



Synteza nanoproszków azotku tantalu w reakcjach pentachlorku tantalu z azydkiem sodu

STANISŁAW CUDZIŁO, MAGDALENA CZUGAŁA

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Instytut Chemii,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. Otrzymano azotki tantalu w wyniku spontanicznych reakcji pentachlorku tantalu z azydkiem sodu w obecności chlorku sodu. Zbadano wpływ zawartości chlorku sodu w mieszaninie reakcyjnej na ciepło reakcji oraz skład i morfologię produktów. Wyniki badań XRD i SEM potwierdziły, że w warunkach syntezy powstaje amorficzny azotek tantalu i trzy fazy krystaliczne: heksagonalny i sześcienny TaN oraz trygonalny $Ta_2N_{0,86}$. Wprowadzenie chlorku sodu do mieszaniny reakcyjnej zmienia skład fazowy produktów, obniża ciepło reakcji, zmniejsza wymiary kryształitów oraz ogranicza stopień ich aglomeracji.

Słowa kluczowe: azotek tantalu, nanoproszki, synteza spalenkowa

Symbole UKD: 54

1. Wstęp

Azotek tantalu TaN topi się w temperaturze ok. 3090°C. Charakteryzuje się doskonałą odpornością korozyjną [1]. W odmianie sześcienniej ma największą mikrotwardość wśród wszystkich azotków metali przejściowych (32 GPa) [2]. Jego oporność elektryczna praktycznie nie zależy od temperatury [1]. Właściwości te sprawiają, że jest stosowany do utwardzania metali, tworzenia powłok antykorozyjnych i odpornych na ścieranie, barier dyfuzyjnych pomiędzy krzemem i metalami oraz warstwowych rezystorów w krzemowych układach scalonych [1, 2].

Heksagonalny azotek tantalu TaN, podobnie jak azotki innych metali przejściowych, powstają w bezpośredniej reakcji sproszkowanego metalu z azotem lub amoniakiem pod ciśnieniem atmosferycznym. Synteza czystych i jednorodnych związków trwa z reguły kilka godzin i musi być prowadzona w temperaturach

1100-1200°C. W podobnych warunkach azotowaniu ulegają wodorki metali. Azotki tworzą się również w wyniku redukcji odpowiednich tlenków i chlorków metali za pomocą węgla lub wodoru w atmosferze azotu [1]. Y. Qin i in. wykazali, że reakcje gazowego azotu z metalami mogą być aktywowane mechanicznie. Autorzy ci uzyskali azotek tantalum Ta_2N w wyniku długotrwałego mielenia proszku tantalum w młynie kulowym wypełnionym azotem pod ciśnieniem 0,25 MPa [3].

Całkowicie odmienne metody syntezy azotku tantalum TaN zaproponowano w pracach [4, 5]. Metastabilna, sześcienna odmiana tego związku powstaje w łuku elektrycznym płonącym pomiędzy wolframową katodą i tantalową anodą w reaktorze wypełnionym czystym azotem pod ciśnieniem z przedziału od 5 do 50 kPa [4]. Z kolei w reakcji pentachloru tantalum z chlorkiem amonu i metalicznym sodem przebiegającej w autoklawie w temperaturze 650°C powstaje mieszanina faz heksagonalnej i sześcienną [5]. W obydwu przypadkach uzyskano proszki TaN o rozdrobnieniu nanometrowym. Gęstszą i twardszą odmianę sześcienną TaN otrzymano w wyniku uderzeniowego lub statycznego sprężania proszków odmiany heksagonalnej [6]. Wcześniej taką przemianę zarejestrowano podczas ogrzewania próbki heksagonalnego TaN w 1700°C, w atmosferze azotu, pod ciśnieniem 0,6 MPa [7].

Azotki tytanowców i wanadowców otrzymywano z powodzeniem także na drodze wysokotemperaturowej syntezy spaleniowej (SHS) z udziałem fazy gazowej [8-11]. Wykorzystano fakt, iż reakcje tych metali z azotem są dostatecznie egzotermiczne, aby wytworzyć samopodtrzymującą się falę reakcji chemicznych (falę spalania) w porowatej próbce metalu zanurzonej w azocie sprężonym do ciśnienia od kilku do kilkuset MPa. E. G. Gillan i in. zauważyli, że źródłem azotu może być azydek sodu [12]. Wówczas fala spalania rozprzestrzenia się w heterogenicznej (zwykle sprasowanej) mieszaninie proszków metalu i azydku sodu. W obydwu przypadkach ciepło reakcji powoduje znaczący i bardzo szybki wzrost temperatury, a przemiana substratów w produkty następuje w ciągu zaledwie kilku sekund. Krótkotrwałość procesu sprawia, iż reakcje są często niekompletne, tzn. w produktach pozostaje nieprzereagowany metal lub tworzą się niestechiometryczne (niższe) azotki. Zwiększeniu stopnia przereagowania sprzyja wzrost początkowego ciśnienia azotu, wprowadzenie do metalu 10-50% azotku tego metalu oraz wstępne podgrzanie spalanej próbki [10, 11, 13].

W ramach niniejszej pracy badano autotermiczne reakcje pentachloru tantalum ($TaCl_5$) z azydkiem sodu (NaN_3). Jest to kontynuacja naszych wcześniejszych badań, których podstawowym celem było opracowanie wydajnej metody syntezy czystych fazowo nanoproszków tantalum [14]. Wykorzystując doświadczenia Nersisjana i in. [15], mieszaninę $TaCl_5 + 5NaN_3$ rozcieńczano chlorkiem sodu, aby obniżyć temperaturę reakcji i tym samym uzyskać proszki o rozdrobnieniu nanometrowym. Okazało się jednak, że w tych warunkach głównym produktem syntezy nie jest metaliczny tantal, lecz heksagonalny TaN. Skłoniło nas to do zbadania

wpływu zawartości chlorku sodu na parametry procesu i skład produktów spalania. Wykonano pomiary ciepła reakcji w mieszaninach zawierających różną ilość moli NaCl. Określono skład fazowy uzyskanych proszków metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) oraz zbadano ich mikrostrukturę za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego o wysokiej rozdzielczości (HR SEM). Wykonano także analizy termogravimetryczne (TG) wybranych produktów syntez.

2. Część doświadczalna

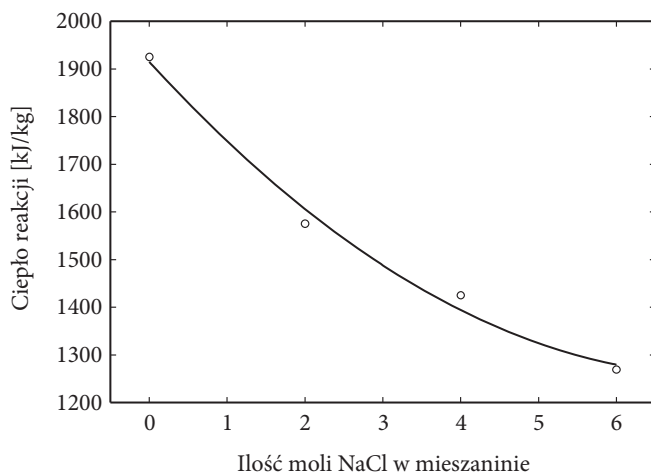
Wyjściowe mieszaniny sporządzano poprzez zmieszanie substratów w stosunku molowym: $TaCl_5 + 5NaN_3 + kNaCl$. Zgodnie ze deklaracjami dostawców używane odczynniki miały następujące właściwości: $TaCl_5$ (Sigma-Aldrich) nr kat. 333204, czystość min. 99,8%, NaN_3 (Riedel-de Haën), nr kat. 13412, czystość min. 99%, NaCl, (POCH Gliwice), czystość min. 99%.

Po homogenizacji (ucieranie w moździerzu w ciągu 15 min), mieszaniny prasowano w ładunki o średnicy ok. 20 mm i masie ok. 10 g. Spalanie tak przygotowanych próbek prowadzono w hermetycznym, stalowym reaktorze o pojemności 275 cm^3 , wypełnionym argonem sprężonym do ciśnienia 1,0 MPa. Proces spalania inicjowano termoelektrycznie. Reaktor wstawiano do kalorymetru wodnego KL-10 (Precyzja Bydgoszcz), aby zmierzyć ciepło reakcji. Stałe produkty reakcji najpierw ługowano ok. 15% kwasem solnym, a następnie dwukrotnie wodą destylowaną. W każdym przypadku masa rozpuszczalnika była dziesięciokrotnie większa od masy oczyszczonej próbki. Wymywanie prowadzono w temperaturze wrzenia, pod chłodnicą zwrotną, w ciągu 2 godzin. Uzyskany proszek oddzielano od roztworu na sączku z dnem porowatym, przemywano wodą destylowaną i etanolem i suszono do stałej masy.

Analizy fazowe wykonano za pomocą dyfraktometru D5000 firmy Simens. Do badań używano linii $CuK\alpha$ promieniowania rentgenowskiego o długości fali $\lambda = 1,5418\text{ \AA}$. Detektorem był wysokorozdzielczy licznik półprzewodnikowy Si[Li]. Warunki pracy lampy ustalone były na 40 kV i 35 mA. Pomiary dyfraktogramów prowadzono w zakresie kątów 2θ od 20° do 80° z krokiem $0,02^\circ$. Mikrostrukturę proszków TaN badano techniką wysokorozdzielczej skaningowej mikroskopii elektronowej za pomocą mikroskopu LEO 1530 Zeiss, pracującego przy napięciu 20 kV. Odporność produktów syntez na utlenianie wyznaczono za pomocą aparatu Labsys TG/DTA firmy SETARAM. Próbki o masie ok. 100 mg ogrzewano w otwartych tyglach z Al_2O_3 do 1000°C z szybkością $5^\circ\text{C}/\text{min.}$, w atmosferze tlenu podawanego z natężeniem $50\text{ cm}^3/\text{min.}$

3. Wyniki badań i ich dyskusja

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki pomiarów ciepła reakcji w mieszaninach $\text{TaCl}_5 + 5\text{NaN}_3 + k\text{NaCl}$. Każdy punkt na wykresie odpowiada wartości ciepła reakcji, która jest średnią arytmetyczną z trzech pomiarów kalorymetrycznych. Wartości skrajne różniły się od średniej nie więcej niż o 2%.

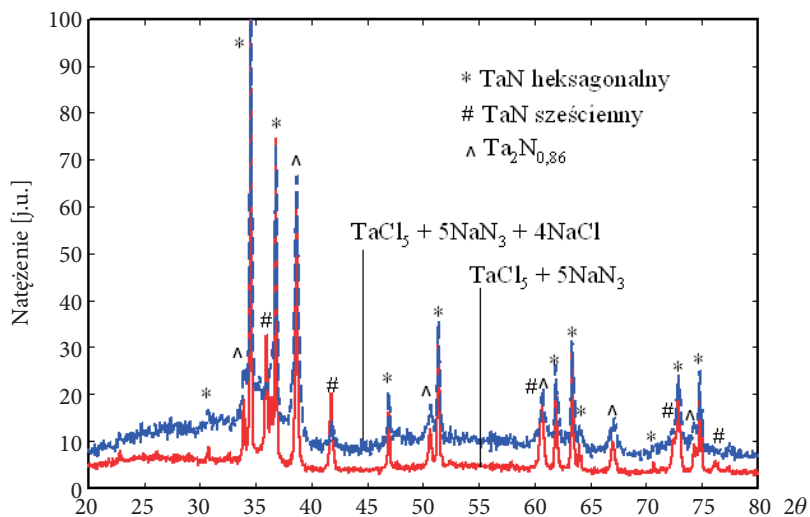


Rys. 1. Zależność ciepła reakcji od ilości moli NaCl w mieszaninie

Wraz ze wzrostem zawartości chlorku sodu ciepło reakcji szybko maleje. Pomimo tego wszystkie kompozycje ulegają zapłonowi, a procesy ich spalania są spontaniczne i silnie egzotermiczne. Jest to wynik dużej aktywności chemicznej substratów, tzn. TaCl_5 i NaN_3 . Najbardziej prawdopodobny schemat ich przemian w mieszaninie reakcyjnej jest następujący. Wraz ze wzrostem temperatury, TaCl_5 ulega gazyfikacji (temperatura wrzenia 242°C), a NaN_3 rozkładowi (temperatura rozkładu 275°C) z utworzeniem metalicznego sodu i azotu. Sód reaguje z TaCl_5 , a powstający atomowy tantal natychmiast wchodzi w reakcje z azotem. Ciepło tych reakcji powoduje dalszy wzrost temperatury i stopienie NaCl (temperatura topnienia 801°C) powstałego jako produkt uboczny oraz wprowadzonego wcześniej do mieszaniny reakcyjnej. Od tego momentu wzrost kryształów TaN przebiega w fazie ciekłej. Wysokie lokalne temperatury i uwalnianie azotu skutkują wzrostem ciśnienia w reaktorze, co powinno sprzyjać krystalizacji TaN w odmianie sześcienniej.

Na rysunku 2 przedstawiono widma XRD oczyszczonych produktów reakcji w mieszaninach $\text{TaCl}_5 + 5\text{NaN}_3$ (linia ciągła, czerwona) oraz $\text{TaCl}_5 + 5\text{NaN}_3 + 4\text{NaCl}$ (linia przerywana, niebieska). Wskazują one na obecność amorficznego azotku tantalu oraz trzech faz krystalicznych tego związku. Piki oznaczone gwiazdką

pochodzą od heksagonalnego TaN, natomiast te oznaczone znakiem # odpowiadają fazie sześcienniej. Produkty reakcji zawierają także niestechiometryczny azotek o składzie $Ta_2N_{0,86}$. Powstawanie tej fazy, pomimo dużego nadmiaru azotu w mieszaninie reakcyjnej, jest prawdopodobnie wynikiem krótkotrwałości procesu syntezy [13].

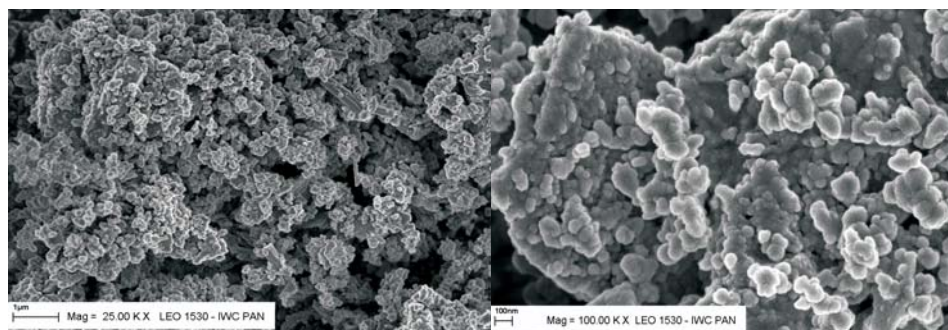
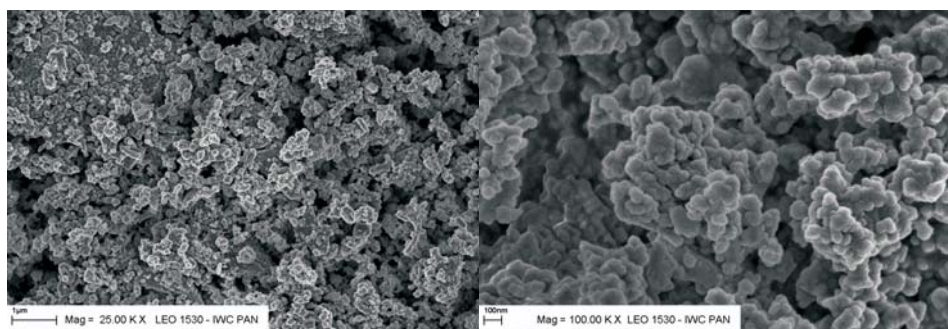


Rys. 2. Widmo XRD oczyszczonych produktów reakcji w mieszaninach $TaCl_5 + 5NaN_3$ oraz $TaCl_5 + 5NaN_3 + 4NaCl$

W celu wyznaczenia parametrów komórki elementarnej tych faz zastosowano metodę Rietvelda udokładniania parametrów strukturalnych. Obliczenia wykonano posługując się programem DBWS-9807 [16]. Uzyskano wartości: $a = 5,1901 \text{ \AA}$, $c = 2,9077 \text{ \AA}$ oraz $a = 4,324 \text{ \AA}$, odpowiednio dla heksagonalnego i sześciennego TaN, które są bardzo bliskie podawanym w literaturze (baza PDF4+ (ICDD)) dla krystalicznych wzorców: $a = 5,1918 \text{ \AA}$, $c = 2,9081 \text{ \AA}$ (nr 39-1485) oraz $a = 4,3399 \text{ \AA}$ (nr 49-1238).

Linia bazowa dyfraktogramu próbki otrzymanej z mieszaniny zawierającej NaCl jest wyraźnie podniesiona, co wskazuje na zwiększoną zawartość amorficznego azotku tantalalu w tej próbce. Z porównania obydwu widm XRD wynika ponadto, że wprowadzenie NaCl zwiększa zawartość fazy $Ta_2N_{0,86}$ kosztem udziału sześcienniej odmiany TaN.

Zarówno widma XRD jak i obserwacje mikroskopowe świadczą, że zastosowany sposób syntezy umożliwia uzyskanie proszków TaN o wymiarach submikronowych. Na rysunku 3 zamieszczono zdjęcia oczyszczonych produktów reakcji w mieszaninie nie zawierającej NaCl ($TaCl_5 + 5NaN_3$), natomiast na rysunku 4 przedsta-

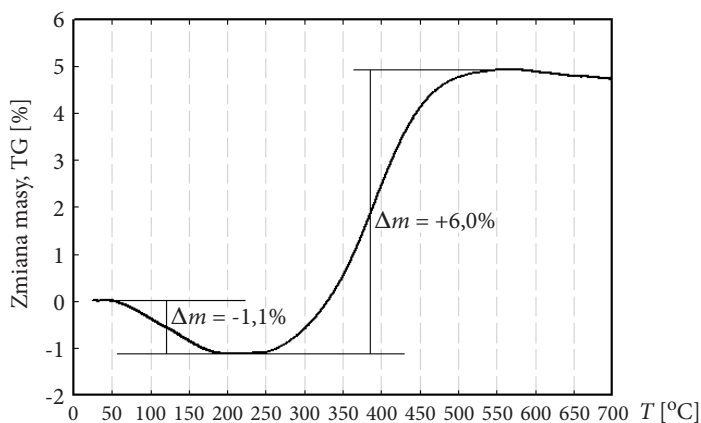
Rys. 3. Zdjęcia SEM proszków TaN z mieszaniny $\text{TaCl}_5 + 5\text{NaN}_3$ Rys. 4. Zdjęcia SEM proszków TaN z mieszaniny $\text{TaCl}_5 + 5\text{NaN}_3 + 4\text{NaCl}$

wiono zdjęcia proszku TaN wyizolowanego z produktów reakcji w mieszaninie $\text{TaCl}_5 + 5\text{NaN}_3 + 4\text{NaCl}$.

Reakcje pomiędzy TaCl_5 i NaN_3 w obecności chlorku sodu prowadzą do otrzymania cząstek TaN o mniejszych wymiarach i mniejszym stopniu aglomeracji. Ponadto proszki te są bardziej jednorodne pod względem wymiarów i mają regularniejsze kształty.

Na rysunku 5 przedstawiono termogram TG próbki otrzymanej w wyniku spalenia mieszaniny $\text{TaCl}_5 + 5\text{NaN}_3 + 4\text{NaCl}$. Ok. 1% ubytek masy w zakresie temperatur od 50 do 200°C, to wynik odparowania wody zaadsorbowanej na powierzchni cząstek TaN. Proces ich utleniania, zgodnie z reakcją $2\text{TaN} + 2,5\text{O}_2 = \text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{N}_2$, rozpoczyna się już w ok. 230°C. Szybkość utleniania jest niewielka, ponieważ powstająca na powierzchni cząstek TaN warstewka tlenkowa utrudnia dostęp tlenu.

Niska temperatura początku utleniania (ok. 230°C) badanej próbki potwierdza, że proszki azotków tantalum otrzymane w wyniku reakcji TaCl_5 z NaN_3 zawierają cząstki o wymiarach submikronowych. W pracy [5] ustalono, iż mieszanina proszków heksagonalnego i sześciennego TaN o średnim wymiarze cząstek ok. 30 nm zaczyna się utleniać w strumieniu powietrza po ogrzaniu do 380°C.



Rys. 5. Termogram TG/DTG proszku TaN otrzymanego z mieszaniny $\text{TaCl}_5 + 5\text{NaN}_3 + 4\text{NaCl}$

4. Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że w reakcji pentachlorku tantalu z azydkiem sodu ($\text{TaCl}_5 + 5\text{NaN}_3$), przebiegającej spontanicznie w hermetycznie zamkniętym reaktorze, powstają obok amorficznego azotku tantalu, także jego odmiany krystaliczne: heksagonalny TaN, sześcienny TaN oraz trygonalny $\text{Ta}_2\text{N}_{0,86}$, których cząstki mają wymiary submikronowe. Rozcieńczenie mieszaniny reakcyjnej chlorkiem sodu obniża ciepło reakcji i sprawia, że cząstki azotków są mniejsze oraz bardziej jednorodne pod względem kształtu i wymiarów. Jednocześnie rośnie zawartość fazy $\text{Ta}_2\text{N}_{0,86}$ kosztem udziału odmiany sześciennej TaN.

Sekwencja procesów przebiegających w fali spalania jest prawdopodobnie następująca: gazyfikacja TaCl_5 , rozkład NaN_3 , redukcja TaCl_5 za pomocą sodu, azotowanie Ta, topienie NaCl, wzrost krystalitów TaN w stopionym NaCl. Duży molowy nadmiar azotu (na jeden mol Ta przypada 15 moli N) i początkowo atomowa postać tantalum w mieszaninie reakcyjnej sprzyjają jego szybkiemu azotowaniu, a to w połączeniu z obecnością stopionego chlorku sodu w mieszaninie reakcyjnej ogranicza wzrost krystalitów TaN, korzystnie wpływa na kształt cząstek oraz zapobiega ich aglomeracji.

Artykuł wpłynął do redakcji 6.02.2009 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w marcu 2009 r.

LITERATURA

- [1] L. E. TOTH, *Transition metal carbides and nitrides*, Academic Press, New York, 1971.
- [2] A. VARMA, A. S. ROGACHEV, A. S. MUKASYAN, S. HWANG, *Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications*, Advances in Chemical Engineering, 24, 1998, 79-226.

- [3] Y. QIN, L. LIU, L. CHEN, *Characterization of nanocrystalline tantalum nitride formed by solid-gas reaction during mechanical alloying*, J. Alloys Compounds, 269, 1998, 238-240.
- [4] W. LEI, D. LIU, L. SHEN, J. ZHANG, P. ZHU, Q. CUI, G. ZOU, *Growth and characterization of single-phase metastable tantalum nitride nanocrystals by dc arc discharge*, J. Crystal Growth, 306, 2007, 413-417.
- [5] L. SHI, Z. YANG, L. CHEN, Y. QIAN, *Synthesis and characterization of nanocrystalline TaN*, Solid State Communications, 133, 2005, 117-120.
- [6] T. MASHIMO, S. TASHIRO, M. NISHIDA, K. MIYAHARA, E. ETO, *B1-type and WC-type phase bulk bodies of tantalum nitride prepared by shock and static compressions*, Physica B, 239, 1997, 13-15.
- [7] R. KIEFFER, P. ETTMAYER, M. FREUNDHOFMEIER, J. GETTER, *The cubic tantalum mononitride with B 1 structure*, Monatsh. Chem., 102, 1971, 483-485.
- [8] S. ZHANG, Z. A. MUNIR, *The combustion synthesis of refractory nitrides. Part II. The synthesis of niobium nitride*, J. Mater. Sci., 26, 1991, 3380-3385.
- [9] H. KUDO, O. ODAWARA, *Characteristics of self-propagating reaction in TiN combustion synthesis*, J. Mater. Sci., 24, 1989, 4030-4033.
- [10] C. L. YEH, E. W. LIU, Y. C. CHANG, *Effect of preheating on synthesis of tantalum nitride by self-propagating combustion*, J. Eur. Ceram. Soc., 24, 2004, 3807-3815.
- [11] C. C. AGRAFIOTIS, J. A. PUSZYNSKI, V. HLAVACEK, *Experimental study on the synthesis of titanium and tantalum nitrides in the self-propagating regime*, Combust. Sci. Technol., 76, 1991, 187-218.
- [12] E. G. GILLAN, R. B. KANER, *Rapid Solid-State Synthesis of Refractory Nitrides*, Inorg. Chem., 33, 1994, 5693.
- [13] R. M. MARIN-AYRAL, C. PASCAL, F. MARTINEZ, *Simultaneous synthesis and densification of titanium nitride by high pressure combustion synthesis*, J. Eur. Ceram. Soc., 20, 2000, 2679-2684.
- [14] S. CUDZIŁO, W. A. TRZCIŃSKI, S. DYJAK, M. CZUGAŁA, *Spaleniowa synteza nanoproszków tantalum i azotku tantalum*, Biul. WAT, 57, 2008, 39-48.
- [15] H. H. NERSISYAN, J. H. LEE, C. W. WON, *Combustion of TiO₂-Mg and TiO₂-Mg-C systems in the presence of NaCl to synthesize nanocrystalline Ti and TiC powders*, Mater. Res. Bull., 38, 2003, 1135.
- [16] R. A. YOUNG, *DBWS-9411 — an upgrade of the DBWS programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers*, J. Appl. Cryst., 28, 1995, 366-367.

S. CUDZIŁO, M. CZUGAŁA

Synthesis of tantalum nitride nanopowders in reactions of tantalum pentachloride with sodium azide

Abstract. Tantalum nitride nanopowders have been synthesized by self-sustaining reactions of tantalum pentachloride with sodium azide in the presence of sodium chloride. The influence of NaCl contents in the reaction mixture on the reaction heat and composition of the reaction products was determined. Results of XRD analysis and SEM observations indicate that the purified reaction product is a mixture of amorphous TaN and three crystalline phases: hexagonal TaN cubic TaN and trigonal Ta₂N_{0,86}. The presence of NaCl in the reaction mixture changes the reaction product phase composition, lowers the particle size and prevents their agglomeration.

Keywords: tantalum nitride, nanopowders, combustion synthesis

Universal Decimal Classification: 54