04,10,15

Импедансные спектры и диэлектрические характеристики квазибинарной системы интеркалированных фаз (Ag,Cu)$-$$HfSe_2$ при возбуждении переменным электрическим полем

© В.Г. Плещев

Институт естественных наук Уральского федерального университета им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: v.g.pleshchev@urfu.ru

Поступила в Редакцию 17 марта 2025 г.
В окончательной редакции 18 июня 2025 г.
Принята к публикации 19 июня 2025 г.

Методом импедансной спектроскопии проведено исследование релаксационных процессов при переносе заряда и при смене дипольной поляризации в условиях переменного возбуждения в диселениде гафния при его интеркалировании атомами двух сортов $Cu_xAg_yHfSe_2$ при $(x + y) \leq 0.2$. По результатам исследований методом импедансной спектроскопии проведен анализ релаксационных процессов в системе подвижных носителей заряда в зависимости от общего содержания интеркалированных атомов и соотношения количества атомов разного сорта.

Впервые проведен анализ диэлектрических характеристик данной системы. Показано, что при непрерывном росте диэлектрической проницаемости в области низких частот более информативным для определения характеристик диэлектрической релаксации является использование формализма электрического модуля, на основе которого произведена оценка времен диэлектрической релаксации.

Ключевые слова: серебро, медь, интеркалация, диселенид гафния, времена релаксации, диэлектрическая проницаемость, электрический модуль.

DOI: 10.61011/FTT.2025.06.60939.50-25

1. Введение

Слоистые дихалькогениды переходных металлов (СДПМ) с общей формулой MX_2 в последнее время представляют для исследований в области материаловедения функциональных материалов значительный интерес благодаря тому, что могут находить самые различные применения [1–3]. В зависимости от природы переходного металла и халькогена соединения MX_2 обнаруживают различные электрические свойства от металлических до полупроводниковых. Благодаря этому многие из этих материалов могут использоваться как электроактивные компоненты в электрических устройствах в качестве активных контактов и электродных материалов в электрохимических ячейках [4,5]. Электрические, магнитные и иные свойства этих материалов находятся в непосредственной зависимости от концентрации внедренных атомов и характера их взаимодействия между собой и с атомами соединения-матрицы. Слабое Ван-дер-Ваальсово взаимодействие между слоями допускает различные способы упаковки трехслойных блоков в кристалле вдоль оси, перпендикулярной слоям. По этой причине многие СДПМ существуют в нескольких модификациях и демонстрируют различные политипы. В частности, диселенид гафния как химический и структурный аналог диселенида титана имеет модификацию $1T$, согласно которой его элементарная ячейка состоит из одного слоя $HfSe_2$, а атомы металла занимают позиции с октаэдрической координацией [6,7]. Материалы, интеркалированные атомами меди и серебра, имеют особую специфику по сравнению с интеркалированными 3-d переходными элементами. Это связано с тем, что в целом ряде бинарных и тройных соединений эти ионы обладают высокой подвижностью, благодаря наличию структурной разупорядоченности [8]. На примере интеркалированных соединений Cu_xTiS_2 было показано, что ионы меди, вследствие сферического распределения электронной плотности слабо связаны со слоями матрицы [9]. В связи с этим процессы переноса заряда могут быть связаны не только с вкладом в электропроводность электронных носителей, но и с движением ионов, Впервые примененный авторами [10] для исследований образцов Ag_xHfSe_2 метод ЭДС электрохимических ячеек также подтвердил заключение о подвижности ионов серебра в этих соединениях, сделанное ранее на основе наблюдения поляризационных явлений [11].

Развитием исследований кинетических характеристик интеркалированных материалов стало использование для них методики импедансной спектроскопии [10,12,13]. В таких экспериментах могут быть определены различные величины, носящие комплексный характер, в том числе импеданс, диэлектрическая проницаемость, электрический модуль, электроемкость. Различные представления результатов исследований материалов на переменном токе открывают новые аспекты для изучения свойств таких материалов. Так на основании подобных исследований в Ag_xHfSe_2 $(x = 0.1, 0.2)$ было подтверждено наличие смешанной электронно–ионной прово-

димости и произведена оценка чисел электронного и ионного переноса в этих соединениях [13].

Результаты, полученные при исследовании импедансных характеристик образцов Ag_xHfSe_2 и Cu_xHfSe_2 в широкой области частот, показали, что в том и другом случае релаксационные процессы, характеризующие перенос заряда, протекают более интенсивно при возрастании содержания меди или серебра в образцах [10,12]. Однако времена релаксации в образцах, интеркалированных серебром, оказываются в несколько раз меньшими по сравнению с образцами, интеркалированными медью, что подтверждает более высокую подвижность ионов серебра в этих соединениях. Эти различия касаются и величин диэлектрической проницаемости медьсодержащих и серебросодержащих интеркалированных соединений на основе дихалькогенидов гафния [14,15].

Имеющиеся литературные данные показывают, что дальнейшие исследования халькогенидных соединений переходных металлов, содержащих в своем составе элементы первой группы, представляют несомненный интерес. С целью развития ранее выполненных исследований с использованием переменного электрического возбуждения настоящая работа была нами посвящена изучению не только особенностей переноса заряда, но и ранее неизученных диэлектрических характеристик диселенида гафния при его совместном (смешанном) интеркалировании атомами меди и серебра в различных соотношениях между ними.

2. Эксперимент

Образцы со смешанным интеркалированием $Ag_xCu_yHfSe_2$ $(x = 0.025, 0.05, 0.1;\ y = 0.025, 0.05, 0.1)$ были приготовлены из предварительно синтезированных и аттестованных серий материалов Ag_xHfSe_2 и Cu_yHfSe_2 согласно методикам, описанным ранее [12–14]. Молярные доли каждого из соединений в смешанных фазах были определены по навескам исходных материалов, пользуясь известными соотношениями между массовыми и молярными количествами компонентов смеси. Подготовленные смеси компактировались путем прессования и подвергались многократным отжигам в кварцевых ампулах при $T = 850°C$ до достижения их необходимой однородности по составу, которая контролировалась рентгенографически, не менее чем на трех различных фрагментах из объема полученных препаратов. Охлаждение после заключительного отжига производилось путем закалки ампул с образцами в воде со льдом. Полученные таким образом препараты представляли собой твердые растворы в квазибинарной системе со статистическим распределением интеркалированных атомов разного сорта между слоями $HfSe_2$. Импедансные исследования проводились при комнатной температуре $(T = 296 \pm 2)$ K в диапазоне линейных частот (f) от 10 Hz до 5 MHz на анализаторе Solartron 1260A. Амплитуда возбуждающего сигнала во всех случаях составляла 0.05 V. Полученные данные анализировались в рамках эквивалентной схемы с параллельно соединенными резистором и конденсатором, электроемкость которого определялась в основном диэлектрическими свойствами исследуемых образцов.

Образцы для измерений имели форму таблеток диаметром 10.5 mm и толщиной от 2.1 до 2.5 mm. Образцы помещались между контактами в виде плоскопараллельными пластин. Для уменьшения влияния краевых эффектов диаметр контактов в два раза превышал диаметр использованных образцов. При этом пространство между контактами, можно представить в виде двух параллельно соединенных конденсаторов, один из которых заполнен диэлектриком, а другой остается пустым. При дальнейших расчетах диэлектрических характеристик на основе данных комплексного импеданса были использованы значения электроемкости пустой ячейки, соответствующие указанным размерам образцов.

3. Результаты

В результате исследований получены импедансные спектры образцов $Ag_xCu_yHfSe_2$ при различных соотношениях атомов разного сорта, представленные на рис. 1. Видно, что расположение спектров на комплексной плоскости, а также численное значение активного электросопротивления ($R_a = Z'$ при $f \to 0$), зависят как от общего содержания интеркалированных атомов, так и от соотношения между ними. Как это характерно для параллельной схемы замещения, представленные спектры имеют вид дуг окружностей. В рамках этой схемы действительные и мнимые компоненты комплексного импеданса и циклическая частота $\omega = 2\pi f$ связаны между собой соотношением $-Z'' = \omega R_a C_p Z'$ где R_a и C_p — элементы эквивалентной цепи [16]. Если годограф импеданса представляет собой полную полуокружность, то при частоте, соответствующей вершине дуги,

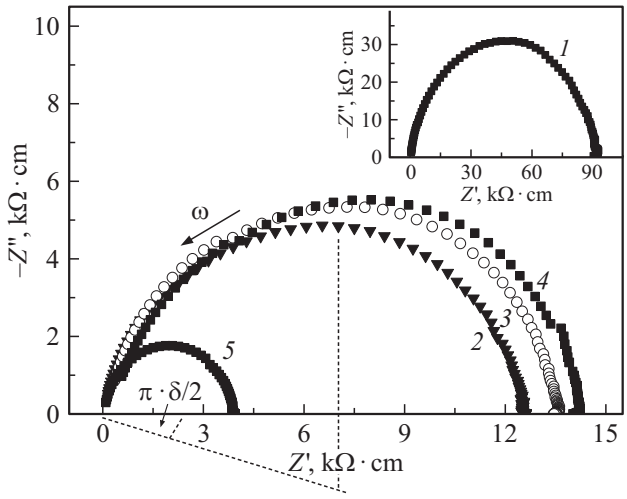

Рис. 1. Спектры комплексного импеданса $Ag_{0.025}Cu_{0.025}HfSe_2$ (*1*), $Ag_{0.025}Cu_{0.05}HfSe_2$ (*2*), $Ag_{0.05}Cu_{0.05}HfSe_2$ (*3*), $Ag_{0.05}Cu_{0.025}HfSe_2$ (*4*), $Ag_{0.1}Cu_{0.1}HfSe_2$ (*5*).

$Z' = |-Z''|$ и постоянная времени RC — цепи (время релаксации) приобретает некоторое определенное значение, равное $1/(R_a C_p)$.

Как это видно на рис. 1, спектры $Ag_xCu_yHfSe_2$ смещены вдоль мнимой оси вниз, а центры дуг окружностей лежат ниже действительной оси. Это является свидетельством того, что представленные результаты не могут быть интерпретированы в рамках модели релаксационных процессов Дебая с независящими от частоты величинами сопротивления и емкости и единственным для системы значением времени релаксации. Возможное участие в переносе заряда наряду с электронными носителями также и ионов разного типа [10,12,13] предполагает наличие процессов с разными релаксационными характеристиками. Поскольку в явном виде эти вклады на импедансных спектрах выявить с необходимой достоверностью невозможно, это дает основание рассматривать вместо дискретных вкладов в перенос заряда непрерывное распределение параметров эквивалентной RC-цепи около некоторого наиболее вероятного (эффективного) значения. Ширина области распределения этих параметров, а, следовательно, и времен релаксации, может быть оценена по углу $\pi\delta/2$ между осью Z' и радиусом окружности, проведенным от левого края спектра (при $f \to \infty$) к центру этих окружностей, как это показано в качестве примера на рис. 1 для одного из спектров. В соответствие с этими представлениями величина δ количественно характеризует степень отклонения релаксационных процессов от дебаевской модели [17]. Подобная оценка показала, что величина δ уменьшается более чем в 2 раза при возрастании содержания меди и серебра в образцах (таблица).

Частоты $f^Z_{\max}$, при которых мнимая составляющая импеданса на рис. 1 принимает максимальные значения, с большей точностью были определены по ее частотным зависимостям, как это представлено на рис. 2.

На основании полученных данных в соответствии с вышеприведенным соотношением и с учетом реальных величин действительной и мнимой составляющих импеданса при частотах $f^Z_{\max}$, были рассчитаны эффективные времена релаксации τ_Z для каждого состава как $\tau_Z = |-Z''(\omega_m)|/\omega_m \cdot Z'(\omega_m)$, где $\omega_m = 2\pi f^Z_{\max}$. Полученные результаты указаны в таблице.

Анализируя полученные значения параметров для разных составов можно прийти к выводу, что времена релаксации τ_z в исследованных соединениях со смешанным интеркалированием изменяются не только при изменении общего содержания меди и серебра, но и при изменении количественного соотношения между ними. Кроме того, эти времена релаксации для совместно интеркалированных соединений $Ag_xCu_yHfSe_2$ оказываются меньшими по сравнению с теми, которые были получены ранее отдельно для медьсодержащих и серебросодержащих соединений при сравнительных с совместным вариантом концентрациях интеркалированных атомов [10,12]. Наибольшее значение параметра δ для соединения с наименьшим содержанием серебра и меди может быть объяснено тем, что в этом случае эти ионы в электрическом поле могут перемещаться, независимо друг от друга, что и дает наиболее различающиеся вклады в ширину области частотного распределения параметров цепи. При возрастании концентрации интеркалированных элементов в межслоевых промежутках их движение в процессе экранировки внешнего поля может становиться более скоррелированным, благодаря взаимодействию между интеркалированными элементами, что приводит к уменьшению численного значения параметра δ.

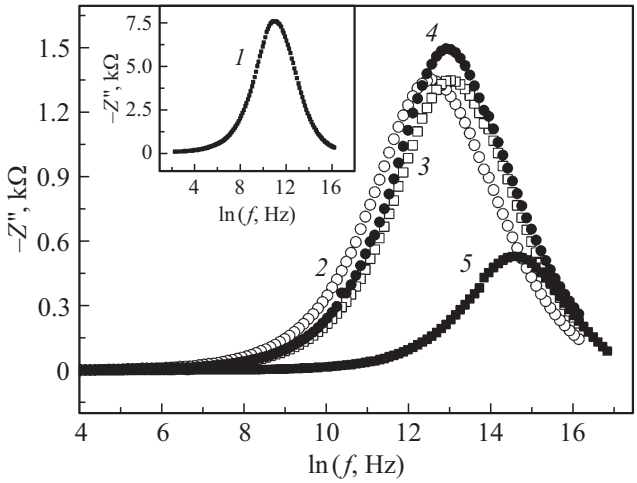

Рис. 2. Частотные зависимости мнимой части комплексного импеданса $Ag_{0.025}Cu_{0.025}HfSe_2$ (1), $Ag_{0.025}Cu_{0.05}HfSe_2$ (2), $Ag_{0.05}Cu_{0.05}HfSe_2$ (3), $Ag_{0.05}Cu_{0.025}HfSe_2$ (4), $Ag_{0.1}Cu_{0.1}HfSe_2$ (5).

Значения линейных частот, соответствующих максимальным значениям мнимых частей импеданса ($f^Z_{\max}$) и электрического модуля ($f^M_{\max}$), значения времен релаксации (τ_Z) и (τ_M) и показатель области распределения времен релаксации (δ) для соединений $Ag_xCu_yHfSe_2$

Состав	$f^Z_{\max}$, kHz	τ_z, μs	δ	$f^M_{\max}$, kHz	τ_M, μs
$Ag_{0.025}Cu_{0.025}HfSe_2$	55.8	1.94	0.24	315	0.51
$Ag_{0.025}Cu_{0.05}HfSe_2$	250.2	0.415	0.16	790	0.22
$Ag_{0.05}Cu_{0.05}HfSe_2$	446	0.26	0.17	995	0.16
$Ag_{0.05}Cu_{0.025}HfSe_2$	398	0.32	0.19	926	0.17
$Ag_{0.1}Cu_{0.1}HfSe_2$	1982	0.08	0.09	2810	0.06

Особенности и характеристики диэлектрического отклика обычно определяются по частотным зависимостям вещественной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости, проявляющим характерный максимум (ε'') или ступеньку (ε'). Для определения действительных и мнимых величин диэлектрической проницаемости в настоящей статье были использованы данные, полученные для комплексного импеданса с учетом геометрической емкости ячейки для каждого из образцов [16]. В результате проведенных расчетов была обнаружена значительная частотная дисперсия действительных (ε') и мнимых (ε'') частей комплексной диэлектрической проницаемости. Как показано на рис. 3,

зависимости ε'' не проявляют характерного для диэлектрических потерь максимума, а монотонно уменьшаются при возрастании частоты. Также и спектры диэлектрической проницаемости на комплексной плоскости в исследованном частотном диапазоне, представленные на рис. 4, не обнаруживают максимума, характерного для диаграмм Коула-Коула. Подобные диаграммы с отсутствием такого максимума в диэлектрическом спектре наблюдались ранее и для других материалов [18–20].

Характер представленных на рис. 3 и 4 зависимостей не позволяет использовать их для количественного определения характеристик диэлектрической релаксации, что может быть связано, в том числе, с преобладанием потерь энергии на перенос заряда (проводимость) по сравнению с релаксационными потерями. Более информативным может оказаться представление результатов в форме электрического модуля, комплексная величина которого является величиной, обратной комплексной диэлектрической проницаемости

$$M^* = 1/\varepsilon^* = M' + i \cdot M''.$$

Использование формализма электрического модуля дает возможность выявить собственное диэлектрическое поведение исследуемых материалов путем преобразования монотонного изменения диэлектрической проницаемости в релаксационный пик, из положения которого на частотной оси может быть определено время диэлектрической релаксации (τ_ε) [21,22]. В результате таких преобразований было получено, что мнимая часть электрического модуля $M'' = \varepsilon''/(\varepsilon''^2 + \varepsilon'^2)$ действительно обнаруживает максимум при определенной частоте, что демонстрируется на рис. 5. Характерные времена диэлектрической релаксации были найдены как $\tau_\varepsilon = (2\pi f^M_{\max})^{-1}$ из значений частот $f^M_{\max}$, при которых $M'' = M''_{\max}$. Их значения при изменении состава

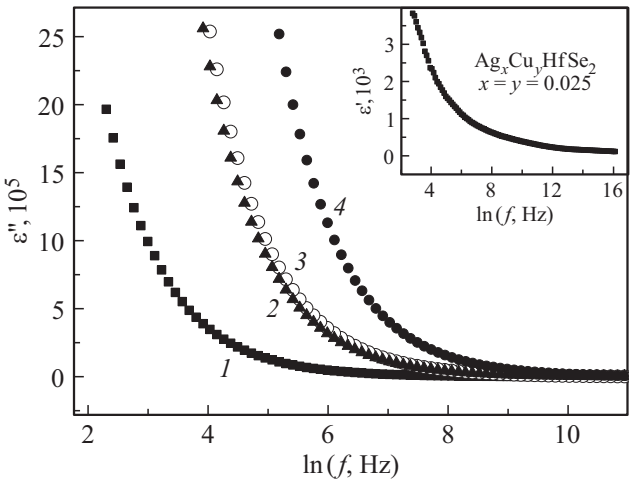

Рис. 3. Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости для $Ag_{0.025}Cu_{0.025}HfSe_2$ (на вставке) и мнимых частей диэлектрической проницаемости $Ag_{0.025}Cu_{0.025}HfSe_2$ (*1*), $Ag_{0.05}Cu_{0.025}HfSe_2$ (*2*), $Ag_{0.025}Cu_{0.05}HfSe_2$ (*3*), $Ag_{0.1}Cu_{0.1}HfSe_2$ (*4*).

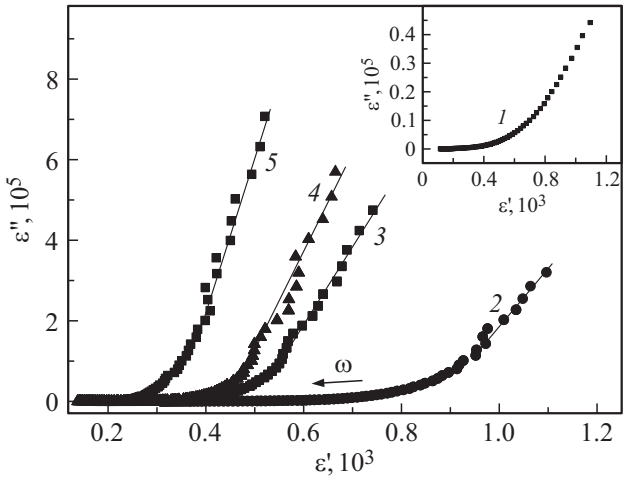

Рис. 4. Спектры диэлектрической проницаемости $Ag_{0.025}Cu_{0.025}HfSe_2$ (1), $Ag_{0.025}Cu_{0.05}HfSe_2$ (2), $Ag_{0.05}Cu_{0.025}HfSe_2$ (3), $Ag_{0.05}Cu_{0.05}HfSe_2$ (4), $Ag_{0.1}Cu_{0.1}HfSe_2$ (5).

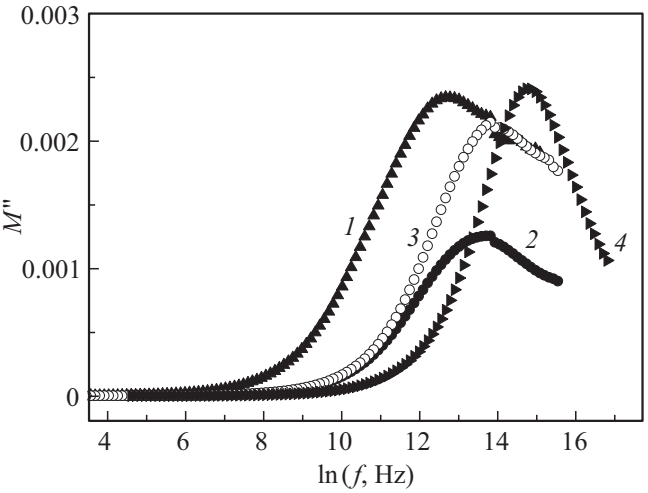

Рис. 5. Частотные зависимости мнимых частей комплексного электрического модуля $Ag_{0.025}Cu_{0.025}HfSe_2$ (1), $Ag_{0.025}Cu_{0.05}HfSe_2$ (2), $Ag_{0.05}Cu_{0.05}HfSe_2$ (3), $Ag_{0.1}Cu_{0.1}HfSe_2$ (4).

соединений $Ag_xCu_yHfSe_2$, представленные в таблице, изменяются таким же образом, как и величины τ_z, оставаясь тем не менее в 1.5–3 раза меньшими последних. Различие между ними заметно уменьшается при возрастании общего содержания меди и серебра. Эти различия могут быть связаны с тем, что частотные зависимости электрического модуля в большей степени характеризуют объемные свойства кристаллитов, а влияние приэлектродных процессов и межкристаллитных областей снижено по сравнению с объемными. В особенности это характерно для ионно-проводящих материалов [10,13,23], к классу которых могут быть отнесены и исследуемые в данной работе соединения.

4. Заключение

В работе впервые проведено совместное исследование кинетических и диэлектрических характеристик материалов, одновременно интеркалированных атомами серебра и меди. Показано, что релаксационные процессы при переносе заряда не соответствуют модели Дебая. Эффективные времена релаксации, характеризующие реакцию носителей заряда на возбуждение переменным внешним электрическим полем были определены с учетом особенностей расположения импедансных спектров на комплексной плоскости. В исследованной системе на фоне общей тенденции к уменьшению времен релаксации при росте общего содержания меди и серебра свое влияние на их значения оказывает и соотношение между концентрациями интеркалированных атомов. С учетом возможности участия в переносе заряда частиц разного сорта была оценена ширина области распределения параметров эквивалентной электрической цепи. Ее изменения связываются с изменением заполнения позиций между слоями $HfSe_2$. При малых концентрациях каждый сорт интеркалированных атомов дает свой независимый вклад в перенос заряда с характерным для каждого из них временем релаксации, а при увеличении содержания атомов меди и серебра их перемещение во внешнем электрическом поле носит более скоординированный характер, благодаря взаимодействию между ними.

Полученные результаты демонстрируют значительную частотную дисперсию диэлектрической проницаемости $Ag_xCu_yHfSe_2$ с монотонной частотной зависимостью ее действительных и мнимых частей. Это не позволяет использовать диэлектрическую проницаемость как средство для определения динамического отклика дипольных систем на внешнее воздействие переменным электрическим полем. Эта проблема была преодолена в настоящей работе путем расчета с использованием варианта с электрическим модулем, который позволил преобразовать наблюдаемый частотный рост диэлектрической проницаемости в релаксационный пик. В результате подобных преобразований были получены частотные зависимости мнимых частей комплексного электрического модуля, проходящие через максимальные значения при определенных частотах. Величины времен релаксации, определенные на основе этих данных, оказались для всех исследованных составов меньшими, чем времена релаксации, полученные на основе анализа частотной зависимости компонент комплексного электрического импеданса.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № FEUZ-2023-0017).

Благодарности

Выражаем благодарность кандидату физико-математических наук Н.В. Селезневой за помощь при выполнении рентгенографической аттестации объектов исследования.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] J. Shi, M. Hong, Z. Zhang, Q. Ji. Coord. Chem. Rev. **376**, *7*, 1–19 (2018). DOI: 10.1016/j.ccr.2018.07.019
[2] L. Song, H. Li, Y. Zhang, J. Shi. J. Appl. Phys. **131**, *11*, 060902 (2022). https://doi.org/10.1063/5.0083929
[3] А. Ю. Леднева, Г.Е. Чебанова, С.Б. Артемкина, А.Н. Лавров. Журнал структурной химии **63**, *2*, 109–162 (2022). DOI: 10.26902/JSC_id87109
[4] C.K. Sumesh, K.D. Patel, V.M. Pathak, R. Srivastava. J. Electron Dev. **8**, 324 (2010).
[5] K.E. Aretouli, P. Tsipas, D. Tsoutsou, J. Marquez-Velasco, E. Xenogiannopoulou, S.A. Giamini, E. Vassalou, N. Kelaidis, A. Dimoulas. Appl. Phys. Lett. **106**, 143105 (2015). DOI: 10.1063/1.4917422
[6] Л.А. Чернозатонскй, А.А. Артюх. УФН **188**, *1*, 3 (2018). DOI: 10.3367/UFNr.2017.02.038065
[7] P. Katzke, W. Toledano, W. Depmeier. Phys. Rev. B **69**, 134111 (2004). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.134111
[8] Ю.А. Гуревич. Твердые электролиты. М: Наука, (1986). 173 с.
[9] A.H. Reshak. J. Phys. Chem. A **113**, *8*, 1635–1645 (2009). DOI: 10102/jp810242w
[10] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. ФТТ **55**, *7*, 1281 (2013).
[11] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. ФТТ **55**, *1*, 14 (2013).
[12] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Мельникова, Н.В. Баранов. ФТТ **54**, *7*, 1271 (2012).
[13] В.Г. Плещев. ФТТ **64**, *10*, 1447–1451 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53088.317
[14] В.Г. Плещев. ФТТ **65**, *2*, 232 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54295.520
[15] В.Г. Плещев. ФТТ **67**, *1*, 132 (2025). DOI: 10.61011/FTT.2025.01.59779.278
[16] Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук. Основы импедансной спектроскопии композитов. Изд-во БГУ, Минск (2005). 50 с.
[17] E. Barsoukov, J.R. Macdonald. Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications. John Wiley & Sons Inc., N.J. (2005). 595 p.
[18] M.Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov, Y. Bakis, F. Salehli. J. Appl. Phys. **108**, *7*, 074114(5) (2010). DOI: 10.1063/1.3486219
[19] Н.Д. Гаврилова, А.М. Лотонов, А.А. Давыдова. Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия **1**, 45 (2013).
[20] М.А. Кудряшов, А.И. Машин, А.А. Логунов, G. Chidichimo, G. De Filpo. ЖТФ **84**, *7*, 67 (2014).
[21] 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
[22] P.K. Karahaliou, N. Xanthopoulos, S. Georga. Physica Scripta **86**, *6*, 065703 (2012). DOI: 10.1088/0031-8949/86/06/065703
[23] S.R. Elliott. J. Non-Cryst. Solids. **170**, *1*, 97 (1994). doi.org/10.1016/0022-3093(94)90108-2

Редактор Ю.Э. Китаев