ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ АММОНОЛИЗА МЕЗОПОРИСТЫХ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА

Осауленко Р.Н.[1], Яковлев О.А.[1], Орлов В.М.[2]

[1]Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

[2]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия

ВВЕДЕНИЕ

- Нитриды (Ta_2N, TaN, Ta_3N_5) и оксинитрид тантала (TaON) характеризуются относительно узкой шириной запрещенной зоны, что делает их перспективными для фотокаталитического разложения воды под воздействием излучения видимого спектра.
- Данные нитриды впервые детально исследуются рентгенографическими методами.
- Сведения о структуре, фазовом составе и их изменении будут способствовать направленному синтезу нитридов тантала с заданными свойствами.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ

Цель работы: исследование структуры порошков тантала, восстановленных магниетермическим методом, прошедших нитрирование при различных условиях.

Задачи:

1. Установить фазовый состав исходного и нитрированных в различных условиях порошков тантала и проанализировать его изменения в зависимости от условий синтеза;
2. Провести уточнение структуры фаз, входящих в состав порошков методом Ритвельда и определить их количественное содержание в образцах;
3. Получить данные по рассеянию рентгеновских лучей аморфно-кристаллическими порошками нитридов, рассчитать из них параметры ближнего порядка.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

- Кривые рассеяния получали на дифрактометрах ДРОН-6, 4 в медном и молибденовом монохроматическом излучении.
- Качественный фазовый анализ и уточнение структуры методом Ритвельда проводилось с помощью комплекса программ PDWin.
- Расчет параметров ближнего порядка осуществлялся методом Уоррена-Финбака.

ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

- Прекурсор – танталат магния $Mg_4Ta_2O_9$.
- Удельная поверхность исходного порошка 56 $м^2/г$.
- Порошки отмыты в соляной кислоте и азотированы при различных температурах и времени реакции.

Таблица 1 – Обозначение и условия получения порошков

Порошок, №	Температура реакции, °C	Время, ч
1	Исходный	
2	400	2
3	500	2
4	800	3
5	870	3
6	400	1
7	400	1

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

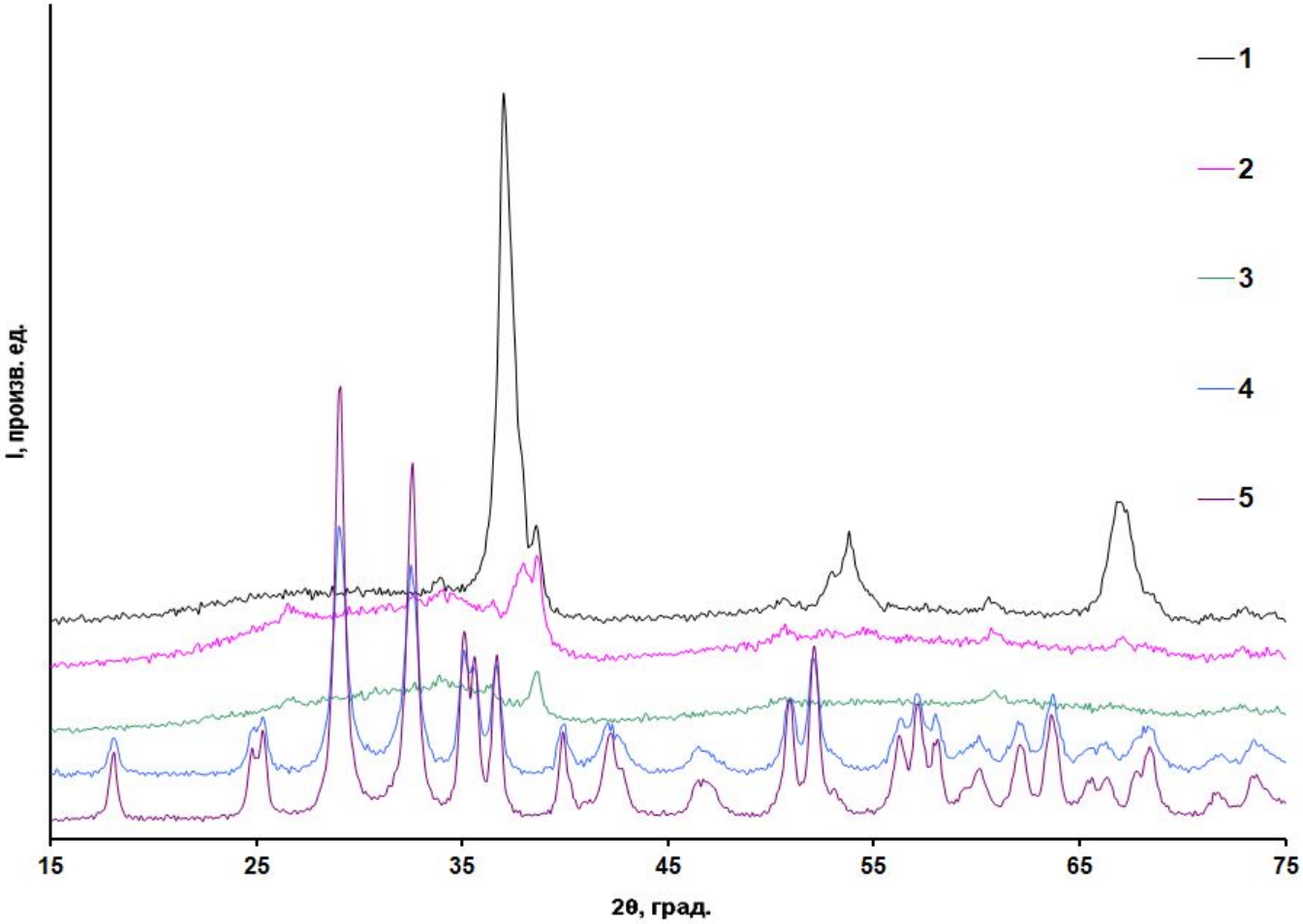

Рисунок 1. Рентгенограммы порошков 1 – 5

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Таблица 2 – Фазовый состав порошков

Порошок	Фазы (№JCPDS, *ICSD)		
1	TaH (3-904)	Ta_2N (29-1321)	Ta*(76417)
2	Ta_2H (3-923)	Ta_2N (29-1321)	
3	Ta_2N (29-1321)		
4	TaON (20-1235)		
5	TaON (20-1235)		

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

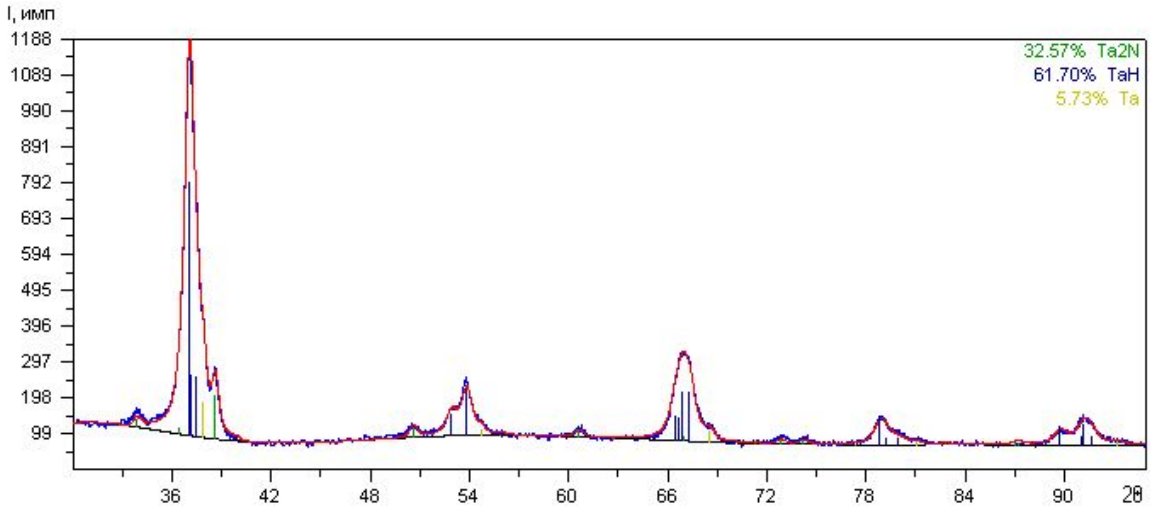

Рисунок 3. Дифрактограммы образца 1 и модели. Rwp = 5%, Rp = 4%, Re = 9%

Таблица 3 – Результаты уточнения структуры фаз, входящих в состав образца 1

Фазы (№ICSD)	Исходные данные				Образец 1			
	Сингония, группа симметрии	Периоды решетки			Периоды решетки			%
		a, Å	b, Å	c, Å	a, Å	b, Å	c, Å	
Ta_2N (76015)	гексагональная, P-3m1	3.0476	-	4.9187	3.053(2)	-	4.929(3)	33
TaH (3-904)*	ромбическая, P222	4.831	4.801	3.447	4.834(2)	4.795(1)	3.459(1)	62
Ta (76417)	кубическая, Im-3m	3.3029	-	-	3.353(5)	-	-	5

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

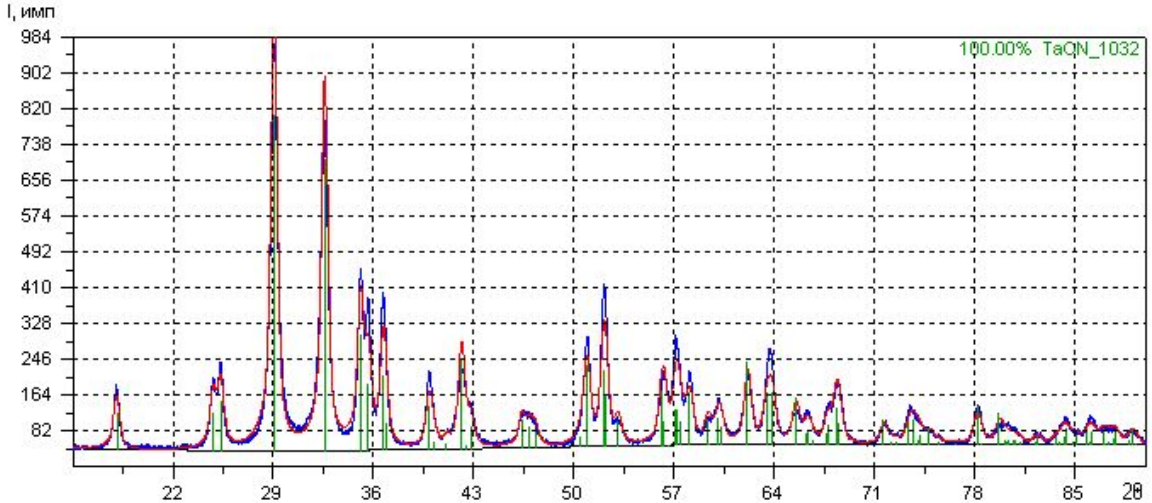

Рисунок 4. Дифрактограммы образца 5 и модели. Rwp = 10%, Rp = 8%, Re = 9%

Таблица 4 – Параметры элементарной ячейки эталонной фазы и образцов 4 и 5

	№ICSD 1032, P12/c	Образец 4	Образец 5
a, Å	4.972(5)	4.971(1)	4.968(1)
b, Å	5.038(1)	5.034(8)	5.034(2)
c, Å	5.179(3)	5.180(2)	5.181(5)
β, град.	99.5(5)	99.607(2)	99.605(1)

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

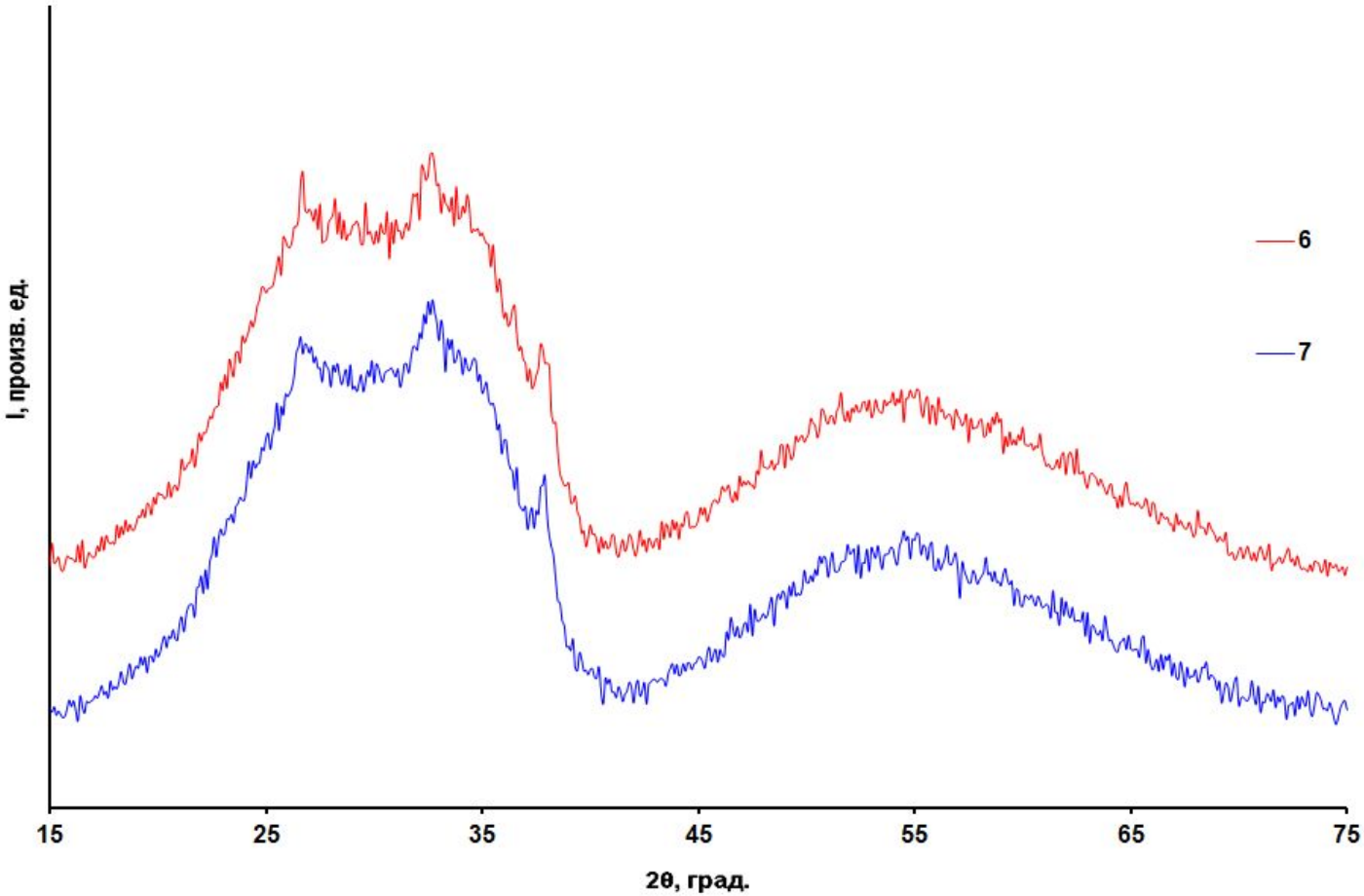

Рисунок 2. Рентгенограммы порошков 6, 7

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

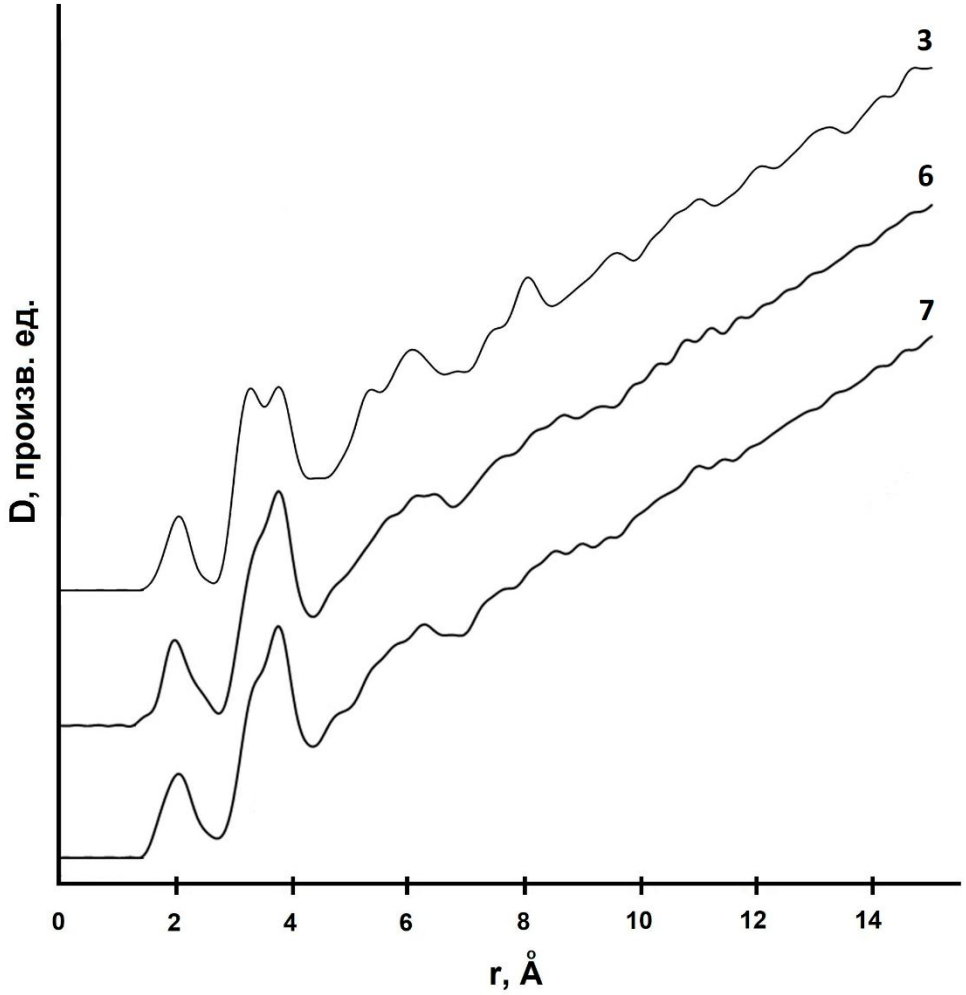

Рисунок 5. Кривые распределения парных функций D(r) порошков 3, 6 и 7

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

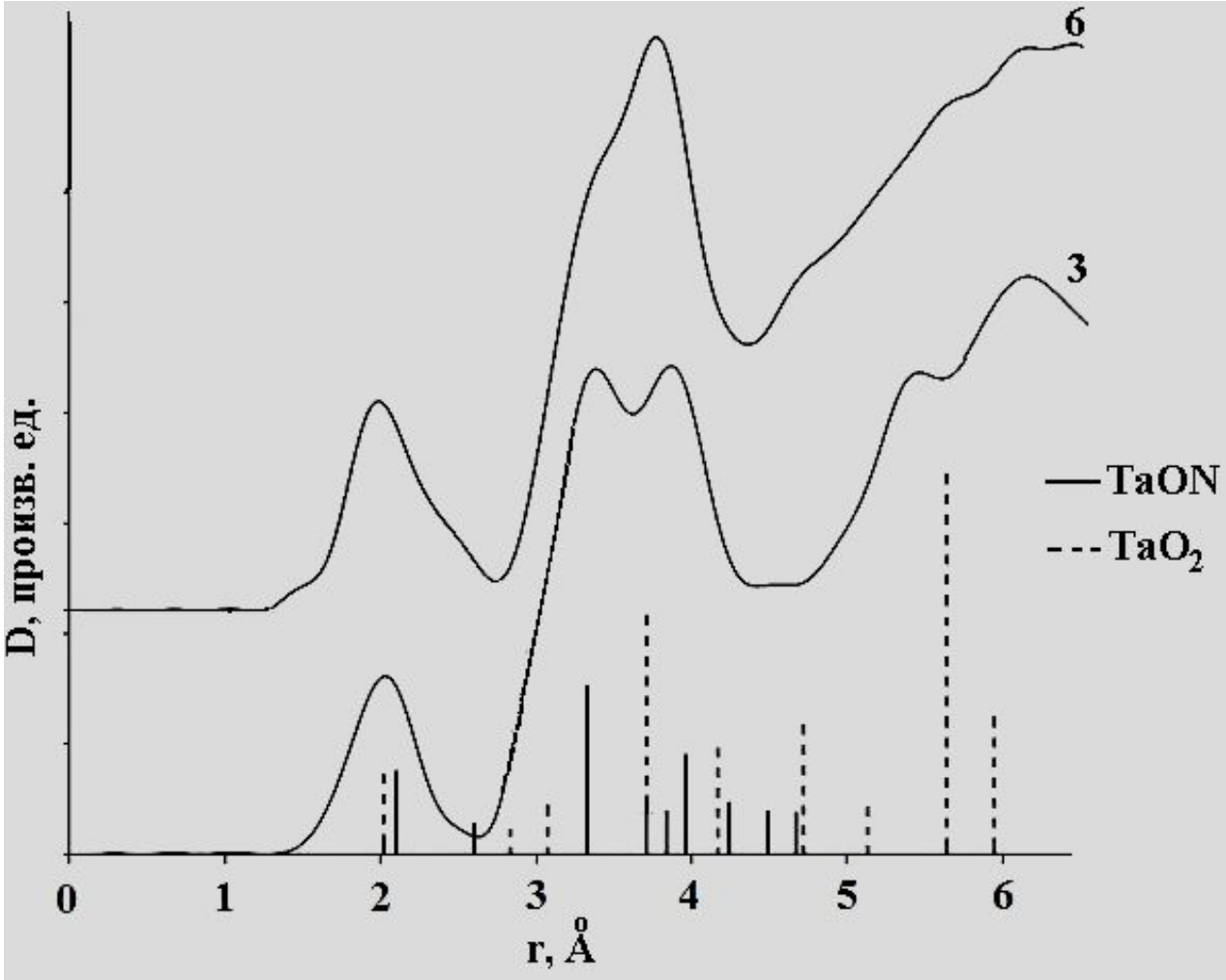

Рисунок 6. Кривые распределения парных функций D(r) порошков 3, 6 и штрихдиаграммы парциального распределения атомов оксинитрида и оксида тантала

ВЫВОДЫ

- Исходный порошок характеризуется высоким содержанием водорода, поглощенного при выщелачивании оксида магния. С увеличением температуры синтеза водород постепенно удаляется из кристаллической решетки металла. Часть кислорода поверхностного оксида растворяется в металле, а основная его часть замещается азотом.
- Аммонолиз порошков тантала с большой удельной поверхностью при температурах 800°С и 870°С сопровождается образованием оксинитрида тантала TaON с малыми размерами кристаллитов.
- Азотирование при температурах 400°С и 500°С приводит к существенному разупорядочению кристаллической структуры материала, сопровождающемуся образованием аморфной фазы.
- Ближний порядок аморфных фаз порошков организован по типу расположения атомов в кристаллических структурах TaON и TaO_2. В зависимости от температуры синтеза меняется тип формирования ближнего порядка. При температуре азотирования 400°С он близок по расположению и числу атомов в координационных сферах оксида тантала, а при ее росте до 500°С происходит перестройка ближнего порядка по типу оксинитрида TaON.