

文章编号: 1000-324X(2007)03-0400-03

立方 TaN 纳米粉的制备

类伟巍, 沈龙海, 刘 丹, 李雪飞, 彭 刚, 崔启良, 邹广田
(吉林大学 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

摘 要: 采用直流电弧法使金属钽和氮气直接反应制备出了 TaN 纳米粉. 利用 XRD、XPS、TEM 等测试方法对所制备的 TaN 纳米粉进行了表征. 结果表明: 所制备的纳米粉为单一的立方相 TaN, 纳米颗粒的平均粒度为 5~10nm. 实验中还发现氮气的气压对制备纯立方相 TaN 具有关键性作用, 并讨论了立方相 TaN 的形成机理.

关 键 词: 立方相 TaN; 纳米粉; 直流电弧法

中图分类号: TF123 **文献标识码:** A

Synthesis of Cubic Tantalum Nitride Nanocrystallites

LEI Wei-Wei, SHEN Long-Hai, LIU Dan, LI Xue-Fei, PENG Gang, CUI Qi-Liang, ZOU Guang-Tian
(National Laboratory of Superhard Material, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Cubic tantalum nitride (TaN) nanocrystallites were synthesized by the direct-current (dc) arc discharge method in N₂ gas. The influence of N₂ pressure on the as-synthesized cubic TaN samples was studied. The growth mechanism of cubic TaN was discussed. XRD, TEM and XPS were used to characterize the product. The results show that the influence of N₂ pressure plays a key role in the preparation of pure cubic TaN nanocrystallites. The size of cubic TaN nanocrystallites obtained is 5–10nm.

Key words cubic TaN; nanocrystallites; dc arc discharge method

1 引言

金属氮化物具有良好的化学稳定性、高熔点、高硬度、低电阻温度系数和高热传导系数等优良性能, 已经得到了广泛的关注^[1,2]. 作为其主要成员之一的氮化钽由于具有很低的电阻温度系数、良好的抗氧化腐蚀性能、高温下的高硬度和高化学稳定性已被成功地应用在半导体工业材料中^[3,4], 最近又有报道利用 TaN 和 Cu 制备出零电阻温度系数的复合材料^[5], 更加拓宽了立方相 TaN 的应用前景.

氮化钽超细粉体可以采取多种不同的方法制备, 例如采用球磨法可以制备出 Ta₂N 纳米粉^[6], 通过在真空炉内对钽粉通氮气制备出六方相 TaN 和 Ta₂N 的混合物^[7]. 但对立方相 TaN 纳米粉制备的研究国内外报道较少, 其制备方法一般采用固态反应的方法, 可是该方法在制备出立方相 TaN 的同时又混有六方相 TaN^[8,9], 很难获得纯的立方

相 TaN. 本工作采用直流电弧法使金属钽和氮气直接反应制备出立方相 TaN 纳米粉, 利用 XRD、XPS、TEM 等测试方法对所制备的 TaN 纳米粉进行表征, 结果表明: 产物为纯立方相 TaN, 颗粒的平均粒度为 5~10nm, 并且分散均匀.

2 实验部分

2.1 立方相 TaN 纳米粉的制备

实验所用的反应设备为直流电弧炉, 如图 1 所示. 高纯钽块 (>99.99%) 置于水冷的石墨坩埚中作为阳极. 高纯钨棒 (>99.99%) 作为阴极. 调整阴、阳两极的位置, 当两极间的初始距离适当后, 对真空反应室进行抽气, 使压强 $P < 10\text{Pa}$. 此时向反应室内充入电弧工作介质高纯氮气 (>99.99%), 直至达到预先设定的反应气压后停止. 引弧时设定电弧电流为 100A. 向上缓慢提升阳极, 激励起直流电

收稿日期: 2006-06-05, 收到修改稿日期: 2006-08-28

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2005CB724400; 2001CB711201); 国家自然科学基金 (50072005)

作者简介: 类伟巍 (1982-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 崔启良. E-mail: cqil@jlu.edu.cn

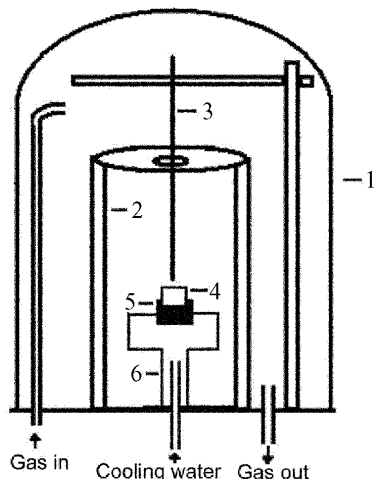


图 1 直流电弧炉设备系统示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the dc arc discharge system

(1) Reaction chamber; (2) Water-cooled collector; (3) Cathode W; (4) Anode Ta; (5) Graphite column; (6) Cu crucible

弧. 反应结束后, 将真空反应室抽气至压强 $P < 10\text{Pa}$; 然后充入高纯氮气进行钝化, 之后打开真空反应室, 从收集壁上收集产物.

2.2 纳米粉末的表征

采用 X 射线衍射仪 (日本理学 Rigaku D/max-2500 型转靶 X 射线衍射仪) 测定直流电弧法制备的 TaN 纳米粉的衍射谱线, 衍射扫描的 2θ 在 $30\sim 90^\circ$ 范围内. 用 X 射线光电谱 (EAST ESCA 公司的 VG ESCA LAB MKII 型 X 射线光电谱仪) 分析所得纳米粉内不同原子的化学状态, 采用透射电子显微镜 (H8100 型) 观察纳米粉的微观结构和形貌, 并进行了选区电子衍射测试.

3 结果

图 2 给出了在不同氮气压强下所制得样品的 XRD 图谱, 其中 (a) 的氮气压强为 5kPa , 当氮气的

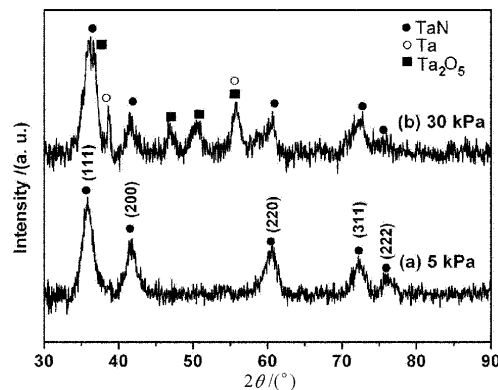
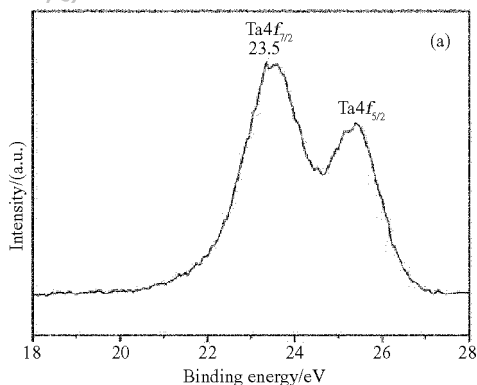


图 2 合成粉末的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the synthesized powders

Nitrogen pressures: (a) 5kPa ; (b) 30kPa

压强分别增加到 10 、 20kPa 时的 XRD 谱线与此 XRD 谱线相同. (b) 氮气的压强为 30kPa , 当氮气的压强分别增加到 40 、 50kPa 时的 XRD 谱线与此 XRD 谱线相同. 对于 (a) 谱线可以看出当氮气的压强 $< 30\text{kPa}$ 时, 样品为单一的立方相结构, 与立方相 TaN 的标准 XRD 谱图 PDF 49-1283 一致. 当氮气的压强 $> 30\text{kPa}$ 时样品为立方相 TaN、Ta 和 Ta_2O_5 的混合物. 由此可以认为氮气的气压是影响制备立方相 TaN 纯度的关键因素.

图 3(a) 和 3(b) 分别为样品在氮气压强为 5kPa 时 Ta 和 N 两种元素的 XPS 分立谱. 从图中可以看到 $\text{Ta}4f$ 和 $\text{N}1s$ 的峰, 其中 $\text{Ta}4f_{7/2}$ 和 $\text{N}1s$ 的结合能分别为 23.5eV 和 397.2eV . 该结果与 Zhang 等人获得的结果相同^[10]. 说明 Ta 和 N 两种元素主要以 TaN 二元化合物的形式存在.

图 4(a) 和 (b) 分别是氮气的压强为 5kPa 时样品的透射电镜照片和电子衍射图谱. 从透射电镜照片中可以看出, 当氮气的压强为 5kPa 时得到样品为分布均匀的纳米颗粒, 颗粒的平均粒度为 $5\sim 10\text{nm}$. 从此样品的电子衍射图谱可以看到四个电子衍射环 (111)、(200)、(220)、(311), 表明所制备的样品为立方相结构.

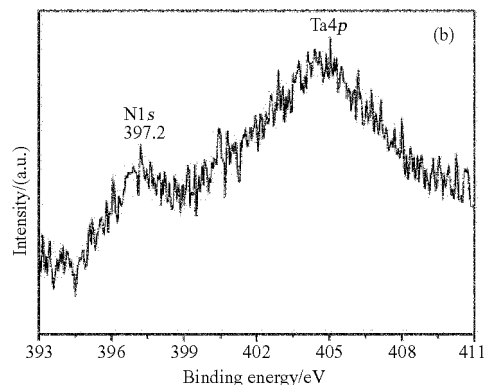
图 3 氮气压强为 5kPa 时立方相 TaN 的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of the cubic TaN sample synthesized at N_2 pressure of 5kPa

(a) Core-level spectrum of $\text{Ta}4f$; (b) Core-level spectrum of $\text{N}1s$

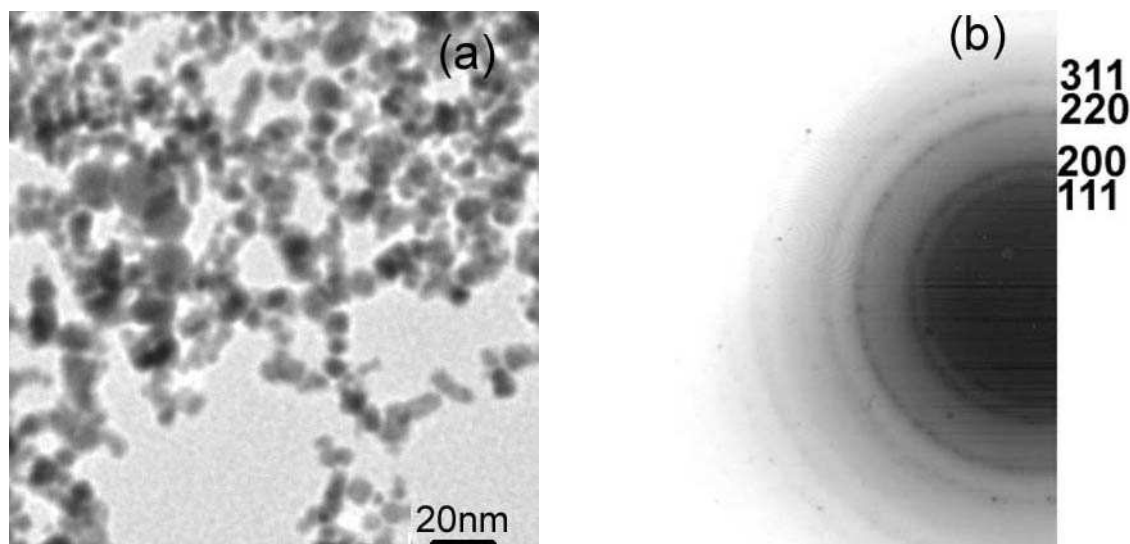


图 4 氮气压强为 5kPa 时立方相 TaN 的 TEM 照片 (a), 电子衍射图谱 (b)

Fig. 4 TEM image (a) and SAED pattern (b) of the as-grown powders at 5kPa

4 讨论

4.1 氮气的不同压强对制备立方相 TaN 的影响

实验结果表明, 纯立方相氮化钽的制备主要依赖于通入电弧炉内氮气的压强. 当氮气的压强 < 5kPa 时, 阴、阳两极间不易产生电弧. 这是因为在低的压强下, 金属钽的蒸发速度慢, 并且氮气的浓度很低, 所以阴、阳两极间不易拉起电弧. 当氮气的压强在 5~30kPa 范围内时, 能够制备纯的立方相 TaN. 但当氮气的压强 ≥ 30 kPa 时, 从图 2(b) 可以看出有 Ta 和 Ta₂O₅ 的衍射峰出现. 由于氮气的压强过高, 使钽蒸汽的扩散受到了阻碍, 致使大量的 Ta 粒子不能与 N 反应而以 Ta 纳米粉的形式在水冷收集壁上保留下来. 另外在较高的氮气压强下, 随着在电弧区粒子数的增多, 使 Ta 粒子频繁的自身相互碰撞, 导致了大量的 Ta 纳米粉的形成. Ta₂O₅ 的产生是因为反应生成的 Ta 纳米粉在取出电弧炉时与空气中的 O₂ 反应而生成. 因此可以认为较低气压是形成纯立方相 TaN 的关键因素, 高气压容易导致 Ta 纳米粉的形成.

4.2 立方相 TaN 的生长机理

Mashimo 等人曾采用高温高压的方法使六方相 TaN 转变为立方相 TaN^[11], 本工作是在高温低压的条件下使金属钽和氮气直接反应制备出立方相 TaN. 直流电弧装置能够提供 3000~7000K 的高温. 在电弧产生的等离子区, 反应物包括钽蒸发出的 Ta 原子, 氮气分解出的氮离子. 氮离子在等离子区内是高反应活性的. 在适当的氮气压下, 加速了钽的氮化, 形成纯立方相氮化钽. 本实验装置增加了一个冷却速度较快的水冷收集壁, 使电弧产

生的等离子区形成了较大的温度梯度. 这样可以使 Ta 与 N 结合形成立方相的 TaN 后, 迅速离开反应区而聚集在水冷收集壁上, 因此立方相 TaN 能够在室温条件下保存下来.

5 结论

1. 采用直流电弧法使金属钽与氮气直接反应制备了纯立方相 TaN 纳米粉. 纳米粉的平均粒度为 5~10nm. 对纳米粉的结构和形貌进行了表征.
2. 较低气压是制备纯立方相 TaN 的关键因素, 气压过高容易导致 Ta 纳米粒子的形成.

参考文献

- [1] Niewa R, Disalvo F J. *Chem. Mater.*, 1999, **10**: 2733-2752.
- [2] 李景国, 高 濂, 郭景坤 (LI Jing-Guo, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (6): 1215-1219.
- [3] Moody N R, Strojny A, Medlin D L, *et al.* *J. Mater. Res.*, 1999, **14** (6): 2306-2313.
- [4] Kang Y K, Lee C M, Lee J G. *Material Science and Engineering*, 2000, **75**: 17-23.
- [5] Fu B, Gao L. *Scripta Materialia*, 2006, **55**: 521-524.
- [6] Qin Y, Liu L, Chen L. *J. Alloys. Compounds*, 1998, **269**: 238-240.
- [7] 潘泽强, 杨声海, 王时光, 等. 研发与应用, 2005, **24** (6): 34-36.
- [8] Shi L, Yang Z H, Chen L Y, *et al.* *Soli. Stat. Comm.*, 2005, **133**: 117-120.
- [9] Edward G, Gillan, Richard B, *et al.* *Inorg. Chem.*, 1994, **33**: 5693-5700.
- [10] Zhang Q Y, Mei X X, Yang D Z, *et al.* *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1997, **127**: 664-668.
- [11] Mashimo T, Tashiro S, Nishida M, *et al.* *Phys. B*, 1997, **239**: 13-15.