

Die Herstellung von Ta_5N_6 aus Tantalpulver durch Drucknitridierung mit Stickstoff

Kurze Mitteilung

Alfred Vendl

Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe,
Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 22. März 1978. Angenommen 6. April 1978)

The Preparation of Ta_5N_6 by Nitridation of Tantalum Powder With Nitrogen Under Pressure (Short Communication)

The reaction of tantalum powder with nitrogen under pressure of 300 bar at a temperature of 1200 °C leads to Ta_5N_6 with hexagonal structure: $a = 5.175 \text{ \AA}$, $c = 10.350 \text{ \AA}$.

Das binäre System Tantal/Stickstoff ist bereits wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen¹⁻¹².

Tab. 1 gibt eine Aufstellung über die bisher beschriebenen Tantalnitride zusammen mit den Herstellungsverfahren, die zu den entsprechenden einphasigen Nitriden führen.

Während die Nitridierung von Tantal mit Ammoniak nach bisherigen Untersuchungen nur zu den Nitriden $TaN_{0,05}$ (β), $TaN_{0,4-0,5}$ (γ) und ϵ - $TaN_{1,0}$ in reiner Form führt und ϑ - $TaN_{1,0}$ mit dieser Methode nur gemeinsam mit ϵ - $TaN_{1,0}$, Ta_2N und Ta_5N_6 auftritt⁹, bzw. zu einem Gemisch von ϵ - $TaN_{1,0}$ und Ta_3N_5 führt¹¹, kann durch Einwirken von Stickstoff auf Tantal oberhalb 1500° und Stickstoffdrücken von etwa 30 bar kubisches δ - TaN_{1-x} rein dargestellt werden⁴. Die „Selbstausbreitende Hochtemperatursynthese“ (SHS), ein Verfahren, bei dem die auftretende Reaktionsenergie zur Synthese in einem Druckreaktor direkt genützt wird¹², führt zu kubischem δ - TaN_{1-x} mit etwas Ta_5N_6 . Hexagonales ϑ - $TaN_{1,0}$ konnte Brauer³, durch Einwirkung von Druck zwischen 20 und 100 kbar in einem Temperaturbereich von 800—960 °C auf ϵ - TaN , rein isolieren. Terao¹¹ erzeugte diese Verbindung durch Nitridierung dünner Tantalfilme unter Stickstoff.

Ta_3N_5 konnte bisher rein durch Einwirkung von Ammoniak auf Ta_2O_5 ^{6,7}, durch Zersetzung von $(NH_4)_2TaF_6$ in Ammoniakatmosphä-

Tabelle 1. Die Nitride des Tantal und bisher bekannte Verfahren zur Herstellung

Nitrid	Kristallsystem	Gitterparameter	Literatur	Herstellungsverfahren ^a	Literatur
TaN _{0,05} (β)	kubisch (innen zentriert)	$a = 3,369 \text{ \AA}$	Schönberg ¹ Brauer ²	I, II	Schönberg ¹ Brauer ² Terao ¹¹
TaN _{0,4-0,5} (γ)	hexagonal	$a = 3,041 - 3,048 \text{ \AA}$ $c = 4,907 - 4,918 \text{ \AA}$ $a = 3,042 - 3,0415 \text{ kX}$ $c = 4,905 - 4,9088 \text{ kX}$	Schönberg ¹ Brauer ²	I, II	Schönberg ¹ Brauer ² Terao ¹¹
TaN _{1,0} (ε)	hexagonal	$a = 5,185 \text{ \AA}$ $c = 2,908 \text{ \AA}$ $a = 5,186 \text{ \AA}$ $c = 2,913 \text{ \AA}$	Schönberg ¹ Brauer ³	I, II	Schönberg ¹ Brauer ² Terao ¹¹
TaN _{1,0} (θ)	hexagonal	$a = 2,938 \text{ \AA}$ $c = 2,883 \text{ \AA}$ $a = 2,936 \text{ \AA}$ $c = 2,885 \text{ \AA}$ $a = 4,344 - 4,355 \text{ \AA}$	Schönberg ¹ Brauer ³ Kieffer ⁴	III, IV	Brauer ³ Terao ¹¹
TaN _{1-x} (δ)	kubisch (flächenzentriert)	$a = 5,176 \text{ \AA}$ $c = 10,353 \text{ \AA}$	Kieffer ⁴	V, VI	Kieffer ⁴ Merjanov ¹²
Ta ₃ N ₆	hexagonal	$a = 6,831 \text{ \AA}$ $c = 4,269 \text{ \AA}$	Gilles ⁵	VII, VIII, IX	Gilles ⁵ Terao ¹¹
Ta ₄ N ₅	tetragonal	$a = 10,264 \text{ \AA}$ $c = 3,893 \text{ \AA}$	Gilles ⁵ Brauer ^{6,7}	VIII, IX	Gilles ⁵ Terao ¹¹
Ta ₃ N ₅	tetragonal	$a = 5,01 \text{ \AA}$ $c = 5,77 \text{ \AA}$	Brauer ^{6,7} Coyne ⁸	VIII, X, XI	Brauer ^{6,7} Terao ¹¹ Funk ¹⁰ Coyne ⁸
TaN _x	tetragonal			XII	

^a I: Nitridierung von Tantal mit Ammoniak; II: Nitridierung von Tantal mit Stickstoff; III: Anwendung von Hochdruck auf Tantalnitrid; IV: Nitridierung von dünnen Tantalfilmen mit Stickstoff; V: Hochdrucknitridierung mit Stickstoff; VI: SHS-Technik; Selbstausbreitende Hochtemperatursynthese; VII: Nitridierung von dünnen Tantalfilmen mit Ammoniak; VIII: Thermische Zersetzung von Ta₃N₅ in Ammoniak- oder Argonatmosphäre; IX: Thermische Zersetzung dünner Filme von Ta₃N₅ im Vakuum; X: Einwirken von Ammoniak auf Ta₂O₅; XI: Thermische Zersetzung von (NH₄)₂TaF₂ in Ammoniak-Atmosphäre; XII:

re¹⁰ bzw. durch Nitridierung dünner Tantalfilme mit Ammoniak¹¹ erzeugt werden.

Ta₄N₅ wurde bisher ausschließlich durch Zersetzung von Ta₃N₅ in Ammoniak- oder Argonatmosphäre gewonnen⁵.

Durch Einwirken von Ammoniak auf dünne Tantalfilme gelang es, Ta₅N₆ rein darzustellen¹¹, die Zersetzung von Ta₄N₅ in Ammoniak oder Argonatmosphäre führt ebenfalls zu Ta₅N₆⁵. Diese beiden Präparationsmethoden können allerdings leicht zu metastabilen Phasen führen. Die Nitridierung mit Ammoniak muß (wegen der leichten Spaltbarkeit des Reaktionsgases) bei relativ tiefen Temperaturen durchgeführt werden, wodurch die Gleichgewichtseinstellung problematisch wird. Der Stickstoffabbau aus einer stickstoffreicheren Phase führt oft im Sinne der *Ostwaldschen* Stufenregel zu einer metastabilen Phase.

Eigene Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß Ta₅N₆ durch Drucknitridierung aus Tantalpulver direkt herstellbar ist.

Tantalmetallpulver wird in einem Hochtemperatur-Autoklaven¹³ bei 1200 °C und 300 bar Stickstoffdruck etwa 50 Stunden lang behandelt. Das gewonnene Nitrid entspricht dem bereits beschriebenen Ta₅N₆. Der Stickstoffgehalt wurde nach Aufschluß des Nitrides mit HF/HClO₄ in Teflonbomben nach der Methode von *Kjeldahl* mit 8,54 Gew % bestimmt, was einer Zusammensetzung Ta₅N₆ entspricht.

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden am Pulver (CuK α -Strahlung) durchgeführt. Es zeigte sich gute Übereinstimmung mit den bereits in der Literatur beschriebenen Werten. Die Gitterparameter sind: $a = 5,175 \text{ \AA}$, $c = 10,350 \text{ \AA}$. Die direkte Synthese von Ta₅N₆ durch Einwirken von Stickstoff unter Druck auf Tantalpulver bei 1200 °C zeigt, daß die Verbindung im System Tantal/Stickstoff als Gleichgewichtsphase existiert, was aus den bisherigen Befunden^{5, 9, 11, 12} nicht eindeutig beweisbar war.

Dank

Ich danke Herrn Prof. Dr. *P. Ettmayer* für die Unterstützung dieser Arbeit und die vielen anregenden Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. *B. Lux* danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ *N. Schönberg*, Acta Chem. Scand. **8**, 199 (1954).
- ² *G. Brauer* und *K. H. Zapp*, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 129 (1954).
- ³ *G. Brauer*, *E. Mohr*, *A. Neuhaus* und *A. Škokan*, Mh. Chem. **103**, 794 (1972).
- ⁴ *R. Kieffer*, *P. Ettmayer*, *M. Freudhofmeier* und *J. Gatterer*, Mh. Chem. **102**, 483 (1971).
- ⁵ *J. C. Gilles*, C. R. Akad. Sci. (France) **266 C**, 546 (1968).
- ⁶ *G. Brauer*, *J. R. Weidlein* und *J. Strahle*, Z. anorg. allg. Chem. **348**, 298 (1966).

- ⁷ G. Brauer und J. R. Weidlein, *Angew. Chem.* **77**, 218 (1965).
- ⁸ H. J. Coyne, jr., und R. N. Tauber, *J. appl. Phys.* **39**, 5585 (1968).
- ⁹ G. Brauer und E. Mohr-Rosenbaum, *Mh. Chem.* **102**, 1311 (1971).
- ¹⁰ H. Funk und H. Böhland, *Z. anorg. allg. Chem.* **334**, 155 (1964).
- ¹¹ N. Terao, *Japan J. appl. Phys.* **10**, 248 (1971).
- ¹² A. G. Merjanov, I. P. Borvinskaya, A. A. Butakov, A. G. Rabinykin u. S. Schechtman, USSR-Pat. 264365 vom 4. Juni 1970.
- ¹³ P. Ettmayer, H. Priemer und R. Kieffer, *Metall* **23**, 307 (1969).