

## 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 gewesen<sup>1–12</sup>.

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  $TaN_{0,05}$ <sup>3</sup>,  $TaN_{0,4–0,5}$  ( $\gamma$ ) und  $\epsilon$ - $TaN_{1,0}$  in reiner Form führt und  $\delta$ - $TaN_{1,0}$  mit dieser Methode nur gemeinsam mit  $\epsilon$ - $TaN_{1,0}$ ,  $Ta_2N$  und  $Ta_5N_6$  auftritt<sup>9</sup>, bzw. zu einem Gemisch von  $\epsilon$ - $TaN_{1,0}$  und  $Ta_3N_5$  führt<sup>11</sup>, kann durch Einwirken von Stickstoff auf Tantal oberhalb 1500° und Stickstoffdrücken von etwa 30 bar kubisches  $\delta$ - $TaN_{1-x}$  rein dargestellt werden<sup>4</sup>. Die „Selbstausbreitende Hochtemperatursynthese“ (SHS), ein Verfahren, bei dem die auftretende Reaktionsenergie zur Synthese in einem Druckreaktor direkt genutzt wird<sup>12</sup>, führt zu kubischem  $\delta$ - $TaN_{1-x}$  mit etwas  $Ta_5N_6$ . Hexagonales  $\delta$ - $TaN_{1,0}$  konnte Brauer<sup>3</sup>, durch Einwirkung von Druck zwischen 20 und 100 kbar in einem Temperaturbereich von 800–960 °C auf  $\epsilon$ - $TaN$ , rein isolieren. Terao<sup>11</sup> erzeugte diese Verbindung durch Nitridierung dünner Tantalfilme unter Stickstoff.

$Ta_3N_5$  konnte bisher rein durch Einwirkung von Ammoniak auf  $Ta_2O_5$ <sup>6, 7</sup>, durch Zersetzung von  $(NH_4)_2TaF_2$  in Ammoniakatmosphä-

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

Nitrid	Kristallsystem	Gitterparameter	Literatur	Herstellungsverfahren <sup>a</sup>	Literatur
TaN <sub>0,05</sub> ( $\beta$ )	kubisch (innen zentriert)	$a = 3,369 \text{ \AA}$	Schönberg <sup>1</sup> Brauer <sup>2</sup>	I, II	Schönberg <sup>1</sup> Brauer <sup>2</sup>
TaN <sub>0,4-0,5</sub> ( $\gamma$ )	hexagonal	$a = 3,041 - 3,048 \text{ \AA}$ $c = 4,907 - 4,918 \text{ \AA}$	Schönberg <sup>1</sup> Brauer <sup>2</sup>	I, II	Schönberg <sup>1</sup> Brauer <sup>2</sup>
TaN <sub>1,0</sub> ( $\epsilon$ )	hexagonal	$a = 3,042 - 3,0415 \text{ kX}$ $c = 4,905 - 4,9088 \text{ kX}$	Schönberg <sup>1</sup> Brauer <sup>3</sup>	I, II	Schönberg <sup>1</sup> Brauer <sup>2</sup>
TaN <sub>1,0</sub> ( $\beta$ )	hexagonal	$a = 5,185 \text{ \AA}$ $c = 2,908 \text{ \AA}$ $a = 5,186 \text{ \AA}$ $c = 2,913 \text{ \AA}$ $a = 2,938 \text{ \AA}$ $c = 2,883 \text{ \AA}$ $a = 2,936 \text{ \AA}$ $c = 2,885 \text{ \AA}$ $a = 4,344 - 4,355 \text{ \AA}$ (flächenzentriert)	Schönberg <sup>1</sup> Brauer <sup>3</sup>	III, IV	Brauer <sup>3</sup>
TaN <sub>1-x</sub> ( $\delta$ )	kubisch (flächenzentriert)	$a = 5,176 \text{ \AA}$ $c = 10,383 \text{ \AA}$	Kieffer <sup>4</sup> Gilles <sup>5</sup>	V, VI	Kieffer <sup>4</sup> Meryanov <sup>12</sup>
Ta <sub>5</sub> N <sub>6</sub>	hexagonal	$a = 6,831 \text{ \AA}$	Gilles <sup>5</sup>	VII, VIII, IX	Gilles <sup>5</sup>
Ta <sub>4</sub> N <sub>5</sub>	tetragonal	$c = 4,269 \text{ \AA}$	Gilles <sup>5</sup>	VIII, IX	Terao <sup>11</sup>
Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	tetragonal	$a = 10,264 \text{ \AA}$ $c = 3,893 \text{ \AA}$	Brauer <sup>6,7</sup>	VIII, X, XI	Gilles <sup>5</sup> Terao <sup>11</sup>
TaN <sub>x</sub>	tetragonal	$a = 5,01 \text{ \AA}$ $c = 5,77 \text{ \AA}$	Coyne <sup>8</sup>	XII	Brauer <sup>6,7</sup> Terao <sup>11</sup> Funk <sup>10</sup> Coyne <sup>8</sup>

<sup>a</sup> I: Nitridierung von Tantal mit Ammoniak; II: Nitridierung von Tantal mit Stickstoff; III: Anwendung von Hochdruck auf Tantalinitrid; 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 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> in Ammoniak- oder Argonatmosphäre; IX: Thermische Zersetzung dünner Filme von Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> im Vakuum; X: Einwirken von Ammoniak auf Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; XI: Thermische Zersetzung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TaF<sub>2</sub> in Ammoniak-Atmosphäre; XII:

re<sup>10</sup> bzw. durch Nitridierung dünner Tantalfilme mit Ammoniak<sup>11</sup> erzeugt werden.

Ta<sub>4</sub>N<sub>5</sub> wurde bisher ausschließlich durch Zersetzung von Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> in Ammoniak- oder Argonatmosphäre gewonnen<sup>5</sup>.

Durch Einwirken von Ammoniak auf dünne Tantalfilme gelang es, Ta<sub>5</sub>N<sub>6</sub> rein darzustellen<sup>11</sup>, die Zersetzung von Ta<sub>4</sub>N<sub>5</sub> in Ammoniak oder Argonatmosphäre führt ebenfalls zu Ta<sub>5</sub>N<sub>6</sub><sup>5</sup>. 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 stickstoffreicherem Phase führt oft im Sinne der *Ostwaldschen* Stufenregel zu einer metastabilen Phase.

Eigene Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß Ta<sub>5</sub>N<sub>6</sub> durch Drucknitridierung aus Tantalpulver direkt herstellbar ist.

Tantalmetallpulver wird in einem Hochtemperatur-Autoklaven<sup>13</sup> bei 1200 °C und 300 bar Stickstoffdruck etwa 50 Stunden lang behandelt. Das gewonnene Nitrid entspricht dem bereits beschriebenen Ta<sub>5</sub>N<sub>6</sub>. Der Stickstoffgehalt wurde nach Aufschluß des Nitrides mit HF/HClO<sub>4</sub> in Teflonbomben nach der Methode von *Kjeldahl* mit 8,54 Gew % bestimmt, was einer Zusammensetzung Ta<sub>5</sub>N<sub>6</sub> entspricht.

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden am Pulver (CuK $\alpha$ -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 Ta<sub>5</sub>N<sub>6</sub> 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<sup>5, 9, 11, 12</sup> 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

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

- <sup>7</sup> G. Brauer und J. R. Weidlein, Angew. Chem. **77**, 218 (1965).
- <sup>8</sup> H. J. Coyne, jr., und R. N. Tauber, J. appl. Phys. **39**, 5585 (1968).
- <sup>9</sup> G. Brauer und E. Mohr-Rosenbaum, Mh. Chem. **102**, 1311 (1971).
- <sup>10</sup> H. Funk und H. Böhland, Z. anorg. allg. Chem. **334**, 155 (1964).
- <sup>11</sup> N. Terao, Japan J. appl. Phys. **10**, 248 (1971).
- <sup>12</sup> A. G. Merjanov, I. P. Borinskaya, A. A. Butakov, A. G. Rabinykin u. S. Schechtnan, USSR-Pat. 264 365 vom 4. Juni 1970.
- <sup>13</sup> P. Ettmayer, H. Priemer und R. Kieffer, Metall **23**, 307 (1969).