

Глава 2. Методика эксперимента.

2.1. Методика приготовления и аттестации образцов.

Образцы соединений $M_x\text{TiSe}_2$, на которых были получены результаты, приведенные в настоящей диссертации, представляли из себя спеченные прессовки мелкозернистых порошков, для приготовления которых использовался метод ампульного синтеза (или твердофазных реакций) [11, 41, 67, 79]. Данный синтез в нашем случае включал две главные стадии: на первой готовилась матрица интеркалирования (TiSe_2), на второй – интеркалированные соединения $M_x\text{TiSe}_2$ непосредственно. Надо отметить, что имеется ряд трудностей в приготовлении самой матрицы интеркалирования. Согласно работе [8], оптимальная температура приготовления стехиометрической фазы TiSe_2 составляет $575\text{ }^\circ\text{C}$ в избытке селена. (В этой же работе указано, что при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ была получена фаза $\text{Ti}_{1+x}\text{Se}_2$ с $x=0.01\pm 0.003$ и при $t=900\text{ }^\circ\text{C}$ – фаза с $x=0.018\pm 0.003$.) Однако, протекание реакции при оптимальных, указанных в [8], условиях идет медленно, до нескольких месяцев. Поэтому мы готовим матрицу интеркалирования обычно при $800\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ с $0,05\%$ избытка селена по отношению к его общей массе, взятой для реакции.

Как исходное соединение, так и интеркалированные образцы $M_x\text{TiSe}_2$ ($M=3d$ металл) синтезировались в вакуумированных кварцевых ампулах. В качестве исходных материалов служили иодидный титан, селен марки ОСЧ и металлические хром, марганец, железо, кобальт, никель чистотой $99,98\%$. Первая стадия синтеза заключалась в приготовлении TiSe_2 и занимала две недели. В течение первых семи суток шла реакция титана с селеном, затем конечные продукты вынимались из ампулы, перетирались в агатовой ступке, запрессовывались в таблетки и вновь запечатывались в вакуумированную кварцевую ампулу для последующего 7-дневного гомогенизационного отжига. Температура, при которой содержались продукты на протяжении

этой стадии синтеза, составляла $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Получение интеркалированных соединений также занимало по времени 14 суток. В течение первых семи суток при температуре несколько меньшей температуры синтеза TiSe_2 (порядка $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, с целью уменьшить возможное замещение атомами интеркалируемого $3d$ -металла атомы титана в соединении) спекалась навеска – прессованная таблетка смеси TiSe_2 с выбранным $3d$ - металлом, взятыми в требуемых молярных пропорциях.

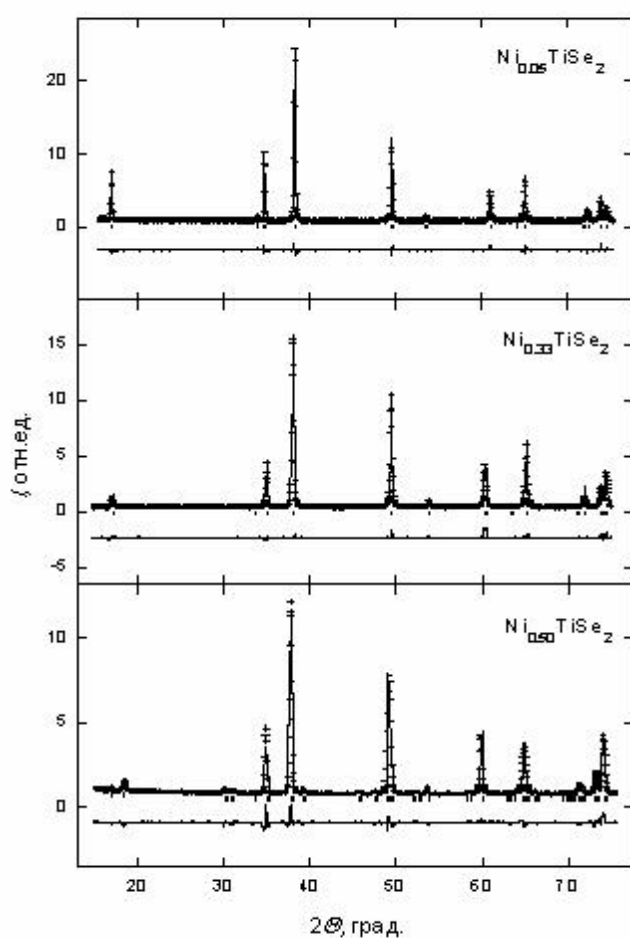


Рис.1.2. Рентгенограммы, интеркалированных образцов системы Ni_xTiSe_2 , снятые при комнатной температуре.

Затем конечный продукт этой реакции вновь подвергался гомогенизационному отжигу. Наконец, в ряде случаев (с целью исследования влияния скорости охлаждения образцов на их физические свойства) последний этап синтеза заключался в том, что полученные образцы составов

делились на части, прессовались в таблетки диаметром 10 мм и высотой 1 – 2 мм, каждая таблетка запаивалась в отдельную кварцевую ампулу, нагревалась до температуры синтеза интеркалированного соединения с последующей выдержкой порядка 2 сут., затем половина образцов подвергалась закалке в воду со льдом, а вторая – медленному охлаждению вместе с печью. По нашим оценкам, средняя скорость медленного охлаждения составляла значение порядка 0.17 °С/мин. Таким образом мы получали два набора образцов соединений $M_x\text{TiSe}_2$: первый - подвергшиеся закалке, второй – подвергшиеся медленному охлаждению от температуры синтеза на последнем этапе.

Навеска исходных элементов (веществ) для реакций осуществлялась на лабораторных весах ВЛ-210 с пределом допускаемой погрешности 0.5 мг [80]. Во время приготовления образцов и их отжига в ампулах возможен был вылет селена из навески (это подтвердилось взвешиванием некоторых образцов до и после отжига). При этом образец теряет 0.2 – 1 % в массе. Таким образом, относительная ошибка в определении x химической формулы $M_x\text{TiSe}_2$ с учетом троекратного отжига, по нашим предварительным оценкам, должна составлять не более 0.01 ат.%; ее величина должна зависеть от общей массы образцов (уменьшаться с увеличением массы при использовании в каждом случае ампул одинакового объема), скорости их охлаждения от температуры синтеза (быстрое охлаждение могло способствовать конденсации паров селена на стенках ампулы) и содержания интеркалянта. С целью уменьшения указанной ошибки все отжижки образцов производились в парах селена. Для этого в ампулу, содержащую образец, отдельно от образца закладывался некоторый избыток селена, определяемый в соответствии с указанными данными массовых потерь.

Аттестация образцов осуществлялась на основе рентгеновских дифрактограмм, полученных на дифрактометрах ДРОН-4.13 и ДРОН-6 ($\text{Co}_{K\alpha,\beta}$, $\text{Cu}_{K\alpha,\beta}$ – излучение). Для каждого соединения выполнялся рентгенофазный анализ и определение параметров элементарной ячейки с

точностью $\Delta a = \pm 0.001 \text{ \AA}$ и $\Delta c = \pm 0.002 \text{ \AA}$. На рис.1.2 в качестве примера приведены дифрактограммы образцов соединений Ni_xTiSe_2 . Подобные же результаты были получены и для других интеркалированных образцов $M_x\text{TiSe}_2$ ($M=3d$ - металл). Последующими структурными расчетами были установлены однофазность и объемная однородность полученных образцов по составу. Таким образом, применение описанной выше методики позволило получать однофазные образцы. Для предотвращения окисления во время хранения образцы запаивались в вакуумированные стеклянные ампулы, которые вскрывались только перед началом измерений.

2.2. Методика измерения электрических свойств.

Измерения электросопротивления образцов проводились стандартным четырехконтактным методом в интервале температур 4 – 300 К. Принципиальная схема установки изображена на рис.2.2. В измерениях использовались образцы в форме параллелепипеда линейными размерами порядка $2 \times 2 \times 8$ мм, которые выпиливались из приготовленных таблеток с помощью алмазного круга с малой угловой скоростью вращения. В качестве электрических контактов использовались медные провода диаметром 50 мкм (для высокоинтеркалированных составов Fe_xTiSe_2 в силу ряда технических причин приходилось использовать провода диаметром 30 мкм), которые приваривались к образцам. Для проверки правильности полученных экспериментальных результатов при повторных измерениях на некоторых образцах применялся другой способ крепления контактов – с помощью проводящего клея. Относительная ошибка результатов, получаемых с помощью нашей методики и установки, складывается из ошибки определения геометрических размеров участка, по которому течет ток и погрешности используемых измерительных потенциометров (мультиметра); по нашим оценкам она составляет не более 5 %. Вместе с тем, следует отметить, что измерения в настоящей работе были проведены на

порошковых холоднопрессованных образцах. Поэтому в электросопротивление образцов будут добавляться вклады, обусловленные такими факторами, как размер частиц, давление при прессовании образцов в таблетки, температура и длительность термообработки. Всё это затрудняет определение абсолютной ошибки в измерении электросопротивления соединений.

Измерения магнитосопротивления осуществлялись в интервале температур 4 – 300 К и диапазоне полей до 50 кЭ. В измерениях использовался сварной цельнометаллический гелиевый криостат со сверхпроводящим

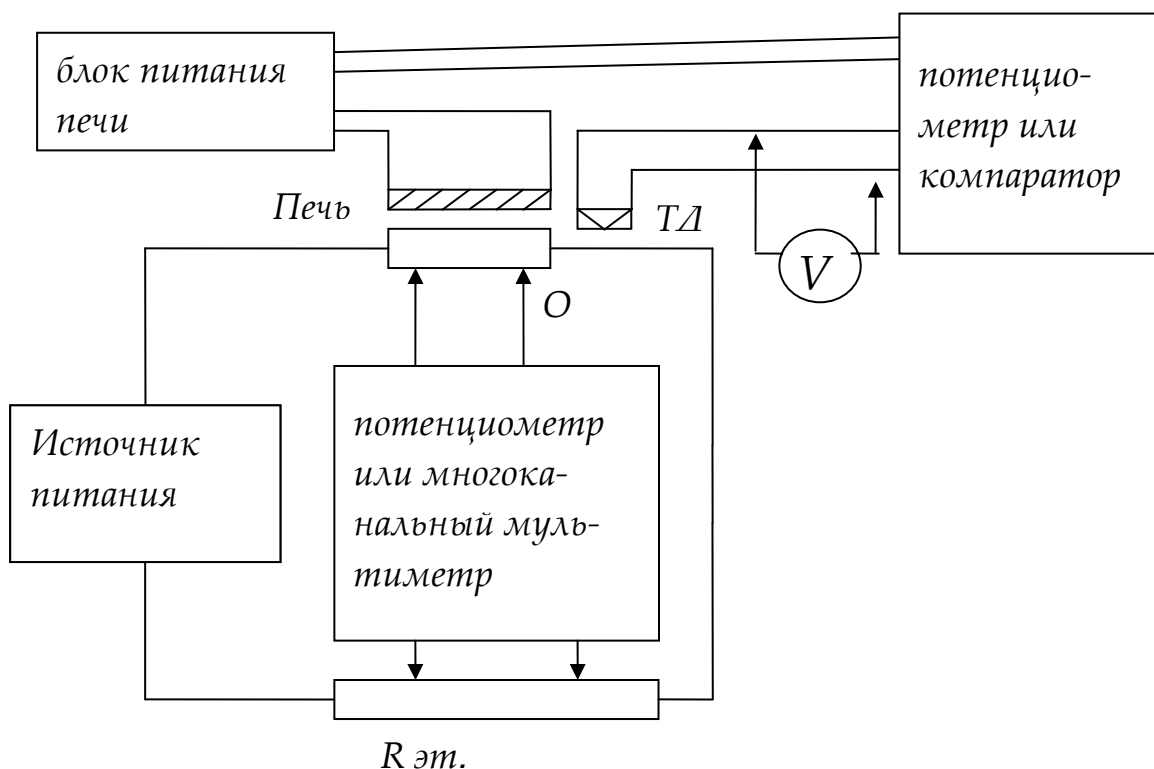


Рис.2.2. Принципиальная схема экспериментальной установки для измерения температурных зависимостей электросопротивления.

Условные обозначения:

O – образец;

ТД – термодатчик (терморезистор или термопара);

R эт. – эталонное сопротивление;

V – вольтметр.

соленоидом (материал обмотки - сверхпроводящий провод диаметром 0.33 мм марки НТ-50, критический ток 27.8 А). Принципиальная методика

измерений магнитосопротивления ничем не отличается от метода измерения электросопротивления.

2.3. Методы исследования магнитных свойств.

Измерения магнитной восприимчивости и намагниченности образцов осуществлялись с помощью СКВИД- магнетометра фирмы Quantum Design в температурном интервале 2 – 350 К и диапазоне полей до 50 кЭ (предельно допустимая абсолютная ошибка величины магнитного момента варьируется от 10^{-8} эрг/Гс до 10^{-7} эрг/Гс в зависимости от используемых в измерениях магнитных полей [81]; относительная ошибка измерений, проведенных на наших образцах, таким образом, составляет порядка 0.1% и менее). Использовалась так же система PPMS той же фирмы-изготовителя при измерениях магнитных характеристик образцов высокоинтеркалированных составов Fe_xTiSe_2 ($0.33 \leq x \leq 0.5$) в интервале температур 4.2 -120 К и диапазоне полей до 90 кЭ. Предельная ошибка измерений магнитного момента образца в последнем случае составляет 10^{-7} Гс см³ [82].

Измерения в области высоких полей осуществлялись с помощью методики импульсного поля. Получение высоких полей в этом методе достигается путем разрядки предварительно заряженного конденсатора через катушку. При этом намагниченность образца измеряется индукционным способом. Ошибка измерений в данной методике составляет значение не более 5%.

2.4. Измерения теплоемкости и методика расчета фононного спектра из данных по теплоемкости.

Измерения удельной теплоемкости были проведены на установках системы PPMS фирмы Quantum Design (относительная ошибка измерений составляет менее 2% и величина ее зависит от диапазона температур, в

которых проводятся измерения [82, 83]). Масса образцов составляла 5 – 10 мг. В основе измерения удельной теплоемкости в системе PPMS положен усовершенствованный релаксационный метод. Между образцом и тепловым резервуаром существует связь, посредством которой в данной системе устанавливается тепловое равновесие. Если повысить температуру образца на величину ΔT , по сравнению с температурой резервуара, а затем прекратить нагревание, то процесс изменения температуры образца с течением времени в системе «образец-резервуар» при реализации определенных условий, накладываемых на связь между элементами, может быть описан уравнением [83]

$$\Delta T(t) = A \exp(-t/\tau_1) + B \exp(-t/\tau_2).$$

В этом уравнении t – время, $\tau_1 = C/K$ – время релаксации в подсистеме «образец-связь», определяющееся теплоемкостью образца C и теплопроводностью K в этой подсистеме, τ_2 – время релаксации в подсистеме «связь-резервуар», A и B – свободные параметры. Анализ экспериментальных данных на основе вышеприведенного уравнения называется моделью «два-тау», эта модель и положена в основу обработки результатов, даваемых системой PPMS [82].

При обработке результатов измерений удельной теплоемкости интеркалированных соединений нами делались восстановления фононного спектра непосредственно из экспериментальных данных по методу, предложенному Н.К. Ченом [84]. Сама методика заключается в использовании теоремы обращенной формулы Мебиуса. (В работе [85] было показано, что результаты, даваемые указанной методикой, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными с помощью неупругого рассеяния нейтронов.) Согласно соотношению для теоретико-числовых функций $f(n)$, если

$$F(n) = \sum_{d|n} f(d),$$

тогда

$$f(n) = \sum_{d|n} \mu(d)F(n|d),$$

где сумма пробегает по всем делителям числа n , включая 1 и n , $\mu(n)$ – функция Мебиуса [84]. Обобщение этого соотношения на произвольные функции $A(\omega)$ и $B(\omega)$ с непрерывным аргументом ω приводит к важной для физических приложений теореме: если $A(\omega) = \sum_{n=1}^{\infty} B(\omega/n)$, то справедлива

формула обращения $B(\omega) = \sum_{n=1}^{\infty} \mu(n)A(\omega/n)$. Применение этого соотношения к

выражению для фононного вклада в теплоемкость

$$C_V(T) = rk \int_0^{\infty} \frac{(hv/kT)^2 e^{hv/kT}}{(e^{hv/kT} - 1)^2} g(v) dv, \text{ где } h - \text{ постоянная Планка, } k - \text{ константа}$$

Больцмана, r – число атомов на элементарную ячейку, позволяет получить фононную плотность состояний в виде бесконечного ряда

$$g(v) = \frac{1}{rkv^2} \sum_{n=1}^{\infty} \mu(n) L^{-1}(s = v/n, C_V(\frac{h}{ku})/u^2),$$

в котором $u = h/kT$, $L^{-1}(s, f)$ – обратное преобразование Лапласа функции f с новой переменной s . Применение этой формулы к обработке экспериментальных данных не встречает принципиальных трудностей, если использовать полиномиальную аппроксимацию экспериментальных данных $C_V(T)$, характеризующую только фононный вклад в теплоемкость.