

# Sinteza niobij disulfida i interkalacija niklom

Augustin Orešković

Mentor: doc. Mario Novak

Fizički odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu\*

Interkalati niobij disulfida prijelaznim metalima pokazali su u posljednjim godinama zanimljiva magnetska svojstva. U ovom radu tražimo metodu sinteze koja će dati kvalitetne uzorke niobij disulfida interkaliranog niklom ( $\text{NiNb}_3\text{S}_6$ ) radi budućih istraživanja magnetskih svojstava ovog materijala. Odabrana metoda je CVT (*engl. Chemical Vapour Transport*). U ovu svrhu sagrađena je sintetska peć koja je potom korištena za sve sinteze. Podešavanjem parametara sinteze uspješno su dobiveni monokristali čistog niobij disulfida velikih dimenzija i velike čistoće. Dobiveni su i kristali niobij disulfida interkaliranog niklom, ali manje kvalitete. Za karakterizaciju uzoraka korištena je metoda difrakcije x-zraka. Dan je prijedlog daljnje modifikacije parametara sinteze u svrhu dobivanja uzoraka interkalata veće kvalitete.

## I. UVOD

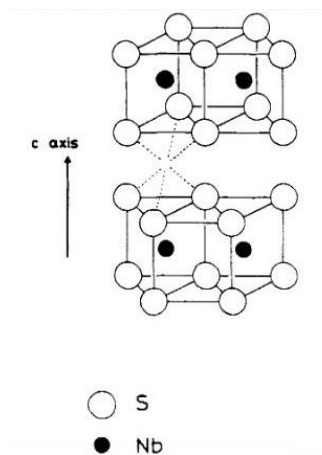
Posljednjih godina u interkalatima niobij disulfida prijelaznim metalima otkrivena su zanimljiva magnetska svojstva.  $\text{CrNb}_3\text{S}_6$  pokazao se naročito zanimljiv: u njemu uočen je helimagnetizam, poljem inducirani fazni prijelaz [1] i kiralni solitoni [2, 3].  $\text{MnNb}_3\text{S}_6$  je također pokazao helimagnetična svojstva [4]. Zbog iste strukture, očekuju se potencijalno zanimljiva svojstva u slučaju interkalacije niklom. U svrhu takvih istraživanja potrebno je imati pouzdanu metodu sinteze kvalitetnih uzoraka  $\text{NiNb}_3\text{S}_6$ . Kvalitetan uzorak u ovom kontekstu bio bi monokristal, dovoljno velikih dimenzija za korištenje metode šest kontakata

Struktura  $\text{NiNb}_3\text{S}_6$  (u literaturi se ovaj spoj često naziva  $\text{Ni}_{1/3}\text{NbS}_2$ , a analogni nazivi koriste se i za ostale slične interkalate) je u osnovi  $2H$  faza niobij disulfida. Bitno je naznačiti da je  $3R$  faza stabilnija, te je čistu  $2H$  fazu teško dobiti. [5, 6]  $2H$  faza prikazana je na slici 1 te je naznačena praznina u koju se smještaju interkalirani atomi. Projekcija strukture interkaliranog niobij disulfida duž  $c$  osi može se vidjeti na slici 2. Ova je struktura jednaka u slučaju interkalacije s drugim prijelaznim metalima (Cr, Mn, Fe, Co). [6]

Za metodu sinteze odabran je CVT (*engl. chemical vapour transport*), a za transport korišten je jod, u skladu s informacijama dostupnima u literaturi. [6, 7] U tu svrhu izrađena je sintetska peć korištena za sve sinteze izvedene u sklopu ovog seminara.

## II. IZRADA SINTETSKE PEĆI

Za potrebe sinteze izrađena je sintetska peć koja može postići temperature do  $1200^\circ\text{C}$ . Kao centralna komora korištena je cijev od aluminijevog oksida unutarnjeg promjera 20 mm, debljine stijenke 2.5 mm i duljine 25 cm. Oko njene vanjske stijenke namotana je grijaača žica od

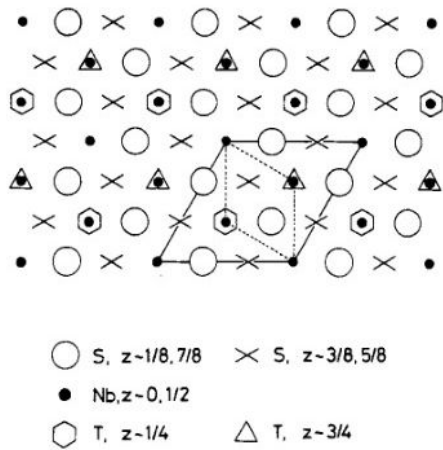


Slika 1:  $2H$  struktura  $\text{NbS}_2$ . Ni se interkalacijom smješta u oktaedarske praznine među slojevima (jedna takva pozicija naznačena je isprekidanim crtama). Ostali prijelazni metali interkalacijom smještaju se na ovo isto mjesto, te je struktura ovih interkalata stoga jednaka. Slika je preuzeta iz [6].

kantala, promjera 1.0 mm tako da je otpor žice namotane na jednu polovicu cijevi približno  $20\ \Omega$ . Na polovici cijevi žica je izvučena prije daljnjeg namatanja kako bi se na tom mjestu spojila na uzemljenje. Na ovaj se način struja može neovisno puštati kroz jednu i drugu granu, što omogućava stvaranje temperaturnog gradijenta u reakcijskoj komori. Takav gradijent potreban je za korištenje metode CVT. Otpor je odabran tako da uz napon 230 V kroz žicu ne teče struja veća od 12 A. Cijev je potom omotana staklenom vunom te stavljena u prethodno sagrađenu komoru. Ova je komora izrađena od visokotemperaturnog betona u kojemu se nalazi kamena vuna. Stijenka komore debela je 15 cm, a prednji i stražnji kraj zatvara se čepovima napravljenima od siporexa. Peć se može vidjeti na slici 3.

U vanjskoj stijenci napravljene su rupe za termočlanke K tipa, koji su spojeni na termokontrolere Novus N2020. Termokontroleri se koriste za regulaciju temperature unutar reakcijske komore putem releja koji omogućavaju

\* E-mail: augustin.oreskovic@gmail.com



Slika 2: Struktura  $\text{NiNb}_3\text{S}_6$  projicirana duž  $c$  osi. Slovo T u ovom slučaju označava atome nikla. Isprekidanom linijom označena je jedinična ćelija niobij disulfidne strukture, a punom linijom superćelija strukture niobij disulfida interkaliranog niklom. Slika je preuzeta iz [6].

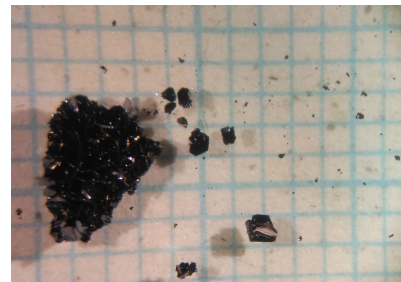


Slika 3: Fotografije peći i kontrolnog sklopovlja. Čepovi korišteni za zatvaranje komore vidljivi su ispred peći.

i sprječavaju protok struje kroz grane grijače žice, po jedan za svaku stranu. Kontrolna ploča može se vidjeti na slici 3. Kako termočlanci nisu u samoj reakcijskoj komori, već unutar izolacijske staklene vune, temperatura koju mjere ne odgovara stvarnoj temperaturi u komori. Trenutno je stoga izbušena rupa u čepovima te se dodatan par termočlanaka koristi za izravno mjerenje temperature u komori. Temperatura se zatim podešava ručno po potrebi. Kroz dosadašnje i buduće sinteze sakupit će se dovoljno istovremenih mjerenja temperature na oba para termočlanaka da će se temperatura unutar komore moći izračunati iz temperature unutar izolacijske staklene vune, međutim trenutno još nije obavljeno dovoljno mjerenja za dovoljno dobru kalibracijsku krivulju. Uzrok ovome je vrlo veliko vrijeme termalizacije sustava, radi čega je sakupljanje podataka sporo. Radi



Slika 4: Primjer kristala  $\text{NbS}_2$  snimljenog pod mikroskopom. Ispod kristala vidljiv je milimetarski papir. Prikazani kristal nije kalan kako bi bio vidljiv u obliku u kojem je nastao. Ovakva veličina uzoraka vrlo je pogodna za daljnja istraživanja.



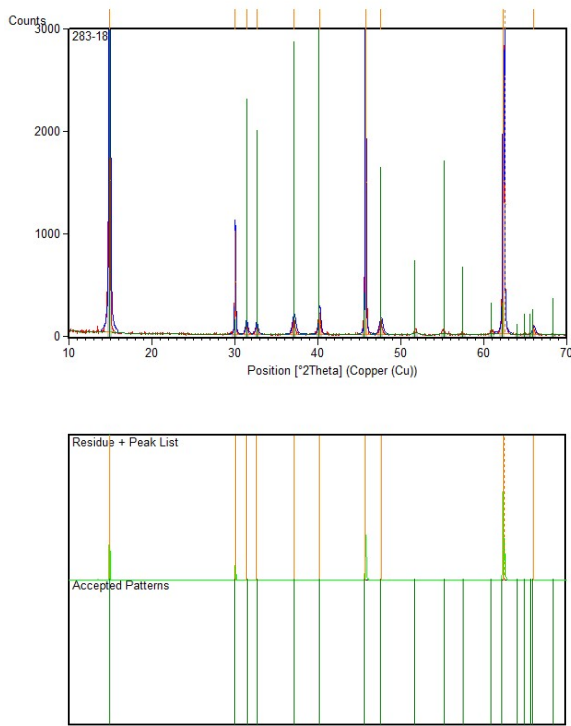
Slika 5: Primjer kristala  $\text{NiNb}_3\text{S}_6$  snimljenog pod mikroskopom. Ispod kristala vidljiv je milimetarski papir. Kao što je vidljivo, zasebni kristali su izuzetno mali, što ih čini nespretnima za daljnja istraživanja. Kristali su izrasli u velikoj nakupini na samom kraju ampule, koja se potom uz minimalnu silu raspala na mnogo malih nakupina nalik na one vidljive na slici. Iako su se ovako dobiveni uzorci pokazali kemijski ispravnima, potrebno je poboljšati sintezu kako bi se dobili veći monokristali.

paralelizacije posla, odlučeno je te podatke skupljati tijekom sinteza umjesto zagrijavanja peći samo u potrebe kalibracije. Eliminacijom termočlanaka unutar komore oslobodio bi prostor za ampule veće duljine od onih koje se trenutno koriste (16 cm).

### III. SINTEZA

Prethodno CVT-u bilo je potrebno dobiti polikristalični niobij disulfid. Kada bi se u ampuli nalazili elementaran sumpor i jod istovremeno, prijelazom u plinovito stanje tlak unutar ampule mogao bi postati dovoljan da ista pukne. Ovo se izbjegava korištenjem polikristaličnog niobij disulfida kao reaktanta. Za ove potrebe pomiješani su niobij i sumpor u stehiometrijskom omjeru te zataljeni u evakuiranu kvarcnu ampulu. Potom su reagirani na  $900\text{ }^\circ\text{C}$  kroz tjedan dana. Ovim putem dobiveno je oko 5 g polikristaličnog niobij disulfida.

Monokristali niobij disulfida poput onog vidljivog na

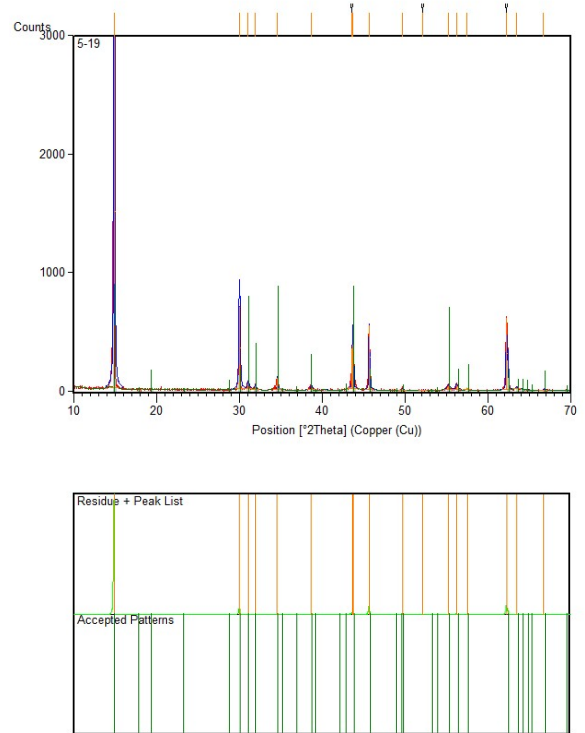


Slika 6: Spektar uzorka niobij disulfida opisan spektrom istog materijala iz baze podataka. Taj je spektar u gornjem grafu prikazan okomitim crtama zelenih nijansi, dok su spektralne linije prepoznate u uzorku naznačene iznad grafa narančastom bojom. Ova dva skupa linija stavljeni su jedni uz druge na donjoj slici, te se vidi dobro poklapanje. Nekoliko linija koje prividno fale zapravo se može prepoznati na grafu snimljenog spektra, no bile su dovoljno slabe u snimci da ih se odbacilo u slučaju da je u pitanju šum.

slici 4 dobiveni su CVT-om uz 1.00 g  $\text{NbS}_2$  i 0.25 g  $\text{I}_2$ , pri čemu su temperature u reakcijskoj komori bile  $1075^\circ\text{C}$  i  $1000^\circ\text{C}$ <sup>1</sup>, a reakcija je trajala tjedan dana.

S obzirom na to da su temperature za sintezu interkalata s niklom navedeni u [7] niže, za ovu sintezu su korištene niže temperature. Uzorci vidljivi na slici 5 dobiveni su uz temperature  $1040^\circ\text{C}$  i  $960^\circ\text{C}$ , mase reaktanata bile su  $m(\text{NbS}_2) = 1.516\text{ g}$ ,  $m(\text{Ni}) = 0.189\text{ g}$  i  $m(\text{I}_2) = 0.22\text{ g}$ , a reakcija je trajala pet dana.

Kako bi dobiveni kristali bili čisti od joda, pri spuštanju temperature nakon sinteze, grijač u dijelu ampule u kojem su stajali reaktanti ugasio bi se nekoliko sati ranije kako bi se temperaturni gradijent obrnuo. Posljedično ovome, većina joda bi se kondenzirala na suprotnom kraju ampule od uzorka. Uzorci su također ispirani



Slika 7: Spektar uzorka niobij disulfida interkaliranog niklom opisan spektrom istog materijala iz baze podataka. Oznake su jednake kao na prethodnoj slici. Poklapanje je lošije nego u slučaju čistog niobij disulfida, premda i dalje dovoljno da bismo bili sigurni da je dobiveni materijal zaista onaj koji je tražen. Iznad gornje slike, tri su linije prepoznate na snimci označene crnim zarezom iznad narančaste crte. Ovo su linije za koje korišteni algoritam smatra da ne pripadaju u spektar  $\text{NiNb}_3\text{S}_6$ . S obzirom na to da je za točan opis snimljenog spektra bilo potrebno uključiti niz sličnih spojeva iz baze i da su označene linije vrlo blizu stvarnim linijama traženog materijala, smatramo da je ovo samo odraz činjenice da postoje nečistoće unutar kristala.

etanolom kako bi se eliminirao eventualan preostali jod.

#### IV. KARAKTERIZACIJA UZORAKA

Kvaliteta dobivenih uzoraka određena je difrakcijom x-zraka. Uzorci su u ovu svrhu smrvljeni u prah. Pomoću programskog paketa X'Pert Highscore Plus u bazi podataka traženi su spojevi čiji spektri najbolje opisuju dobivene, uz ograničenje da kemijski sastav mora odgovarati onome što je bilo u ampuli. Tako su za pretrage baze dozvoljeni elementi bili: niobij, sumpor, jod, vodik (koji difuzijom prolazi kroz kvarc), silicij, kisik i, u slučaju prisustva istoga kao reaktanta, nikal. Premda je kvarc korišten jer je stabilan u cijelom potrebnom tempera-

<sup>1</sup> Kako je kalibracija termokontrolera u ovom trenu još bila u vrlo ranoj fazi, spomenutih  $1000^\circ\text{C}$  je sretna okolnost, a nikako autorova ljubav prema okruglim brojevima.

turnom rasponu, nije nemoguće da mala količina silicija ili kisika bude prisutna u uzorku, a pri otvaranju ampule također je moguće da male krhotine kvarca budu pomiješane s uzorkom.

Spektri su se pokazali dobrima, spektar snimljen za uzorak čistoga niobij disulfida može se vidjeti na slici 6, a za uzorak niobij disulfida interkaliranog niklom na slici 7. Pokazalo se da su oba materijala dobivena, premda u slučaju interkalacije niklom kristali nisu bili zadovoljavajućih dimenzija niti čistoće. Činjenica da je sav materijal narastao na samom kraju ampule upućuje na prevelik temperaturni gradijent (zanimljivo je, međutim, da je gradijent bio jednak u slučaju čistog niobij disulfida, kojeg su dobiveni izuzetni uzorci). Smanjivanjem temperaturnog gradijenta te povećanjem trajanja sinteze nadamo se dobiti uzorke veće kvalitete.

## V. ZAKLJUČAK

Uspješno je pokazano da se metodom CVT mogu sintetizirati uzorci niobij disulfida interkaliranog nik-

lom, premda sami parametri sinteze još moraju biti podešeni. Uspješnost sinteze evidentna je sa spektra snimljenog difrakcijom x-zraka. Primarni popravci koji će biti pokušani u daljnjim sintezama bit će smanjivanje temperaturnog gradijenta i povećanje trajanja sinteze. U daljnjim istraživanjima ovi će se uzorci koristiti za određivanje magnetskih svojstava materijala u ovisnosti o tlaku.

Izrađena sintetska peć pokazala se dobrom, te će se daljnjom kalibracijom omogućiti bolja kontrola reakcijskih temperatura. Zbog jednostavnosti dizajna, lako je reproducirati ovakvu peć o minimalnom trošku ako za to bude potrebe.

- 
- [1] NJ Ghimire, Michael A McGuire, David S Parker, Balazs Sipos, Siwei Tang, J-Q Yan, Brian C Sales, and D Mandrus. Magnetic phase transition in single crystals of the chiral helimagnet  $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ . *Physical Review B*, 87(10):104403, 2013.
- [2] Jun-ichiro Yonemura, Yusuke Shimamoto, Takanori Kida, Daichi Yoshizawa, Yusuke Kousaka, Sadafumi Nishihara, Francisco Jose Trindade Goncalves, Jun Akimitsu, Katsuya Inoue, Masayuki Hagiwara, et al. Magnetic solitons and magnetic phase diagram of the hexagonal chiral crystal  $\text{CrNb}_3\text{S}_6$  in oblique magnetic fields. *Physical Review B*, 96(18):184423, 2017.
- [3] Y Togawa, J Kishine, PA Nosov, T Koyama, GW Paterson, S McVitie, Y Kousaka, J Akimitsu, M Ogata, and AS Ovchinnikov. Anomalous temperature behavior of the chiral spin helix in  $\text{CrNb}_3\text{S}_6$  thin lamellae. *Physical Review Letters*, 122(1):017204, 2019.
- [4] Y Kousaka, Y Nakao, J Kishine, M Akita, K Inoue, and J Akimitsu. Chiral helimagnetism in  $\text{T}_{1/3}\text{NbS}_2$  (T= Cr and Mn). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 600(1):250–253, 2009.
- [5] Wayne G Fisher and MJ Sienko. Stoichiometry, structure, and physical properties of niobium disulfide. *Inorganic Chemistry*, 19(1):39–43, 1980.
- [6] RH Friend, AR Beal, and AD Yoffe. Electrical and magnetic properties of some first row transition metal intercalates of niobium disulphide. *Philosophical Magazine*, 35(5):1269–1287, 1977.
- [7] K Anzenhofer, JM Van Den Berg, P Cossee, and JN Helle. The crystal structure and magnetic susceptibilities of  $\text{MnNb}_3\text{S}_6$ ,  $\text{FeNb}_3\text{S}_6$ ,  $\text{CoNb}_3\text{S}_6$  and  $\text{NiNb}_3\text{S}_6$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 31(5):1057–1067, 1970.
- [8] WB Clark. Structural and photoemission studies of some transition metal intercalates of  $\text{NbS}_2$ . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 9(24):L693, 1976.
- [9] Tôru Moriya and Tomonao Miyadai. Evidence for the helical spin structure due to antisymmetric exchange interaction in  $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ . *Solid State Communications*, 42(3):209–212, 1982.
- [10] Joanna M van den Berg and P Cossee. Structural aspects and magnetic behaviour of  $\text{NbS}_2$  and  $\text{TaS}_2$  containing extra metal atoms of the first transition series. *Inorganica Chimica Acta*, 2:143–148, 1968.
- [11] Y Togawa, T Koyama, K Takayanagi, S Mori, Y Kousaka, J Akimitsu, S Nishihara, K Inoue, AS Ovchinnikov, and J-i Kishine. Chiral magnetic soliton lattice on a chiral helimagnet. *Physical review letters*, 108(10):107202, 2012.
- [12] Zhong-Li Liu, Ling-Cang Cai, and Xiu-Lu Zhang. Novel high pressure structures and superconductivity of niobium disulfide. *Journal of Alloys and Compounds*, 610:472–477, 2014.