимумами при определенных частотах  $f_{\max}$ . Видно, что увеличение содержания серебра в соединениях приводит к смещению положения  $M''_{\max}$  в область более высоких частот, что означает уменьшение времени релаксации  $\tau_r = (2\pi \cdot f_{\max})^{-1}$  от  $1.85 \cdot 10^{-4} \text{ s}$  для  $\text{Ag}_{0.1}\text{HfS}_2$  до  $4 \cdot 10^{-6} \text{ s}$  для  $\text{Ag}_{0.2}\text{HfS}_2$ . На этом же рисунке изображены также частотные зависимости мнимых частей комплексного импеданса в виде  $Z''/Z''_{\max}$  для этих образцов. Данные на рис. 5 демонстрируют, что времена релаксации при переносе заряда практически совпадают с временами диэлектрической релаксации. Это может указывать на то, что кинетика поляризационных процессов в основном определяется кинетикой переноса заряда. Кроме того, это подтверждается тем, что значения частот  $f_{\max}$ , при которых  $M''$  принимает максимальное значение, оказываются близкими к частотам, при которых, на частотной зависимости  $\sigma_{ac}$ -проводимости происходит переход к дисперсионной области, описываемой степенным законом  $\sigma_{ac} \sim \omega^n$  [5]. Эта частота разделяет, как отмечается в имеющейся литературе [16], два процесса прыжковой проводимости. При частотах  $f < f_{\max}$  преобладают прыжки на большие расстояния, а при  $f > f_{\max}$  более вероятными являются прыжки в соседние, близко расположенные позиции.

#### 4. Заключение

Впервые были проведены исследования диэлектрических характеристик дисульфида гафния, интеркалированного атомами серебра. Диэлектрические свойства были проанализированы в представлении диэлектрической проницаемости и в представлении электрического модуля. Спектры диэлектрической проницаемости на комплексной плоскости не проявляют характерного для диаграмм Коула–Коула максимума и представляют собой линейную зависимость. Показано, что модульный формализм в данном случае является более информативным для количественного определения релаксационных характеристик этих материалов. Такое представление позволило определить времена релаксации, значения которых уменьшаются при увеличении содержания серебра в образцах. Частоты, при которых мнимая часть электрического модуля принимает максимальное значение, оказались близкими по величине с частотами, при которых начинается участок частотной дисперсии  $\sigma_{ac}$ -проводимости, характерный для механизма прыжковой проводимости.

## Благодарности

Выражаем благодарность 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 (проект № FEUZ-2023-0017).

## Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Л.А. Чернозатонский, А.А. Артюх. УФН **188**, 1, 3 (2018). doi:10.3367/UFNr.2017.02.038065.
- [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] M. Inoue, H.P. Hughes, A.D. Yoffe. Adv. Phys. **38**, 5, 565 (1989).
- [4] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева. ФТТ **60**, 2, 245 (2018). doi: 10.21883/FTT.2018.02.45375.219
- [5] В.Г. Плещев, Н.В. Мельникова. ФТТ **56**, 9, 1702 (2014).
- [6] А.Н. Титов. ФТТ **51**, 4 675 (2009).
- [7] H. Wada, O. Amiel, A. Sato. Solid State Ionics **79**, 129 (1995). doi:10.1063/1.3615935
- [8] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. ФТТ **55**, 1, 14 (2013).
- [9] Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук. Основы импедансной спектроскопии композитов. Изд. БГУ. Минск (2005). 150 с.
- [10] B. Louati, K. Guidara, M. Gargouri. J. Alloys Comp., **472**, 347 (2009). doi: 10.1016/j.jallcom.2008.04.050
- [11] V.G. Pleshchev. IOSR J. Appl. Phys. **13**, 5, Ser. 5, 33 (2021). doi:10.9790/4861-1305013336
- [12] С.М. Асадов, С.Н. Мустафаева. Неорган.материалы **55**, 11, 1151 (2019). doi: 10.1134/S0002337X19100014
- [13] Н.Д. Гаврилова, А.М. Лотонов, А.А. Давыдова. Вестн. Московск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия **1**, 45 (2013).
- [14] А.М. Солoduха, З.А. Либерман. Вестн. Воронежск. госун-та. Сер. Физика, Математика **2**, 67 (2003).
- [15] M.Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov, Y. Bakis, F. Salehli. J. Appl. Phys. **108**, 074111 (2010). doi: 10.1063/1.3486219
- [16] 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.

Редактор Д.В. Жуманов