

05;10

Синтез нитрида никеля методом распыления никелевой мишени ионным пучком азота

© Д.Л. Кузнецов, Г.Г. Угодников, И.Е. Филатов

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: kdl@iep.uran.ru

Поступило в Редакцию 29 мая 2007 г.

Показано, что обработка никелевой мишени ионами азота сопровождается образованием кристаллического нитрида триникеля Ni_3N на холодных поверхностях, окружающих мишень. Особенностью синтеза является низкая температура проведения процесса и образование единственной кристаллической формы нитрида никеля. Продукты исследовались методами электронно-зондового, рентгеноструктурного и магнитного анализов.

PACS: 81.15.Gh, 52.40.Hf, 81.15.Jj, 81.10.-h

Известно, что процессу синтеза нитридов из элементов препятствует большая прочность связи „азот–азот“. Нитриды никеля получают обычно обработкой тонкодисперсного порошка никеля в потоке аммиака при повышенных температурах [1]. При температурах 450–500°C образуется черно-серый порошок парамагнитного нитрида триникеля (Ni_3N). Порошок Ni_3N также может быть получен в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2].

Синтез пленок нанокристаллического Ni_3N описан в работе [3]. Авторы получали методом импульсно-плазменного напыления пленки никеля толщиной 45–70 nm на стеклянных подложках, имеющих начальную температуру 20°C. Пленки никеля имели ГПУ структуру и не обладали ферромагнитными свойствами. По утверждению авторов, в присутствии азота с давлением до 1.3 Pa происходило образование нитрида никеля с формулой Ni_3N , ГПУ структурой и нулевой намагниченностью.

Нами обнаружен рост Ni_3N из газовой фазы в виде образования различного габитуса на холодных частях, окружающих мишень, которая облучалась потоком ионов азота. Схема экспериментальной

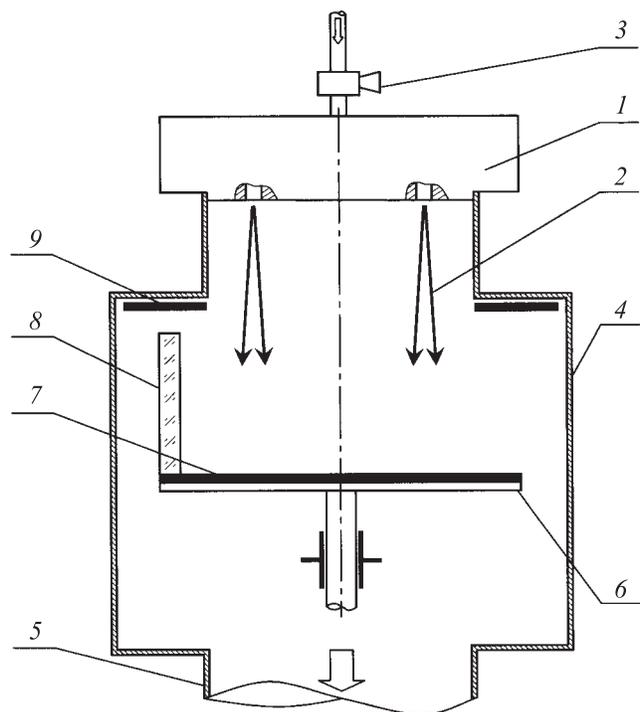


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 — источник ионов ИИ-4-0.15; 2 — поток ионов; 3 — дозатор потока азота; 4 — рабочая камера; 5 — линия откачки; 6 — подъемный столик; 7 — никелевая мишень; 8 — стеклянная пластина; 9 — никелевое кольцо.

установки показана на рис. 1. Источник ионов ИИ-4-0.15 „Радикал“ 1 создавал аксиально-симметричный пучок 2 (средний диаметр выходной кольцевой щели 100 мм). Газообразный азот подавался через дозатор потока 3 в полость, где в скрещенных электрическом и магнитном полях в разряде, возбуждаемом между анодом и катодом, образуются ионы. В рабочей камере 4, вакуумируемой через линию откачки 5, на подъемном столике 6 располагалась мишень 7 из никеля марки НП-0 в виде диска диаметром 180 мм и толщиной 0.5 мм. Расстояние от выходной щели ускорителя до мишени с помощью подъемного столика

устанавливалось равным 130 mm. Облучение производилось при ионном токе от 10 до 30 mA, разрядном напряжении в источнике 4 kV и давлении динамического равновесия в рабочей камере в диапазоне $4 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$ Pa. Максимум интенсивности ионного тока на мишени наблюдался в кольцеобразной области радиусом 30 mm. Температура мишени, разогреваемой ионным пучком, не превышала 90°C.

Проведены две серии облучений с перерывами и накоплением продуктов синтеза. На поверхности мишени 7 и окружающих ее частях установки можно было наблюдать рост кристаллических образований в виде вертикальных игл, волокон и чешуек. При помещении вокруг мишени вертикальных стеклянных пластин 8 происходит напыление на них зеркально отражающей свет черной пленки. По мере продолжения обработки в областях, расположенных ближе к никелевой мишени, налет превращается в рыхлый слой, легко отделяемый от стекла. Рыхлый налет появляется также и на поверхности никелевого кольца 9, закрепленного напротив подвергаемой ионному травлению мишени.

Поверхность никелевой мишени сохраняла присущий металлу цвет и блеск. Темная пленка нитридов на поверхности мишени визуально не обнаруживалась, что, по-видимому, объясняется травлением при ионной обработке.

Продукты синтеза после проведения серии облучения собирались и изучались сначала визуально с применением оптического микроскопа. Основная часть объектов, собранных с мишени, представляла собой игольчатые или волокнистые образования длиной 50–150 μm , однако некоторые из них достигали длины 2–3 mm. Чешуйки и полоски выглядят фрагментами цилиндрических поверхностей. Все объекты имеют черный цвет и блестящие поверхности.

Продукты синтеза не взаимодействуют с водой и практически не взаимодействуют с разбавленными кислотами при обычной температуре. Ступенчатые отжиги на воздухе с контролем частиц под микроскопом показали, что внешний вид не изменяется примерно до 600°C. Продукты обладают достаточно высокой электропроводимостью в спрессованном виде. Это согласуется со свойствами нитридов переходных металлов, обладающих преимущественно электронной проводимостью.

Из возможного набора продуктов синтеза ферромагнитными свойствами обладают никель и гидрид Ni_4N . Нитриды Ni_3N , Ni_3N_2 парамагнитны. Частицы продуктов синтеза, помещенные на предметное стекло микроскопа, не обнаруживали явного ферромагнитного поведения. Они

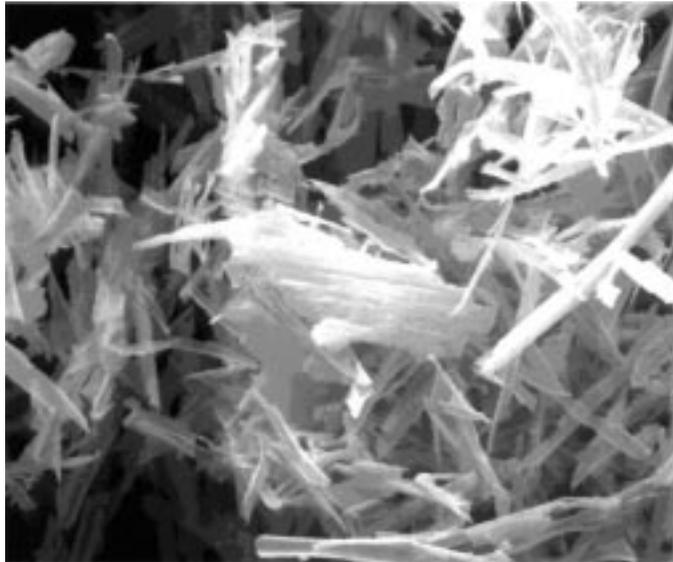


Рис. 2. Снимок продукта синтеза, выполненный на электронно-зондовом рентгеновском микроанализаторе. Размер по горизонтали $400\ \mu\text{m}$.

либо совсем не реагировали на изменения неоднородного магнитного поля, либо ориентировались по полю, не собираясь в конгломераты.

На рис. 2 представлен снимок продукта, сделанный на электронно-зондовом рентгеновском микроанализаторе. Объекты в виде волокон имеют поперечные размеры от 3 до $20\ \mu\text{m}$. Элементный количественный анализ производился на поверхности игл и чешуек. Прибор имел низкую чувствительность по азоту, поэтому данные по вещественному составу следует рассматривать с поправкой на отсутствие в расчете азота. В спектрограммах присутствуют линии характеристического излучения $\text{Ni} \geq 94\%$, $\text{Fe} \leq 4.5$ и $\text{Cu} \leq 1.7\%$. Появление линий меди объясняется влиянием материала держателя пробы, а линий железа — распылением деталей ионного источника и реакционной камеры.

Магнитные свойства продукта были измерены на СКВИД-магнитометре марки MPMS фирмы Quantum Design в интервале температур 1.84–300 К. Образец предварительно взвешивался на электронных

микровесах. Часть насыпной пробы представляет собой парамагнитные объекты (на что указывает сильный низкотемпературный парапроцесс), а часть (с концентрацией 18 весовых процентов) — проявляет магнитные свойства, присущие металлическому ферромагнитному никелю.

Рентгеноструктурный анализ проводился на трех образцах, собранных с разных частей внутренней камеры установки. Для анализа кристаллической структуры использовался автодифрактометр STADI-P фирмы STOE, оснащенный позиционно-чувствительным детектором с углом охвата 7° . Съемка на пропускание проводилась в $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ излучении с шагом 0.02° . Для идентификации использовали „Powder diffraction file JCPDS ICDD — PDF2“ (версия 2004 ICDD). Первый образец содержал материал, собранный с мишени. С помощью постоянного магнита из него были удалены частицы, втягивающиеся в неоднородное магнитное поле. Вторым образцом содержал выделенные сепарацией магнитоактивные частицы, вид которых в поле зрения микроскопа не отличается от немагнитных. В третьем образце — преимущественно продукт синтеза в виде рыхлых, ломких пленок. Материал образцов для уменьшения влияния текстуры предварительно истирался в ступке.

Все три образца обладают кристаллической структурой, свойственной нитриду никеля стехиометрического состава Ni_3N , а во втором — магнитоактивном — образце дополнительно обнаружены 11.8 весовых процента никеля в металлическом состоянии (гранецентрированная кубическая решетка, параметр ячейки $a = 3.53 \text{ \AA}$).

Экспериментальные параметры решетки гексагональной фазы нитрида никеля Ni_3N (изоструктурен Fe_3N , пространственная группа $R\bar{6}_322$) следующие. Первый образец: $a = 4.7107 \text{ \AA}$, $c = 4.3157 \text{ \AA}$; второй образец: $a = 4.63 \text{ \AA}$, $c = 4.30 \text{ \AA}$; третий образец: $a = 4.7181 \text{ \AA}$, $c = 4.3181 \text{ \AA}$. Наши данные не противоречат результатам экспериментов и критического анализа литературных данных, проведенных в статье [4] для уточнения параметров решетки $\gamma^1\text{-Ni}_3\text{N}$. По мнению авторов статьи [4], по-видимому, не существует нитрид с параметрами ячейки $a = 2.65 \text{ \AA}$ и $c = 4.33 \text{ \AA}$, приводимыми не только в работе [3], но и во многих других статьях, монографиях и справочниках.

Температура мишени и других поверхностей, на которых конденсировались и кристаллизовались продукты синтеза, недостаточна для активации диффузионных процессов и кристаллического упорядочения. В условиях переохлаждения можно было ожидать появления термодинамически неравновесных аморфных фаз. Наличие единственного сте-

хиометрического соединения Ni_3N , отсутствие проявлений суперпарамагнетизма, характерного для очень малых объемов никеля, возможно, объясняются локальным нагревом растущих кристаллов потоком ионов.

Можно предположить, что первоначально на мишени из паровой фазы происходит рост затравок никеля. По мере удаления фронта роста от мишени геометрические и температурные условия становятся благоприятными для наращивания нитрида Ni_3N . Другой вариант объяснения присутствия в продукте синтеза никеля в ферромагнитном состоянии — локальный разогрев ростового конца волокна, удаленного от места закрепления на мишени, разложение нитрида и кристаллическое упорядочение в металлическом никеле.

Работа проводилась в рамках Государственного контракта с федеральным агентством по науке и инновациям № 40.030.11.1123.

Авторы выражают благодарность В.Г. Зубкову и А.П. Тютюннику за проведение рентгеноструктурного анализа и А.В. Королеву за измерения магнитных свойств.

Список литературы

- [1] Брауэр Г. и др. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1985. Т. 5. Ч. 2. Гл. 29. С. 1797. (Brauer G. u.a. Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1981. В. 3).
- [2] Майдан Д.А., Бичуров Г.В. // Известия вузов. Цветная металлургия. 2001. № 2. С. 76–80.
- [3] Жигалов В.С., Фролов Г.И., Мягков В.Г., Жарков С.М., Бондаренко Г.В. // ЖТФ. 1998. Т. 68. В. 9. С. 136–138.
- [4] Баранова Р.В., Ходырев Ю.П., Семилетов С.А. // Кристаллография. 1982. Т. 27. В. 5. С. 923–927.