

04,12

# Влияние условий возбуждения в переменном поле на кинетические и диэлектрические характеристики интеркалированных соединений $Ag_x MoSe_2$

© 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 9 марта 2023 г.

В окончательной редакции 9 марта 2023 г.

Принята к публикации 11 марта 2023 г.

С использованием методики импедансной спектроскопии получены данные о влиянии величины переменного сигнала и постоянного смещения на кинетические характеристики образцов  $Ag_x MoSe_2$ . Показано также влияние температуры на параметры импедансных спектров исследованных соединений и на их диэлектрические характеристики, анализ которых был проведен в рамках формализма электрического модуля.

**Ключевые слова:** импеданс, интеркалаты, диселенид молибдена, серебро, диэлектрическая проницаемость, электрический модуль.

DOI: 10.21883/FTT.2023.05.55493.32

## 1. Введение

Характерной особенностью дихалькогенидов переходных металлов с общей формулой  $MX_2$  является их слоистая структура, в которой структурные фрагменты (сэндвичи)  $MX_2$  слабо связаны между собой посредством слабого Ван-дер-Ваальсового взаимодействия [1–3]. Структурные особенности таких материалов дают возможность модифицировать их свойства путем внедрения (интеркалирования) между слоями  $MX_2$  атомов других элементов.

Исследования кинетических и магнитных свойств таких материалов ранее были выполнены на основе дихалькогенидов металлов 4 и 5 групп Периодической таблицы, интеркалированных 3d-переходными металлами [4–7] и атомами 1 группы (меди и серебра) [8–11]. Важное отличие второй группы интеркалянтов состоит в том, что ионы элементов 1 группы, имея замкнутую электронную оболочку, не обладают склонностью к установлению ковалентных связей с молекулярными орбиталями  $MX_2$  и вследствие этого слабо связаны в межслоевом промежутке [12].

Дихалькогениды молибдена также обладают отмеченными структурными особенностями и как материалы с низкоразмерной структурой используются в качестве основы для микроэлектронных устройств [13,14]. В отличие от диселенида титана диселенид молибдена может иметь различные структурные модификации (политипы), такие как  $2H-MoSe_2$  и  $3R-MoSe_2$ , отличающиеся положением атомов и количеством слоев  $MoSe_2$  в элементарной ячейке. Модификация  $2H-MoSe_2$  описывается в рамках гексагональной структуры (SG:  $P6_3/mmc$ ). Элементарная ячейка  $2H-MoSe_2$  содержит два слоя  $MoSe_2$

с тригонально-призматическим окружением атомов молибдена.

Еще одно отличие состоит в том, что материалы на основе дихалькогенидов титана обладали, как правило, проводимостью металлического типа, а на основе дихалькогенидов гафния или молибдена температурная зависимость проводимости имеет активационный характер [8,10]. Имеющиеся экспериментальные данные, полученные с использованием переменного и постоянного тока, указывали на возможность реализации прыжкового механизма проводимости в подобных соединениях и его описания в соответствии с моделью Мотта с переменной длиной прыжка [9,15]. Величина проводимости, носящая активационный характер, должна зависеть от условий возбуждения носителей заряда, в том числе, от амплитуды переменного сигнала, наличия и величины постоянного поля, температурных условий эксперимента и других внешних факторов. Обнаруженные поляризационные явления в соединениях  $Ag-HfSe_2$  [16] дают основания для изучения диэлектрического поведения интеркалированных серебросодержащих материалов, как это было ранее выполнено в ряде работ [17–19].

Настоящая работа посвящена изучению влияния условий возбуждения в переменном поле и температуры на кинетические и диэлектрические характеристики диселенида молибдена, интеркалированного атомами серебра.

## 2. Эксперимент

Синтез поликристаллических образцов  $Ag_x MoSe_2$  ( $x = 0.1; 0.2$ ) был выполнен методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах из

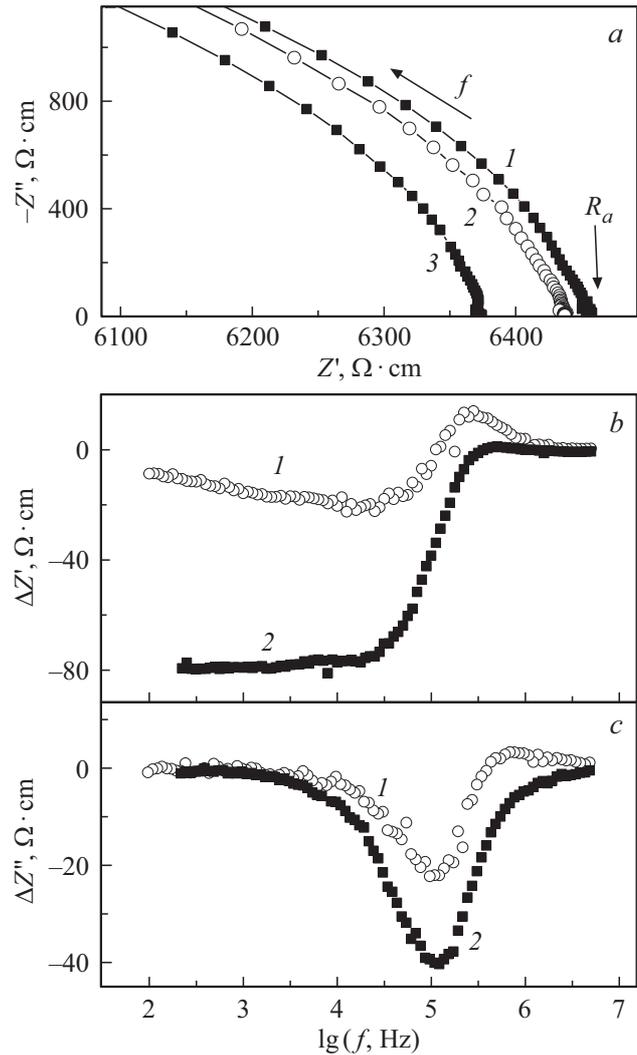
предварительно приготовленного диселенида молибдена и необходимого расчетного количества металлического серебра. Такая технология ранее неоднократно использовалась для синтеза интеркалированных материалов [5–8]. По нашему опыту это позволяло исключить непосредственное взаимодействие свободного селена и металлического серебра, возможного в случае синтеза образцов из исходных элементов. После серии гомогенизационных отжигов была проведена рентгенографическая аттестация исходной матрицы  $\text{MoSe}_2$  и интеркалированных образцов на дифрактометре Bruker D8 Advance в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении, подтвердившая в них формирование  $2H$ -структурной модификации.

Измерения на переменном токе производились при различных температурах (296–333 К) с использованием универсального анализатора частотного отклика Solartron 1260A в диапазоне линейных частот ( $f$ ) 10 Hz–5 MHz. Величина переменного сигнала  $U_{ac}$  изменялась от 0.1 до 0.5 V. Постоянная разность потенциалов  $U_{dc}$  изменялась при этом в интервале от нуля до 0.5 V. Величины действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости определялись из импедансных данных и геометрической емкости используемой ячейки [20]. Анализ результатов проводился в рамках эквивалентной схемы с параллельно соединенными резистором и конденсатором.

### 3. Результаты

На рис. 1, *a* и 2, *a* показаны низкочастотные фрагменты спектров комплексного импеданса образцов  $\text{Ag}_{0.1}\text{MoSe}_2$  и  $\text{Ag}_{0.2}\text{MoSe}_2$ , полученные при различных значениях переменного сигнала  $U_{ac} = 0.1$  V и  $U_{ac} = 0.5$  V (кривые 1, 2) и дополнительно приложенном постоянном напряжении  $U_{dc} = 0.5$  V (кривая 3). Видно, что при возрастании  $U_{ac}$  правые части спектров смещаются влево и демонстрирует уменьшение активного сопротивления  $R_a$ . Дополнительный сдвиг спектра происходит также при дополнительном приложении постоянного напряжения. Более детально характер изменения величин вещественной  $Z'$  и мнимой  $Z''$  составляющих импеданса в зависимости от частоты при изменении уровня возбуждения также демонстрируется на рис. 1, *b* и 1, *c* для  $\text{Ag}_{0.1}\text{MoSe}_2$  и на рис. 2, *b* и 2, *c* для  $\text{Ag}_{0.2}\text{MoSe}_2$  в виде разностей их значений  $\Delta Z'$  и  $\Delta Z''$ . Зависимости  $\Delta Z'(f)$  показывают, как изменяется положение спектров на комплексной плоскости по оси абсцисс. По этим данным видно, что в высокочастотном пределе все различия сводятся к нулю.

Зависимости  $\Delta Z''(f)$ , представленные на рис. 1, *c* и рис. 2, *c* обнаруживают минимум, указывающий на уменьшение величины максимума  $Z''_{max}$  в спектрах при увеличении уровня возбуждения. Вместе с тем положение  $Z''_{max}$  на частотной шкале для каждого из образцов при этом практически не изменяется, что указывает на неизменность времен релаксации при переносе заряда при различных характеристиках возбуждающего сигнала.

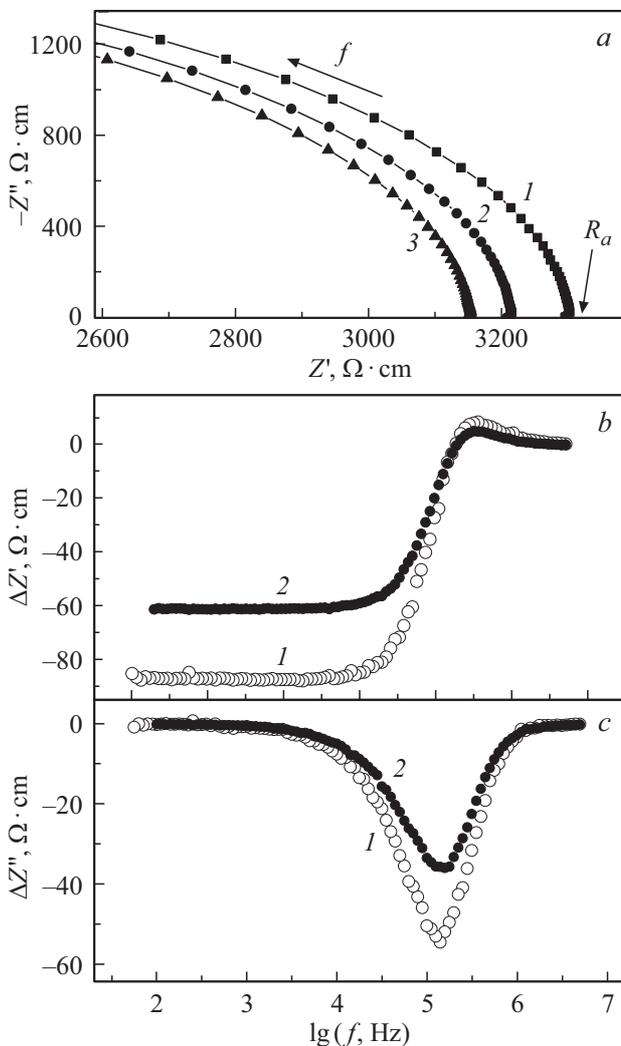


**Рис. 1.** *a* — низкочастотные участки спектров комплексного импеданса  $\text{Ag}_{0.1}\text{MoSe}_2$  при различных уровнях возбуждения:  $U_{ac} = 0.1$  V (1),  $U_{ac} = 0.5$  V (2),  $U_{ac} = 0.5$  V +  $U_{dc} = 0.5$  V (3); *b*, *c* — частотные зависимости разности действительных (*b*) и мнимых (*c*) компонентов комплексного импеданса между кривыми 2 и 1 (1) и кривыми 3 и 2 (2), изображенными на рис. 1, *a*.

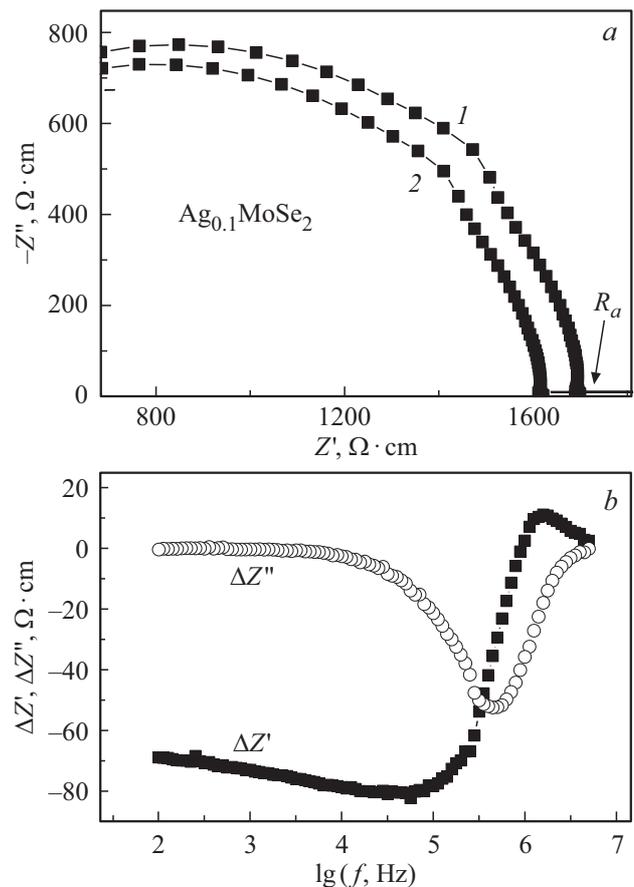
Однако, можно видеть, что при увеличении содержания серебра минимальное значение  $\Delta Z''$  смещается в область более высоких частот, отражая тем самым ускорение релаксационных процессов. По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что изменение уровня возбуждения носителей заряда в данных соединениях не изменяет самого механизма переноса заряда, а лишь увеличивает вероятность преодоления потенциальных барьеров при активации носителей заряда.

Приведенные данные показывают, что при возрастании содержания серебра в образцах увеличение проводимости происходит вследствие возрастания концентрации носителей заряда с одной стороны и с увеличением их подвижности с другой стороны, о чем свидетельству-

ет уменьшение времени релаксации. Вследствие активационного характера проводимости, на кинетические характеристики исследуемых соединений помимо изменения уровня возбуждения существенное влияние может оказать также изменение температуры. Это влияние иллюстрируется на рис. 3, где представлены результаты, полученные для  $\text{Ag}_{0.1}\text{MoSe}_2$  при  $T = 333 \text{ K}$  и при величинах  $U_{ac} = 0.1 \text{ V}$  и  $U_{ac} = 0.5 \text{ V}$ . На рис. 3, *a* показаны спектры комплексного импеданса, которые отчетливо демонстрируют их различие при разных уровнях возбуждения. Повышение температуры приводит к уменьшению активного сопротивления образца и к смещению максимума  $Z''$  в область более высоких частот, что определяет уменьшение величины времени релаксации. При сравнении данных для  $\text{Ag}_{0.1}\text{MoSe}_2$  полученных



**Рис. 2.** *a* — низкочастотные участки спектров комплексного импеданса  $\text{Ag}_{0.2}\text{MoSe}_2$  при различных уровнях возбуждения:  $U_{ac} = 0.1 \text{ V}$  (1),  $U_{ac} = 0.5 \text{ V}$  (2),  $U_{ac} = 0.5 \text{ V} + U_{dc} = 0.5 \text{ V}$  (3); *b, c* — частотные зависимости разности действительных (*b*) и мнимых (*c*) компонентов комплексного импеданса между кривыми 2 и 1 (1) и кривыми 3 и 2 (2), изображенными на рис. 2, *a*.



**Рис. 3.** *a* — импедансные спектры  $\text{Ag}_{0.1}\text{MoSe}_2$  при  $T = 333 \text{ K}$  и  $U_{ac} = 0.1 \text{ V}$  (1) и  $U_{ac} = 0.5 \text{ V}$  (2); *b* — частотные зависимости изменений реальной и мнимой составляющих импеданса.

при двух температурах, можно отметить, что учитывая значительное уменьшение  $Z'$  и  $Z''$  при повышении температуры, возрастание амплитуды переменного сигнала приводит к относительно большему изменению этих величин по сравнению с подобными изменениями при  $T = 296 \text{ K}$ . В этом случае возрастание вероятности термических флуктуаций также способствует увеличению подвижности носителей заряда.

Для изучения диэлектрического отклика исследуемых соединений на основе импедансных данных были рассчитаны действительные ( $\epsilon'$ ) и мнимые ( $\epsilon''$ ) части комплексной диэлектрической проницаемости [20].

Данные расчетов показали наличие значительной частотной дисперсии частей комплексной диэлектрической проницаемости. Рис. 4 и 5 показывают, что величины  $\epsilon''$ , характеризующие потери энергии в переменном поле, у обоих образцов монотонно уменьшаются при возрастании частоты. Подобный характер зависимостей был также обнаружен в диселениде гафния, интеркалированном атомами меди [17] и в серебряносодержащем дисульфиде гафния [18]. Большие значения величин  $\epsilon''$  при низких частотах могут быть обусловлены эффектами поляризации, что бывает характерно для ионно-проводящих ма-

Значения высокочастотной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_\infty$ ) и времена диэлектрической релаксации ( $\tau_\epsilon$ )  $\text{Ag}_{0.1}\text{MoSe}_2$  и  $\text{Ag}_{0.2}\text{MoSe}_2$  при различных температурах

$T$	$\text{Ag}_{0.1}\text{MoSe}_2$		$\text{Ag}_{0.2}\text{MoSe}_2$	
	$\epsilon_\infty$	$\tau_\epsilon, \mu\text{s}$	$\epsilon_\infty$	$\tau_\epsilon, \mu\text{s}$
296	12.3	0.64	21.3	0.58
313	12.8	0.36	28.6	0.48
323	13.15	0.23	28.9	0.46
333	13.75	0.16	30.3	0.23

териалов [16,21]. Наблюдаемый характер зависимостей указывает на существование диэлектрической релаксации в  $\text{Ag}_x\text{MoSe}_2$ . Однако максимумы диэлектрических потерь, связанные с этой релаксацией, в использованном диапазоне частот не были обнаружены. Отсутствие максимума на частотных зависимостях  $\epsilon''$  указывает на то, что среди механизмов потерь энергии в исследуемых образцах преобладают потери на проводимость. В этом случае собственное диэлектрическое поведение исследуемых материалов может быть скрыто и полученные результаты не могут быть использованы для оценки диэлектрических релаксационных характеристик. Такая проблема, как указывается в литературе, может быть решена при представлении результатов в форме электрического модуля [22–24], комплексная величина которого является обратной величиной комплексной диэлектрической проницаемости  $M^* = 1/\epsilon^* = M' + iM''$ . Каждая из составляющих определяется как  $M' = \epsilon' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)$ , а  $M'' = \epsilon'' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)$  [20]. В этом случае мнимая часть электрического модуля преобразует низкочастотный рост диэлектрической проницаемости в релаксационный пик, из положения которого можно определить время диэлектрической релаксации.

Действительно, в результате таких преобразований было получено, что спектры электрического модуля на комплексной плоскости представляют собой дуги окружностей (рис. 6). Более детальную информацию дают частотные зависимости действительных и мнимых частей электрического модуля, которые приведены на рис. 7 и 8 при различных температурах. Рис. 7, а и 8, а показывают, что при  $f \rightarrow \infty$  значения  $M'$  асимптотически приближаются к своему максимальному значению. Это позволяет определить значения высокочастотной диэлектрической проницаемости при разных температурах как  $\epsilon_\infty = 1/M'_{\text{max}}$  (см. таблицу).

На рис. 7, б и 8, б показаны зависимости  $M''$  от частоты, которые характеризуются максимумами при определенных частотах  $f_{\text{max}}$ . Видно, что увеличение температуры приводит к смещению положения  $M''_{\text{max}}$  в область более высоких частот, что означает уменьшение времени диэлектрической релаксации, которое может быть определено как  $\tau_\epsilon = (2\pi f_{\text{max}})^{-1}$ . Полученные данные также приведены в таблице.

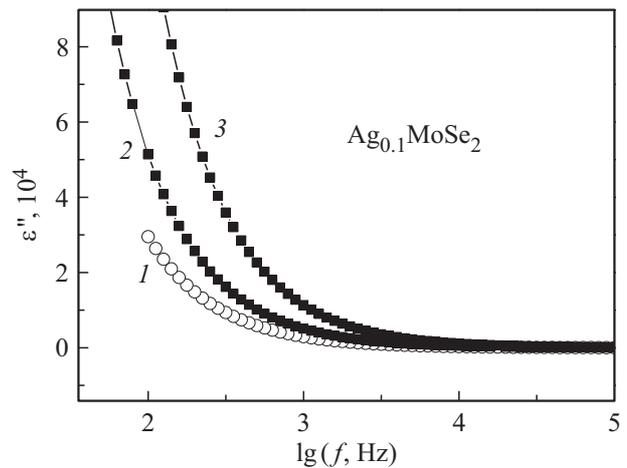


Рис. 4. Частотные зависимости мнимой составляющей диэлектрической проницаемости  $\text{Ag}_{0.1}\text{MoSe}_2$  при разных температурах: 296 (1), 313 (2), 333 К (3).

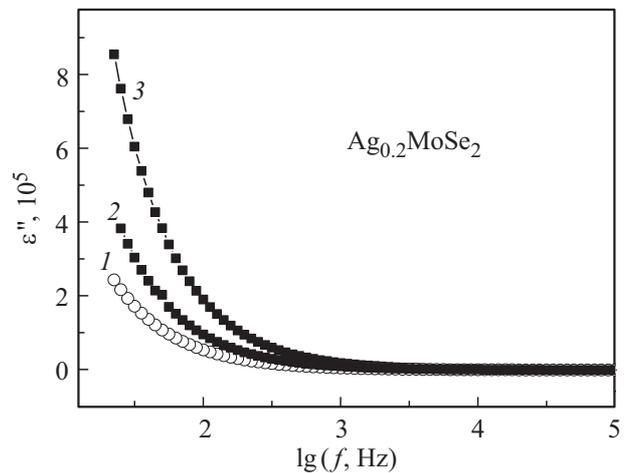


Рис. 5. Частотные зависимости мнимой составляющей диэлектрической проницаемости  $\text{Ag}_{0.2}\text{MoSe}_2$  при разных температурах: 296 (1), 313 (2), 333 К (3).

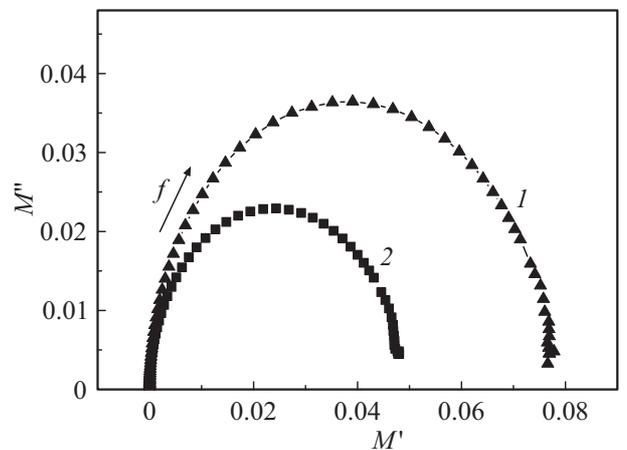


Рис. 6. Спектры комплексного электрического модуля  $\text{Ag}_{0.1}\text{MoSe}_2$  (1) и  $\text{Ag}_{0.2}\text{MoSe}_2$  (2) при  $T = 296$  К.

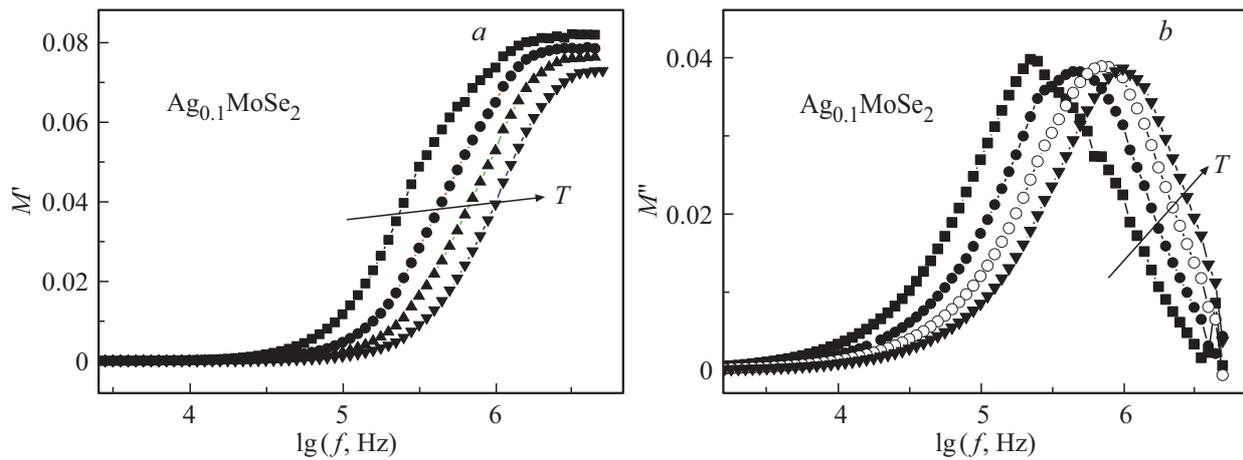


Рис. 7. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (b) составляющих электрического модуля  $\text{Ag}_{0.1}\text{MoSe}_2$  при различных температурах: 296, 313, 323 и 333 К.

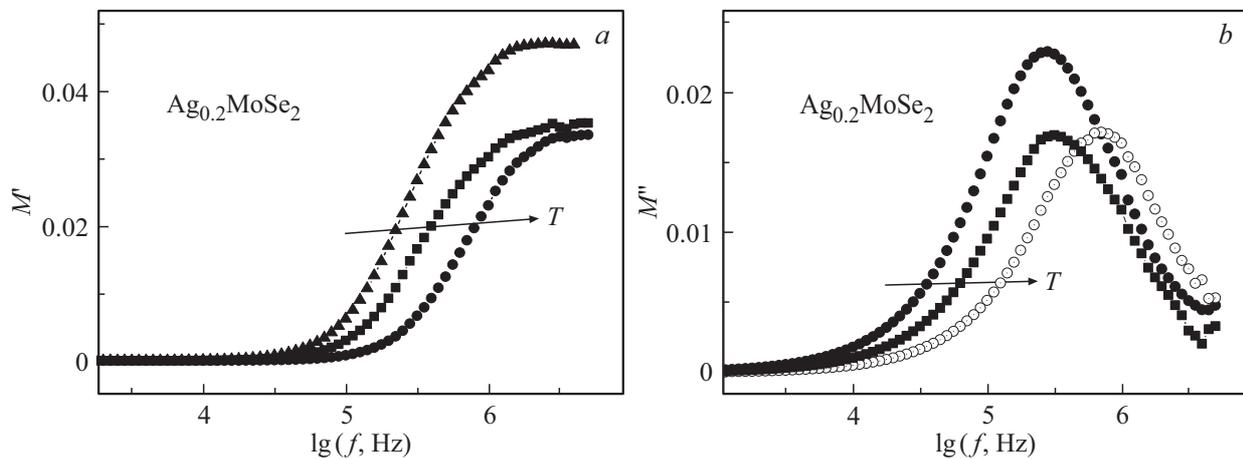


Рис. 8. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (b) составляющих электрического модуля  $\text{Ag}_{0.2}\text{MoSe}_2$  при различных температурах: 296, 313 и 333 К.

#### 4. Заключение

В работе продемонстрировано влияние амплитуды переменного поля на форму и характеристики импедансных спектров  $\text{Ag}_{0.1}\text{MoSe}_2$  и  $\text{Ag}_{0.2}\text{MoSe}_2$ . Показано, что увеличение амплитуды переменного поля вызывает смещение импедансного спектра на комплексной плоскости. При этом наблюдалось уменьшение величины активного сопротивления  $R_a$ . Дополнительное приложение постоянного поля приводило к дальнейшему уменьшению  $R_a$ . Был также представлен детальный анализ частотных зависимостей тех изменений реальной и мнимой компонент комплексного импеданса, которые сопровождают изменение уровня возбуждения. Было отмечено, что величина максимума мнимой части импеданса у обоих образцов снижается по мере увеличения уровня возбуждения, хотя положение этого максимума на частотной шкале остается практически неизменным. Эти данные свидетельствуют о том, что времена релаксации при

переносе заряда не изменяются, а уменьшение активного сопротивления обусловлено увеличением вероятности активационных процессов при переносе заряда при возрастании переменного и постоянного полей. Увеличение температуры приводит к дальнейшему уменьшению активного сопротивления и к относительно более значительным изменениям составляющих комплексного импеданса.

Новым результатом работы является также использование импедансных данных для изучения диэлектрических характеристик  $\text{Ag}_x\text{MoSe}_2$ . Поскольку мнимая компонента комплексной диэлектрической проницаемости не обнаруживала характерного максимума на ее частотной зависимости, был сделан вывод о преимущественном механизме потерь энергии в переменном поле на перенос заряда (на проводимость). Вследствие этого анализ диэлектрических характеристик был проведен в представлении электрического модуля, что позволило представить диэлектрический отклик на комплексной

плоскости в виде характерного спектра. Частотные зависимости реальных и мнимых частей электрического модуля позволили определить времена диэлектрической релаксации и оценить величины высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\text{Ag}_{0.1}\text{MoSe}_2$  и  $\text{Ag}_{0.2}\text{MoSe}_2$  при различных температурах.

### 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] A. Wilson, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **18**, 193 (1969).
- [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] Л.А. Чернозатонский, А.А. Артюх. *УФН* **188**, 1, 3 (2018). DOI: 10.3367/UFNr.2017.02.038065
- [4] V.I. Maksimov, N.V. Baranov, V.G. Pleshchev, K. Inoue. *J. Alloys Comp.* **384**, 33 (2004). DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.03.129
- [5] В.Г. Плещев, Н.В. Баранов, И.А. Мартынова. *ФТТ* **48**, 10, 1843 (2006).
- [6] Е.М. Шерокалова, Н.В. Селезнева, В.Г. Плещев. *ФТТ* **64**, 4, 437 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.04.52183.256
- [7] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева. *ФТТ* **60**, 2, 245 (2018). DOI: 10.21883/FTT.2018.02.45375.219
- [8] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. *ФТТ* **55**, 7, 1281 (2013).
- [9] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Мельникова, Н.В. Баранов. *ФТТ* **54**, 7, 1271 (2012).
- [10] В.Г. Плещев, Н.В. Мельникова, Н.В. Баранов. *ФТТ* **57**, 8, 1473 (2015).
- [11] В.Г. Плещев, Н.В. Мельникова. *ФТТ* **56**, 9, 1702 (2014).
- [12] A.H. Rechak, S. Auluk. *Physica B* **363**, 25 (2005). DOI: 10.1016/j.physb.2005.02.030
- [13] C.K. Sumesh, K.D. Patel, V.M. Pathak, R. Srivastava. *J. Electron Dev.* **8**, 324 (2010).
- [14] Y.C. Lee, D.L. Shen, K.W. Chen, W.Z. Lee, S.Y. Hu, K.K. Tiong, Y.S. Huang. *J. Appl. Phys.* **99**, 6, 63706(5) (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2180398>
- [15] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. (1982). Т. 1. 368 с.
- [16] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. *ФТТ* **55**, 1, 14 (2013).
- [17] V.G. Pleshchev. *IOSR J. Appl. Phys.* **13**, 5, 33 (2021). DOI: 10.9790/4861-1305013336
- [18] В.Г. Плещев. *ФТТ* **65**, 2, 232 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54295.520
- [19] С.М. Асадов, С.Н. Мустафаева. *Неорган. материалы* **55**, 11, 1151 (2019) DOI: 10.1134/S0002337X19100014
- [20] Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук. *Основы импедансной спектроскопии композитов*. Изд-во БГУ, Минск (2005). 150 с.
- [21] .B. Louati, K. Guidara, M. Gargouri. *J. Alloys Comp.*, **472**, 347 (2009). DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.04.050
- [22] А.М. Солодуха, З.А. Либерман. *Вестн. Воронежского гос. ун-та. Сер. Физика, математика* **2**, 67 (2003).
- [23] M.Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov, Y. Bakis, F. Salehli. *J. Appl. Phys.* **108**, 7, 074114(5) (2010). DOI: 10.1063/1.3486219
- [24] М.А. Кудряшов, А.И. Машин, А.А. Логунов, G. Chidichimo, G. De Filipo. *ЖТФ* **84**, 7, 67 (2014).

*Редактор Д.В. Жуманов*