



稀土气相扩渗法制备钕-氮化钼及其导电性

李 昕^{*,1} 吴丽平¹ 郭元茹²

(¹ 哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

(² 东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

关键词: 稀土气相扩渗; 钕-氮化钼; 导电性

中图分类号: O614.4; O614.33+4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1911-05

Preparation and Conductivity of Nd-MoN by Rare Earth Gas Phase Permeation

LI Xin^{*,1} WU Li-Ping¹ GUO Yuan-Ru²

(¹ Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(² College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040)

Abstract: Nd-doped MoN was prepared by thermal permeation of rare earth Nd in MoN using FeMo₆ as the precursor. XRD, DTA, XPS and XRF have been used to characterize the FeMo₆ precursor and the thermal treated samples. XRD, XPS and XRF results show that FeMo₆ structure is decomposed and Nd-doped MoN is formed during the thermal treatment. XPS results also give the evidence that it is Nd³⁺ ion that can be permeated into the bulk of MoN. The conductivity of MoN is increased from 0.228 S·cm⁻¹ to 2.649 × 10² S·cm⁻¹ by Nd doping.

Key words: rare earths co-permeation; Nd-MoN; conduction

过渡金属氮化物因其具有共价固体、离子晶体和过渡金属的综合特性,从而表现出特殊的物理性质和化学性质^[1],并具有导电性好,键合强度大、硬度和熔点高等特点,因此比传统的铜、铝及其合金更适合制备电子器件^[2,3]。此外其电磁特征类似金属,导电率、霍尔系数、磁化率和热容都属于金属范围,是一种应用前景良好的导电材料^[4-6]和电极材料^[7]。传统的合成方法主要采用金属卤化物、氢化物与氮、氨反应或者金属和氮反应获得相应的金属氮化物^[2,8]。在已有的合成方法中,均存在反应时间长,产物中常伴有 Mo₂N、γ-Mo₂N 等杂相,不利于应用。稀土气相扩渗法是近年来在材料改性方面一种行之有效的新方法^[9]。本文报道了 Nd 通过固-气反应对多金属氧酸盐(NH₄)₃[FeMo₆O₂₄H₆]·7H₂O(简称为 FeMo₆)的气相扩渗。通过 X 射线衍射分析(XRD)、差热分析(DTA)、

X 射线荧光光谱分析(XRF)和光电子能谱分析(XPS)等多种测试手段对稀土气相扩渗前后试样的结构和渗入的稀土含量以及元素价态进行了确定。采用范德堡法对钕-氮化钼样品的室温电导率进行了测试。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

XRD 分析采用日本理学产 D/MAX-3C 型 XRD 射线衍射仪测定,电压为 40 kV,电流为 50 mA,铜靶 Kα 辐射,λ=0.154 18 nm;差热分析采用中国产 ZRY-2P 型综合热分析仪,使用铂金坩埚,以 α-Al₂O₃ 为参照物,升温速率为 10 °C·min⁻¹,升温范围为 25~850 °C,DTA 量程为 50 μV,静态空气气氛;元素含量分析采用 SHIMADZU 公司生产的 XRF-1800 型荧光光谱分析仪进行分析;元素表面价态分析采用

收稿日期:2006-05-30。收修改稿日期:2006-07-27。

国家自然科学基金资助项目(No.20371014)。

*通讯联系人。E-mail: wlp101104@sina.com

第一作者:李 昕,女,42 岁,博士,副教授;研究方向:稀土材料化学。

英国 VG 公司生产的 ESEALAB MARK II 型光电电子能谱仪测试,灵敏度 1%,分辨率 0.8 eV(Ag3d_{5/2}),双阳极(Al/Mg),电流 30 mA,电压 13 kV,以污染炭校正,C1s 结合能为 285.5 eV;导电性测试采用 Keithly 2400 Sourcemeter 测试系统上测试其电导率。实验所用试剂均为分析纯。

1.2 FeMo₆ 多金属氧酸盐的制备

按文献^[10]方法合成,称取 15 g 钼酸铵溶于 240 mL 水中(pH=5),再取 5.1 g FeCl₃ 固体溶于 45 mL 水中(pH=1),将钼酸铵溶液加热至沸腾后,搅拌下逐滴加入 FeCl₃ 溶液,整个过程在沸腾下进行,反应开始时溶液呈澄清金黄色,随 FeCl₃ 溶液的不断加入,溶液逐渐变成深红色。整个滴加过程中,始终保持溶液的 pH 在 2.5~3.0 之间。反应 1 h,趁热过滤,于 70 °C 水浴蒸发,冷却,于热水中重结晶,析出淡黄色晶体即为目的物。

1.3 稀土气相扩渗法制备钕-氮化钼

根据文献^[11]方法,首先把合成的多金属氧酸盐在压力 15 MPa 下,加工成直径 10 mm,厚度为 3 mm 的圆片,使用自配的稀土 NdCl₃ 渗剂(浓度为 0.1 mol·L⁻¹,溶剂为甲酰胺),将小型实验室专用扩渗炉进行升温,以 XMT-101 型精密控温仪控制温度(扩渗温度分别为 600、760 和 840 °C),待升温至扩渗温度,滴入甲醇排气约 30 min,使炉内为还原气氛,将压制的圆片固定在电阻丝环上,迅速放入扩渗炉中进行扩渗,扩渗时间 4 h,扩渗后的试样随炉冷却,即为钕-氮化钼。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

稀土气相扩渗前后图比较:对扩渗前的多金属氧酸盐 FeMo₆ 进行 XRD 测试,见图 1,结果表明扩渗前的多金属氧酸盐 FeMo₆ 在 7°~10°,16°~20°,26°~30°处有明显的 Anderson 结构特征衍射峰,与典型的 Keggin 和 Dawson 结构的配合物完全不同,表明所制备的多金属氧酸盐具有 Anderson 配合物结构。扩渗后产物 XRD 图,见图 2,从图 2 可以看出扩渗前后 XRD 衍射峰明显不同:7°~10°,16°~20°,26°~30°范围内的 Anderson 结构特征峰已经消失,在 30°~33°,35°~36°,48°~50°产生明显的 3 组特征峰,说明化合物的晶体结构发生了改变,表明稀土元素的渗入导致试样晶界及体相结构发生了一定的变化,原多金属氧酸盐的 Anderson 结构已被破坏,产生了

新相。查 JCPDS 卡片(卡号:25-1367),发现与其衍射峰一致的化合物为 MoN。表明稀土气相扩渗后的化合物以 MoN 形式存在。气相扩渗温度为 600 °C 时的 XRD 见图 2(a),在 26.1°、36.9°、41.8°、46.8°、52.1°、53.2°、68.4°、78.4°出现了 MoO₂ 的特征衍射峰,且峰形较钝,表明稀土气相扩渗后的样品中含 MoO₂;气相扩渗温度为 760 °C 时的 XRD 图见图 2(b),图中 MoO₂ 特征衍射峰消失,MoN 的特征衍射峰增强,且出现了 Mo₂C 特征衍射峰;气相扩渗温度为 800 °C 的 XRD 图见图 2(c),图中只有 MoN 的特征衍射峰,说明升高温度有利于 MoN 的生成。800 °C 稀土气相扩渗制备的 Nd-MoN 的晶格常数 $a=5.762$ nm, $b=5.762$ nm, $c=5.609$ nm,标准 MoN 的晶格常数为 $a=5.725$ nm, $b=5.725$ nm, $c=5.608$ nm。可以看出,含 Nd-MoN 的晶格常数变大。

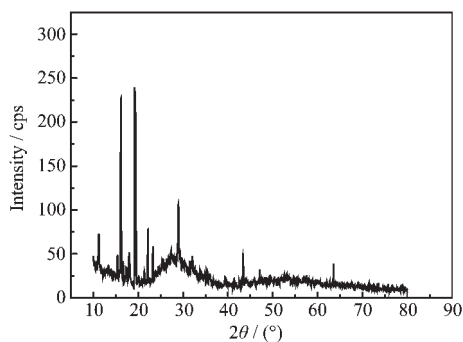


图 1 FeMo₆ 的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of FeMo₆

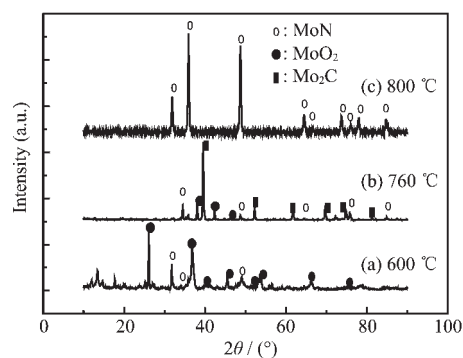


图 2 不同温度扩渗 NdCl₃ 制备钕-氮化钼的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of Nd-MoN permeated NdCl₃ at different temperatures

2.2 XPS 谱

稀土气相扩渗后制备的 Nd-MoN 的 XPS 谱见图 3,图 3(a)中 C1s 的峰形严格对称,说明 C 以单一价态存在,结合能为 284.6 eV,未发生迁移,这说明碳并不参与成键,是污染碳。由于所用 XPS 能谱仪无

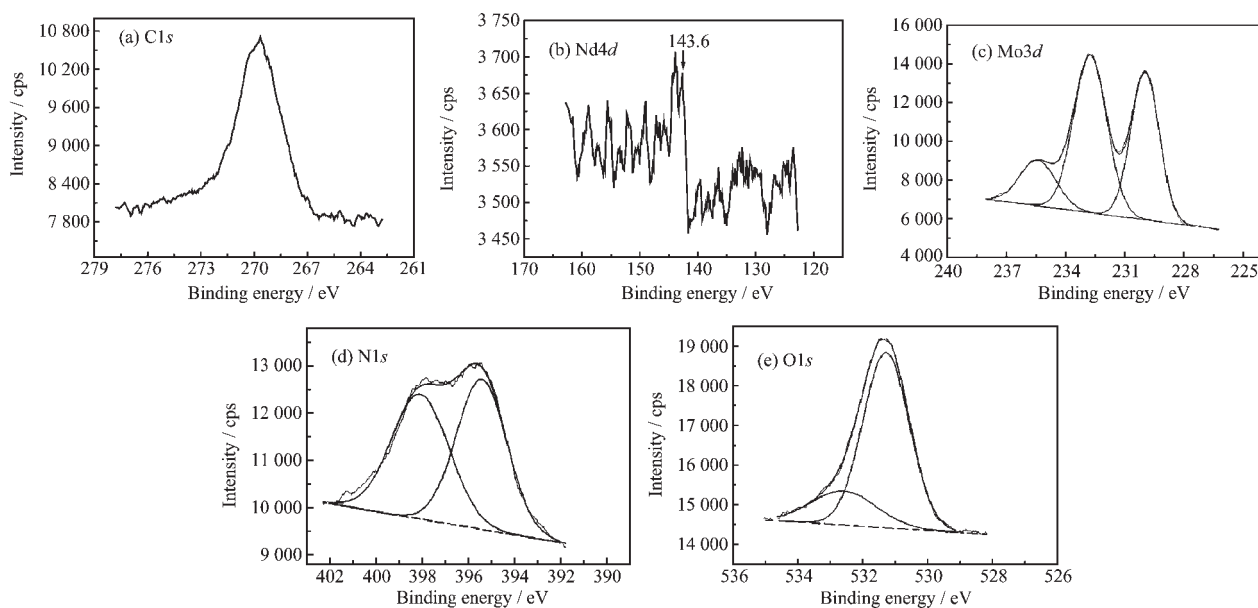


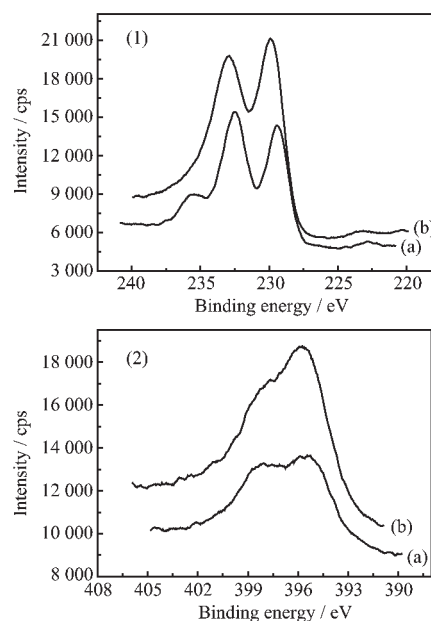
图 3 钕-氮化钼的 XPS 谱

Fig.3 XPS spectra of element from compounds Nd-MoN

油超高真空系统,因此污染碳主要来自样品原料和样品设备、测试和储存环境^[12],可能是样品扩渗时所吸附的裂解碳;图 3(b)中 Nd4d 的结合能是 143.6 eV,说明稀土钕确实已渗入到化合物中,而且以三价的钕离子存在。而 XRD 测试结果氮化钼晶格常数变大,正是由于 Nd³⁺进入晶格中占据 Mo 的位置,导致晶格发生畸变的结果。一般 Mo 有 4 种价态^[13,14],由于 Mo 存在多种化学态,而且结合能又相近,反映在 XPS 谱上的峰形较复杂,且为重叠峰^[13]。图 3(c)为 Mo3d 的拟合谱分峰拟合,结果表明有 3 个峰,其中结合能 228.8 eV 处是 Mo²⁺结合能,232.8 eV 是 Mo⁶⁺的结合能,而 235.8 eV 处的峰是 Mo3d 的一个半峰,说明在产物中 Mo²⁺和 Mo⁶⁺以混合价态存在,根据积分面积求得 Mo⁶⁺和 Mo²⁺个数比为 1.2:1,说明通过固-气界面反应,部分六价钼离子被还原成了二价。N1s 拟合谱见图 3(d),分峰拟合结果表明有 2 个峰,峰的位置分别是 395.2 eV 和 398.0 eV。其中 N³⁻1s 的结合能是 398.0 eV(参考 BN 中 N1s 结合能为 397.9 eV);而 395.2 eV 是 Mo²⁺3p_{3/2} 的一个峰(395 eV),这与 Kenichiro Hada 等^[15]在研究 γ -Mo₂N 时对 N1s 的分析结果是一致的, γ -Mo₂N 和本文所制备的氮化钼中氮具有单一的价态。从图 3(e)O1s 可以看出,化合物表面存在两种氧,一种为表面吸附氧,结合能为 532.9 eV^[16],这种表面吸附氧可能来自样品所吸附的空气中的 H₂O。一种是结构中参与成键的二价氧离子,结合能为 530.4 eV,而 XRD 测试仅检

测到六方 MoN 的单一相,没有发现氧化物晶相存在,可推知 Mo⁶⁺存在于样品表面层中与氧形成分散的微量氧化物,尚不能在表面形成氧化物的晶相。

此外,还对 Nd-MoN 进行了 30 min 的刻蚀,刻蚀深度为 0.01 mm。刻蚀前后 Nd-MoN 的 Mo3d 和 N1s XPS 谱见图 4。由图 4 可以看出,从样品表面到体相随深度的增加,N1s 的结合能随深度的增加而



(a) untreated; (b) after treatment

图 4 (1) 钕-氮化钼中 Mo3d XPS 谱,(2) 钕-氮化钼中 N1s XPS 谱

Fig.4 XPS spectra of Mo3d and N1s in Nd-MoN

减少, $\text{Mo}3d$ 的结合能有减小的趋势, 这和 MoN 薄膜中 Mo 的结合能行为相似^[17]。因为在表面除了和氮原子结合外, 表面还有 Mo 的氧化物 MoO_3 形成, 因 MoO_3 中 $\text{Mo}3d_{5/2}$ 结合能为 232.8 eV 左右。在体相主要和 N 原子结合, 故体相中的电子云密度比表相高, 在宏观上表现为体相比表相的 $\text{Mo}3d$ 的电子结合能小。

2.3 DTA 分析

钕-氮化钼的 DTA 曲线如图 5 所示, DTA 曲线在 398.6 °C 处有一放热峰, 是 Mo 中较低价态的 Mo^{2+} 在高温空气气氛下氧化成高价态的 Mo^{6+} 的结果。在 512.6 °C 附近有一放热峰, 是由稀土气相扩渗后 Nd-MoN 中少量杂质分解放热引起, DTA 曲线在 800 °C 出现一吸热峰, 是由于钕-氮化钼中低价态的 N^{3-} 被氧化成 NO 吸热的结果。

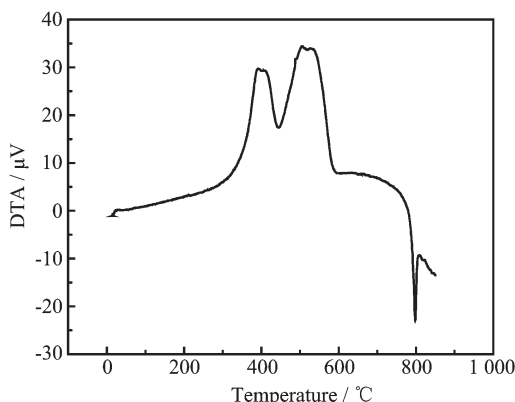


图 5 钕-氮化钼的 DTA 曲线

Fig.5 DTA curve of Nd-MoN

2.4 XRF 元素分析

稀土气相扩渗后产物钕-氮化钼经 XRF 分析(见表 1)其稀土元素钕的含量, 分析结果发现产物中含微量稀土元素钕, 又综合 XRD、XPS 测试结果, 说明稀土元素的确扩渗到了氮化钼的体相和表相中。

表 1 钕-氮化钼的元素含量

Table 1 Content of Nd-MoN

Element	Content / %
Mo	69.979 2
O	7.614 5
N	10.211 2
Nd	0.010 27

2.5 钕-氮化钼的导电性

对扩渗后试样用范德堡法测其室温电导率, 如表 2, 扩渗后钕-氮化钼的电导率与无钕氮化钼相比, 室温电导率提高 1.162×10^3 倍。

表 2 钕氮化钼及氮化钼室温电导率

Table 2 Conductivities of Nd-MoN and MoN

Sample	Nd-MoN	MoN
Conductivity / ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	2.649×10^2	0.228

3 结 论

本工作采用稀土气相扩渗法, 通过固-气反应制备 Nd-MoN , 经 XRD、DTA、XPS、XRF 及范德堡法多种测试手段对 Nd-MoN 的结构, Nd 、 Mo 、 N 和 O 元素存在的价态和形式, 渗入稀土元素钕的含量及其导电性进行了研究。

(1) 用稀土气相扩渗法制备了 Nd-MoN , Nd-MoN 仍为六方结构, 稀土元素钕确已渗入到 MoN 中, 并以三价的钕离子存在, 钕的含量为 0.010 27%。

(2) 在 Nd-MoN 中 Mo 以 Mo^{2+} 和 Mo^{6+} 混合价态存在, 依积分面积求得 Mo^{6+} 和 Mo^{2+} 个数比为 1.2:1。

(3) 与 MoN 相比, Nd-MoN 室温电导率提高 1.162×10^3 倍。

参考文献:

- [1] LI Yuan-Zhi(李远志), YE Gang(叶刚), ZHOU Jun-Ting(周俊婷), et al. *Sanxia Daxue Xuebao, Ziran Kexue Ban(J. China Three Gorges Univ., Natural Sciences)*, **2004**, **26**(5): 470~474
- [2] Roberson S L, Finello D, Davis R F. *Materials Science and Engineering*, **1998**, **A248**:198~205
- [3] LU Chun-E(路春娥). *Dianzi Qijian(Journal of Electron Devices)*, **1999**, **22**(3):216~222
- [4] GUO Yuan-Ru(郭元茹). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(2):183~186
- [5] ZHAO Xu-Dong(赵旭东), Range K J, WU Xiang(吴翔). *Gaoya Wuli Xuebao(Chinese Journal of High Pressure Physics)*, **1999**, **13**:226~229
- [6] SHI Yin-Huan(史引焕), ZHAO Bo-Ru(赵柏儒), ZHAO Yu-Ying(赵玉英), et al. *Wuli Xuebao(Acta Physica Sinica)*, **1998**, **37**(7):1089~109
- [7] LI Xue-Liang(李学良), ZHAO Dong-Lin(赵东林), YOU Ya-Hua(尤亚华), et al. *Youse Jinshu(Nonferrous Metals)*, **2004**, (4):30~33
- [8] Fix R, Gordon R G, Hoffman D M. *Thin Solid Films*, **1996**, **288**:116~119
- [9] LI Xin(李昕), LI Zhong-Hua(李中华), HUANG Yu-Dong(黄玉东), et al. *Zhongguo Xitu Xuebao(Journal of Chinese Rare Earth Society)*, **2002**, **20**:75~78
- [10] WANG En-Bo(王恩波), HU Chang-Wen(胡长文), XU Lin

- (许 林). *Introduction to Polyacid Chemistry*(多酸化学导论). Beijing: Chemical Industry Press, **1998**.4~30
- [11]GUO Yuan-Ru(郭元茹), ZHOU Bai-Bin(周百斌), MA Hui-Yuan(马慧媛), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chin. J. Inorg. Chem.*), **2003**,**19**(2):183~186
- [12]DING Zheng-Xin(丁正新), SHENG Shi-Shan(盛世善), ZHU Jun-Fa(朱俊发). et al. *Huaxue Wuli Xuebao*(*Chinese Journal of Chemical Physics*), **1997**,**10**(3):237~240
- [13]ZHENG Yi-Xiong(郑一雄), YAO Shi-Bing(姚士冰), ZHOU Shao-Min(周绍民). *Wuli Huaxue Xuebao*(*Acta Physico-Chimica Sinica*), **2004**,**20**(11):1352~1356
- [14]LIU Zi-Li(刘自力), LIN Wei-Ming(林维明). *Tianranqi Huagong*(*Natural Gas Chemical Industry*), **1998**,**24**(4):5~7
- [15]Hada K, Nagai M, Omi S, et al. *J. Catal.*, **2002**,**207**:10~22
- [16]LI Xin(李 昕), GUO Yuan-Ru(郭元茹), GAO Yu-Zhi(高玉枝), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chin. J. Inorg. Chem.*), **2006**, **22**(1):171~174
- [17]SHI Yin-Huan(史引焕), ZHAO Bo-Ru(赵伯儒), ZHAO Yu-Ying(赵玉英), et al. *Wuli Xuebao*(*Acta Physica Sinica*), **1988**,**37**(7):1089~1095