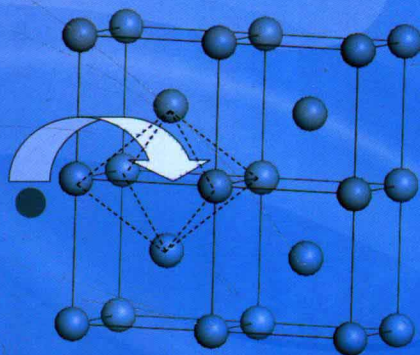


金属氮化物的制备与性能

封文江 李 达 武小娟 著



科学出版社

金属氮化物的制备与性能

封文江 李 达 武小娟 著



科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是一本较全面、系统介绍金属氮化物多晶与纳米材料的制备方法、物相形貌与对应的磁性、(磁)输运性能的著作。书中融入了作者及同事多年来的科研成果与国内外相关研究成果的最新进展。本书从基本的金属学基础理论知识出发,结合晶体学与相图、磁学、电子输运的相关内容,介绍了研究中用到的设备仪器及实验方法,重点研究了金属氮化物的制备、结构与性能表征,包括 Co 掺杂的 Mn_2Sn , 反钙钛矿 Mn_3MN ($\text{M}=\text{Sn}, \text{Ag}$ 与 Ga), $\text{Cr}(\text{N})$ - β - Cr_2N 纳米粒子, (Cr, Fe) -N 纳米晶以及 Fe-N 氮化物纳米粉末的相关研究成果。这些都是金属氮化物及其性能的基础研究成果,是相关领域的重要知识储备,为深入基础理论研究、推进金属氮化物的相关功能材料的开发及工业应用打下坚实的基础。

本书可作为高等院校、科研单位从事材料研究尤其是磁性功能材料研究的教师、研究生、本科生与科研人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

金属氮化物的制备与性能/封文江,李达,武小娟著. —北京:科学出版社, 2013. 1

ISBN 978-7-03-036444-9

I. ①金… II. ①封…②李…③武… III. ①金属-氮化合物-材料制备 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 009082 号

责任编辑:余 丁 / 责任校对:刘小梅

责任印制:张 倩 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 1 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2013 年 1 月第一次印刷 印张: 11 1/2

字数: 222 000

定价: 48.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

过渡金属氮化物主要包括ⅣB~ⅦB的过渡金属氮化物及由元素掺杂所得到的复杂氮化物,它们固态时大多具有金属光泽。由于金属的d轨道可以互相重叠,因此过渡金属氮化物有类似金属的导电性,它是一种金属间充型化合物,是氮原子填隙似地融进金属的晶格中形成的;其固态类似于纯金属,具有简单的晶体结构特征。元素N的插入,致使金属晶格扩张,金属间距和晶胞常数变大,金属原子间的相互作用力减弱,产生相应的d带收缩修饰和费米能级附近态密度的重新分布,价电子数增加,结构也随之变化。这种调变作用使得金属氮化物具有独特的物理和化学性能,表现出共价化合物、离子晶体和过渡金属3类物质的性质。这些性质使得金属氮化物在切削工具、半导体、超导体及催化等领域均表现出良好的应用前景。近年来,人们对金属氮化物给予了极大的关注,并进行了大量的研究,取得了许多有价值的研究成果。

作者有幸置身于新型功能材料的研究中,并致力于新型过渡族金属氮化物及其纳米(晶)材料的制备与性能研究。把本书奉献给读者,目的在于介绍二元及复杂氮化物的制备与性能表征,希望大家对作者的工作给予指导帮助,提出新的思想见解,以供交流探讨之用。

全书共6章。第1章介绍基本的金属学基础、晶体学与相图、磁学、电子输运的相关知识。第2章介绍本书研究工作用到的设备仪器与实验方法。第3章介绍Co掺杂的 Mn_2Sn 与反钙钛矿 Mn_3SnN 的制备、结构、磁性与电子输运性能。第4章介绍反钙钛矿 Mn_3MN ($\text{M}=\text{Ag}$ 与 Ga)的制备、结构与磁性。第5章、第6章重点介绍 $\text{Cr}(\text{N})$ - β - Cr_2N 纳米粒子、 (Cr, Fe) -N纳米粒子以及Fe-N氮化物纳米粉末的制备、结构与磁性。其中第1章、第3~5章由沈阳师范大学的封文江撰写,第2章由沈阳理工大学的武小娟撰写,第6章由中国科学院金属研究所的李达撰写。

诚挚地感谢中国科学院金属研究所的李达研究员、王胜刚研究员对本书的大力指导;感谢李晓辉、张礼庆、周腾蛟、郝爽、陈迎杰、董莉、尹小荷、孟萍萍等,他们在研究生期间的工作成果为完成本书提供了重要的数据与资料。同时,感谢东北大学EPM教育部重点实验室所有老师和技术人员以及沈阳理工大学材料学院的武小娟博士对本系列研究成果提供的技术指导。

由于作者的水平和能力有限,本书若有不当和疏漏之处,敬请广大同行和读者批评指正。

作 者

2012 年于沈阳

目 录

前言	
第 1 章 绪论	1
1.1 氮及氮化物	1
1.1.1 氮	1
1.1.2 氮化物及其制备	3
1.2 金属与氮	7
1.3 磁学基础	9
1.3.1 静磁现象	9
1.3.2 原子的磁矩	15
1.3.3 磁有序与磁化	18
1.4 晶体结构与相图	20
1.4.1 晶体结构	20
1.4.2 相图	23
1.5 电子的输运性质	26
1.5.1 金属中的电阻	26
1.5.2 金属-非金属转变	29
1.5.3 磁输运性能与磁电阻	32
1.6 纳米材料	34
1.6.1 纳米材料研究	34
1.6.2 纳米材料的特性及应用	36
参考文献	39
第 2 章 实验与分析方法	47
2.1 样品制备	47
2.1.1 合金铸锭制备	47
2.1.2 机械合金化样品制备	50
2.1.3 真空退火及渗氮	50
2.1.4 样品的烧结	50
2.1.5 用于纳米晶制备的真空电弧方法	50
2.1.6 用于纳米粒子制备的化学冷凝法	51
2.2 样品的微结构表征、相分析以及性能测量	52

2.2.1	样品的结构、形貌和成分分析	52
2.2.2	表面分析	53
2.2.3	热分析	53
2.2.4	穆斯堡尔谱测量	53
2.2.5	磁性测量	54
2.2.6	输运性能测量	55
参考文献		55
第3章 Mn-Sn 及其氮化物的结构、磁性和输运性能		57
3.1	Mn-Sn 二元相图体系	57
3.2	Co 掺杂的 Mn_2Sn 化合物	59
3.2.1	引言	59
3.2.2	实验方法	60
3.2.3	结果与讨论	60
3.2.4	小结	66
3.3	$\text{Mn}_{3.1}\text{Sn}$ 及其氮化物	67
3.3.1	引言	67
3.3.2	实验过程	69
3.3.3	结果与讨论	70
3.3.4	小结	85
参考文献		85
第4章 Mn-N 与 Mn-X-N 化合物的结构与磁性		90
4.1	Mn-N 化合物的结构演化与磁性	90
4.1.1	引言	90
4.1.2	实验部分	92
4.1.3	结果与讨论	93
4.1.4	小结	97
4.2	$\text{Mn}_{4-x}\text{Ag}_x\text{N}$ 化合物的制备、磁性与输运性能	97
4.2.1	引言	97
4.2.2	实验过程	98
4.2.3	结果与讨论	100
4.2.4	小结	105
4.3	$\text{Mn}_{3+x}\text{Ga}_{1-x}\text{N}(x=0,0.1)$ 化合物结构与磁性	106
4.3.1	引言	106
4.3.2	实验方法	108
4.3.3	结果与讨论	110

4.3.4 小结	115
参考文献	116
第5章 Cr-N及(Cr,Fe)-N纳米颗粒	121
5.1 纳米颗粒及其磁学性质	121
5.1.1 纳米颗粒	121
5.1.2 纳米粒子的磁学性质	124
5.2 Cr(N)- β -Cr ₂ N纳米粒子的制备、结构与磁性	128
5.2.1 引言	128
5.2.2 实验过程	129
5.2.3 结果与讨论	130
5.2.4 小结	137
5.3 (Cr,Fe)-N纳米粒子的制备、结构与磁性	138
5.3.1 引言	138
5.3.2 实验	139
5.3.3 结果与讨论	139
5.3.4 小结	141
参考文献	142
第6章 Fe-N氮化物纳米粉末的合成与性质	148
6.1 引言	148
6.1.1 Fe-N合金相图及其化合物	148
6.1.2 纳米铁氮化物	151
6.2 Fe-N纳米粒子制备	153
6.3 结果与讨论	154
6.3.1 实验条件对铁氮化物纳米粉的影响	154
6.3.2 不同分解温度及冷凝气氛下铁氮化物纳米粒子的合成	156
6.3.3 铁氮化物纳米粒子的微结构	160
6.3.4 铁氮化物纳米粒子的表面分析	162
6.3.5 铁氮化物纳米粒子的磁性质	165
6.3.6 铁氮化物纳米粒子的热分析和退火后的磁性能	169
6.4 小结	171
参考文献	172

第 1 章 绪 论

1.1 氮及氮化物

1.1.1 氮

氮(元素符号 N, V 主族(15)元素),核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^3$, 如图 1.1 所示, 常温常压下是一种气态元素, 相对原子质量为 14.006747, 是地球大气中含量最多的元素, 约为 78%(体积分数)。英国物理学家 Daniel Rutherford 于 1772 年从空气中分离出氮气(N_2)。1776 年法国化学家 Antoine Laurent Lavoisier 认定 N_2 为元素的气态。氮元素的名字来源于希腊文 nitron 和 genes, 原意是“硝石”。氮在地壳中的质量分数为 0.0025%, 有两种天然同位素: ^{14}N 和 ^{15}N , 其中前者的丰度为 99.625%。

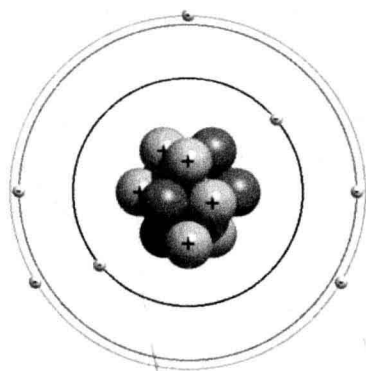


图 1.1 氮元素的原子结构示意图

自然界中, 绝大部分氮是以单质分子氮气的形式存在于大气中的。氮气为无色、无味的气体。氮气(氮)的物理化学特性归纳如下。

外观与特性: 无色无臭

熔点: $-209.86^{\circ}C$

沸点: $-195.6^{\circ}C$

相对密度(水为 1): 0.808 ($-196^{\circ}C$)

相对蒸气密度(空气为 1):0.97

饱和蒸气压:1026.42kPa (−173℃)

临界温度:−147℃

临界压力:3.40MPa

溶解性:微溶于水,乙醇

晶体结构:晶胞为六方晶胞

氧化价态:−3, −2, −1, +1, +2, +3, +4, +5

地壳中含量:0.0025%

化学键能:(kJ · mol^{−1})

N—H 390

N—N 160

N=N 415

N≡N (氮气)948

N—Cl 193

N—C 286

N=C 615

N≡C 887

晶胞参数: $a=b=0.3861\text{nm}$; $c=0.6265\text{nm}$

$\alpha=\beta=90^\circ$; $\gamma=120^\circ$

声音在其中的传播速率:353m/s

热导率:25.83W/(m · K)

主要用途:用做制冷剂

通常认为,空气是取之不尽、用之不竭的天然氮源。因此,工业用的大量 N₂ 主要来自于分离空气。在低温与加压条件下,压缩空气使其变成淡蓝色的液态空气,液态氮的沸点(−196℃)要比液态氧的沸点(−183℃)低。在蒸发液态空气时,氮气就先从液态空气里蒸发出来。为了便于储存、运输与使用,通常将氮气储存在钢瓶里。在化学实验室,人们用加热分解亚硝酸铵,即可得到比较纯净的氮气^[1]。反应方程式如下所示:



在这个反应中,电子的转移发生在 NH₄NO₂ 分子内部不同价态的氮原子上。但是,这个反应有爆炸的危险,所以在实验室里通常改用亚硝酸钠与氯化铵混合液来制取氮气:



一般来说,可将亚硝酸钠 4g 加入 20mL 饱和的氯化铵溶液里,混合后注入圆

底烧瓶内,用微弱的火焰加热到 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$,用排水集气法收集分解出来的氮气。

1.1.2 氮化物及其制备

1. 氮化物

氮化物(nitrides)通常指的是氮原子同其他一种或者多种元素互相结合形成的具有某些物理与化学性质的化合物。按照组成元素的多少,氮化物可以分为二元氮化物、三元氮化物以及多元氮化物。二元氮化物一般来说氮为 -3 氧化态。

氮与电负性较小的元素形成的二元化合物,不包括氮与氢或卤素形成的二元化合物及叠氮化物。按性质分为4类:①碱金属和碱土金属的氮化物,又称离子型氮化物,它们的热稳定性较低,容易水解产生氨和金属氢氧化物;②过渡元素的氮化物,称为金属型氮化物,一般具有高硬度、高熔点、高化学稳定性,并具有金属的外貌和导电性;③铜分族和锌分族元素的氮化物,是金属型和共价型之间的过渡形式,称为中间型氮化物;④硼族到硫族元素的氮化物,具有共价结构,称为共价型氮化物,一般都非常稳定。

由于存在 $\text{N}\equiv\text{N}$ 叁键,氮气非常稳定,通常情况下不和其他物质发生反应。但在一定条件下,氮气也会参与反应生成一些有着特殊性能的化合物。其中,金属氮化物由于其卓越的性能,如高硬度、超导性、光致发光性、氢气储存、催化性以及各种不同的磁学性能而引起人们实验上和理论上的广泛研究。一般来说,过渡金属氮化物一般是填隙式化合物,它兼有共价化合物、离子晶体和过渡金属三种物质的性质。由于元素 N 的插入,金属晶格扩张,金属表面态密度增加。这种变化使得金属氮化物具有独特的物理及化学性能:高硬度、高熔点、高温稳定性、高热导率、优异的电学、磁学和光学性能,而且可以成为抗腐蚀材料、光学保护层材料以及光电子行业中的电极材料,因此在基础研究和应用方面都引起了人们的极大兴趣。由于金属氮化物具有较高的硬度,可用作表面涂层,以提高钢材和切割刀的表面硬度和耐磨性;大比表面积的过渡金属氮化物还可用作催化剂,在各种加氢脱氢等^[2~5]许多反应中发挥着不容忽视的催化作用。 CrN 、 TiN 、 AlN 、 GaN 等是二元氮化物的典型代表。前两种氮化物由于具有很高的硬度、良好的抗氧化、抗腐蚀以及耐疲劳性能,而被用于制作各种材料、工具及各种机械加工零件的镀膜层^[6~12],因此在工业上有广泛的应用。另外, CrN 也是唯一的一种显示从顺磁态到反铁磁态转变的二元氮化物,奈尔温度为 $273\sim 300\text{K}$ ^[13,14]。伴随磁性转变的同时还有结构转变(从 NaCl 结构到四方结构^[15,16]、半导体-金属转变^[17,18])。单晶 CrN 、 AlN 的合成也有报道^[19,20]。某些金属氮化物(主要是ⅢA和ⅣA族元素氮化物)广泛地作为光电子材料使用,如用在发光二极管和半导体激光器中。在ⅢA族元素形成的氮化物中, AlN 和 GaN 具有六角纤锌矿结构,它们分

别会在 20GPa 和 50GPa 的压力下转化为面心立方结构^[21~23]。IV A 族元素形成的氮化物都具有立方尖晶石结构,如 $\gamma\text{-M}_3\text{N}_4$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)^[24,25]。金属氮化物在理论方面的研究同样很多,包括对超导性^[24]、光电效应^[26,27]等方面的研究。大多数过渡金属氮化物是在常压或者高压时,在高温条件下形成的(如 ZrN 、 CrN 与 MoN)。对于 Sc、Mn 和 Cu 族元素,在很长时间内都没有发现二元氮化物。

过渡金属的氮化物固态时大多具有金属光泽;金属的 d 轨道可以互相重叠,有类似金属的导电性,因此又称为金属型氮化物。过渡金属氮化物是一种金属间充型化合物,是 N 原子填隙似地融进过渡金属的晶格中所形成。它们倾向于形成可在一定范围内变动的非计量间隙化合物。其固态化学特征类似于纯金属,具有简单的晶体结构。其中的金属原子形成面心立方结构(face-centered cubic structure, fcc)、密排六方结构(hexagonal close-packed structure, hcp)或简单六方结构(hexagonal structure, hex),而 N 原子进入金属原子间的间隙位。一般情况下, N 原子占据金属原子间最大的间隙位,如 fcc 和 hcp 中的八面体位, hex 中的三棱柱位。它们大多形成间隙式化合物,有较高的熔点和较大的硬度,具有特殊的光学、电学性质,广泛应用于耐高温材料、防腐耐磨涂层、催化等各个领域^[28~30]。氮化钛(TiN)是热和电的良导体,有较高的化学及热力学稳定性和特殊的机械性能^[31,32],常用做硬质合金刀具的表面保护层,以增加其耐磨性及使用寿命。此外,由于氮元素进入到金属的晶格内部,对金属的调变作用使氮化物在许多性能上同时表现出离子晶体、共价化合物和过渡金属的性能,尤其在催化行为方面更是表现出与 Pt 族贵金属相似的性能。过渡金属氮化物由于具有良好的抗积碳和抗硫特性,广泛应用于加氢脱硫、加氢脱氮及芳烃加氢等反应中^[33~35]。

目前,尽管人们对二元氮化物进行了广泛的研究,但对三元和多元氮化物的合成、研究以及应用方面的工作却很有限^[36]。除了稀土永磁体 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ^[37,38]被广泛地研究以及应用于稀土永磁材料外,另一个研究的重点对象就是 Fe_4N 及其替代相 Fe_3MN (M 为金属)^[39~41]。随着立方反钙钛矿结构 Mg_3NiC 超导体^[42,43]的发现,研究者已经开始对 $\text{M}'_3\text{MX}$ (M' , M 为金属, $\text{X}=\text{C}, \text{B}$ 或 N) 系列化合物产生了浓厚的兴趣,并开展了大量有关巨磁电阻(giant magnetoresistance, GMR)^[44,45]、磁致伸缩^[46]、磁卡效应(magnetocaloric effect, MCE)^[47]以及超导电性质等的研究工作^[48,49]。

2. 氮化物的制备

过去的几十年中,对无机氮化物的研究发展迅速。其中,过渡族金属化合物显示出特别丰富的物理和化学性能。此外,这些氮化物在研究和应用方面也显示

出很好的前景^[50~52]。由于氮化物在基础研究以及应用领域均相当重要^[36,53~55],对于氮化物制备方法的研究就显得极为必要。然而,因为 N_2 中存在极强的 $N\equiv N$ 键能,所以得到的氮化物只有一个很小的形成自由能。因此,总体来说,氮化物的制备要比氧化物的制备困难得多,并且也没有像氧化物那样得到广泛的应用^[50]。造成这种状况的一个重要原因就是缺乏有效制备复杂氮化物的方法。其他原因还包括氮的结合键的特性、离解原子态 N 成 N^{3-} 所需克服大的能垒、许多复杂氮化物在高温下的不稳定性等^[56]。

1) 二元氮化物及其纳米(晶)粒子的制备方法

从化合物的制备历史来看,最早的二元氮化物制备基本上都按如下过程来进行:先将金属或者是金属氢化物的细粉过筛,然后放入密闭或者两端开放的容器中。通入氮气或者是氨气一段时间后,加热到高温(1000°C 左右),保持很长时间(如几十个小时或者是一两个星期)。这些化合物包括 VN ^[57]、 Mn_4N ^[58,59]、 GaN ^[60]以及 Mn_2N ^[61~64]等。为了除去空气中的氧气和水蒸气,要在容器的进气口端加上 Cu 网和 Zr 块等。这种制备方法的弊端是显而易见的。首先就是在产物中总会存在少量的氧化物,因此不可能得到单相样品。其次,长时间的高温条件不仅浪费能源,而且对所用的设备也会产生不利的影响。

后来,许多研究者开始用各种各样的化合物做原材料,在氮气或者氨气(还有氢气)的条件下进行二元氮化物的制备。有的采用在高压的条件下制备氮化物的方法。这样做的目的在于降低制备所需的温度,不仅可以缩短制备的时间,还可以减少氧化物的含量。例如,通过高压或者 $NH_3 + H_2$ 条件下制备 GaN ^[65~67]、用 NH_4Cl 制备 CrN ^[68]以及还原法制备 $Gd_xDy_{1-x}N$ ^[69]等。研究者又采用各种方法制备各种氮化物的单晶。例如,以熔融的 Na 做熔体或者反应增强的媒介^[70,71],采用碱土金属熔融法^[72,73]制备 GaN 单晶、 $In-Na$ 熔融法制备 Mn_2N 单晶^[74]、 $Cr-Ga-Na$ 法制备 CrN 单晶^[19]等。

伴随纳米科技的兴起,人们对氮化物的纳米晶以及纳米粒子开始了制备和表征。首先采用的就是球磨法。球磨法的原理^[75]:在球磨的过程中,粉末会经历大的塑性变形,这样就会产生加工硬化和断裂,从而使晶粒细化。这个过程中产生的新表面在下一次撞击的时候又会与其他的粒子冷焊在一起,导致扩散率大大增加。当球磨在反应性气氛如氮气或者氨气下进行,新产生的表面会吸附大量气体分子,而粒子的晶化又缩短了扩散路径,从而使气-固反应在比正常温度低许多的情况下就可以进行。用这种方式可以制备许多氮化物纳米晶^[76~78]。此外,也有人用 BN 与金属球磨制备氮化物纳米晶^[79,80]。还有一些研究者用 BN 做外壳包裹各种纳米粒子,即制备所谓的纳米胶囊^[81,82]。也有用化学方法制备 GaN 纳米线^[83]与纳米带^[84]的报道。

2) 三元氮化物的概况及制备方法

氮化物的研究在过去几十年间取得了巨大的成就。尤其对于二元氮化物,如 CrN、GaN 以及 TiN 等,它们已经在硬质涂层和二极管发光领域有了广泛的应用。相比而言,三元氮化物在最近 10 年才成为研究的焦点。在二元氮化物研究的历史上几乎所有已知的包括过渡族元素与 N 元素形成的三元氮化物,可以根据其晶体结构分为两大类:①立方的金属(反)钙钛矿结构,如 $\text{Fe}_3\text{NiN}^{[85]}$ 、 $\text{Mn}_3\text{ZnN}^{[86]}$ 、 $\text{Mn}_3\text{CuN}^{[87]}$ 等;②立方的 η -carbide 类型结构,如 $\text{Cr}_3\text{Ta}_3\text{N}^{[88]}$ 。近年来,已经逐渐形成了第三种结构类型,即六角或者菱方的层状结构,共有 9 个已知的成员,包括 $\text{MnWN}_2^{[89]}$ 和 $\text{MnMoN}_2^{[90]}$ 。第四种成员化合物,就是立方的 π 相结构,即充满的 β -锰结构。它被认为是一种典型的、化学计量的 $\text{M}_2\text{T}_3\text{X}$ (M 通常指的是后过渡族的元素, T 是过渡族金属,而 X 是 C 或者 N 原子)。然而,还有一些化合物是由多种过渡族元素,再加上 C 或者是 N 元素混合而成的,如已知的 Fe-Cr-Mo-C 和 Fe-Cr-W-C。但这一类化合物中过渡族元素的确切比例是不清楚的。

由于三元氮化物有许多潜在的应用背景^[91~93],因而对于它的研究变得越来越重要。尤其是,间隙型三元氮化物因拥有陶瓷和金属的电子输运性能而备受人们的青睐^[94]。但令人遗憾的是,对三元氮化物的研究远远比不上对氧化物的研究,其根本原因就在于氮化物制备方法的缺乏。

尽管三元氮化物的制备方法很多,但针对不同的氮化物应采用不同的制备方法,按照制备氮化物所需的步骤分为一步制备与多步制备的方法。除了一些特殊的三元氮化物外,大多数三元氮化物需要两步以上才能制备出所需的物质。例如, $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}^{[95]}$ 与 $\text{FeMoN}_2^{[96]}$ 是由 FeMoO_4 在不同的温度下(773K 与 573K)在流动的 NH_3 的气氛下一次性合成的。而 $\gamma'-(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{N}$ ($0 \leq x \leq 0.8$) 则是由草酸 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 通过在 NH_3/H_2 的气氛下在不同的温度退火得到的^[39]。用 Ga 作熔剂,将过渡族元素 T、稀土元素 Ln 与 Ga 按一定的比例配比,加热到一定的温度在 N_2 的气氛下保持 2~3 天即得到三元氮化物 $\text{Ln}_3\text{T}_2\text{N}_6$ (Ln=La, Ce 或 Pr; T=Nb 或 Ta)^[97]。但大多数三元氮化物都是通过两步制备得到的。这些制备方法包括:首先制备二元氮化物,然后将各种二元氮化物(或者与某些金属粉末)混合均匀,再通过固态反应或者球磨得到三元氮化物。对于 ZnFe_3N 与 $\text{InFe}_3\text{N}^{[40]}$, 就是用氨气与 Fe 首先制备 $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$, 然后按一定的配比将 $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ 、Zn(In)粉与 Fe 粉球磨一段时间得到。而对于 $\text{Sr}_2\text{TaN}^{[98]}$ 与 $(\text{Li}, \text{Mn})_2\text{N}^{[99]}$ 两种三元氮化物,都是先制备二元氮化物(Sr_2N 与 Ta_3N_5 ; Li_3N 和 Mn_2N),然后将两者混合均匀后压块烧结得到。另外,还有一种特殊的制备方法,即先得到金属间化合物,然后渗氮得到三元氮化物。例如 $\text{Cr}_3\text{PtN}^{[55]}$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3^{[37,38]}$ 与 $\text{Mn}_{4-x}\text{In}_x\text{N}^{[92]}$, 都是先制备出金属间化合物(Cr_3Pt 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 与 $\text{Mn}_{4-x}\text{In}_x$),然后在合适的温度下渗氮得到各自对应的三元氮化物。

1.2 金属与氮^[1]

N、C、H 与 O 是元素周期表中生成间隙相的主要元素,这是由它们较小的原子半径及最外电子层结构决定的。通常,间隙相是在合适的原子尺寸与能量条件下形成的。生成间隙相的必要条件是 $r/r_M \leq 0.59$ 。C、N、H 与 B 的原子半径分别是 $0.77\text{\AA}$ 、 $0.71\text{\AA}$ 、 $0.99\text{\AA}$ 、 $0.46\text{\AA}$ ($1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$)。在元素周期表中,位置邻近的 C 与 N 原子半径相差很小。因此,C、N 和过渡金属作用时,有可能生成相似的化合物。

一般来说,金属氮化物是元素 N 插入到金属晶格中所产生的一类金属间充型化合物,元素 N 的插入,导致金属晶格扩张,金属间距和晶胞常数变大,金属原子间的相互作用力减弱,产生相应的 d 带收缩和费米能级附近态密度的重新分布,价电子数增加,晶体结构也随之变化。这种调变作用使得金属氮化物具有了独特的物理与化学性能,表现出共价化合物、离子晶体和过渡金属 3 类物质的性质^[100]。

研究得知,大多数过渡金属都能形成氮化物,已见报道的有 IV B 族、V B 族、VI B 族、I B 族、II B 族、Fe、Co、Ni、Pt、Rh、Re、Mn 等。由于它们是氮原子填隙似地插入到过渡金属的晶格中形成的,过渡金属氮化物倾向于形成可在一定范围内变动的非计量间隙化合物。其固态化学特征类似于纯金属,具有简单的晶体结构^[101,102]。通常,金属原子形成面心立方结构(fcc)、六方密堆结构(hcp)或简单六方晶格(hex),非金属原子(N)进入金属原子之间的空隙位置,这也是金属氮化物被称为填隙合金的由来^[103]。

过渡金属氮化物的几何和电子性能决定了这种化合物晶体结构的形成。何因素以 Hagg 的经验规则为基础^[104],他认为当非金属的实心球半径与金属半径(hard-ball-radii)的比值小于 0.59 时,填隙化合物可以形成简单的晶体结构(如 fcc、hcp、hex 等),而常见的 IV B~VI B 族金属氮化物和碳化物即属此类。然而,虽然形成氮化物时金属保持着简单的晶体结构,但是氮化物的结构和金属前体的体结构完全不同。例如,纯金属 Mo 是 bcc 结构,但是它的氮化物是 fcc 结构;纯金属 W 是 bcc 结构,但是它的氮化物是 fcc 结构。造成这一结果的原因在于过渡金属氮化物的电子性能^[105]。这是由于氮化物的键合是由非金属原子的 s-p 杂化轨道和金属原子的 s-p-d 杂化轨道混合而成。按照金属的 Engel-Brewer 理论^[106,107],s-p 杂化轨道的电子数决定了一种金属或者取代合金的结构。定性地说,随着电子数的增加,金属的结构从 bcc 到 hcp 再到 fcc。例如,金属 Mo 为 bcc 结构,金属 Ru 为 hcp 结构,而金属 Pd 为 fcc 结构。同样,在过渡金属氮化物里也有这样典型的例子:Mo(bcc)-Mo₂C(hcp)-Mo₂N(fcc),随着 s-p 电子数的增加,其结构也发生了相应的变化,这也说明 Engel-Brewer 理论同样适用于过渡金属氮化物。

一般认为,碱金属与碱土金属的氮化物是很稳定的化合物,在这些氮化物中N显示负价。

N与B和Si相互作用生成的间隙溶液,在高温下非常稳定。在IV~VI族过渡金属中生成的间隙相,氮的电荷为+3。这一点符合周期表中金属原子的原子化能与原子序数关系曲线上的最大值。

IV族金属(Ti、Zr等)生成合金时的特征是晶格的强化。Ti元素的特征表现得最为明显,而晶格的强化是由金属的电子带中导入了额外的价电子所致。在状态图上,这种特性表现为 α 变体存在的温度范围的扩大和温度高于纯金属熔点的包晶的存在。

在结晶为体心立方晶格的V族元素中,N的溶解度大大低于在IV族元素中的溶解度。是由不太合适的空隙尺寸和较小的电负性引起的。从V族开始,在过渡金属中由于氮的溶解使液相线的温度降低。而IV族与V族金属氮化物的共同特点是均相区很宽。

VI族金属氮化物的稳定性比IV族与V族金属氮化物的稳定性要差,其原因和上述V族金属氮化物所表现出的那些减弱强化的因素相同。从六角形的 Cr_2N 到立方形的 CrN 是Cr的氮化物的特征。 W_2N 与 Mo_2N 具有密排立方晶格结构,而 MoN 与 WN 则是简单六方结构。

实际上,研究氮与第四周期金属,即K-Ca-Sc-Ti-V-Cr-Mn-Fe-Co-Ni化合键的牢固性特别重要。如上所述,根据化合键的原理,如果前3个元素生成氮化物,那么从Ti过渡到V和Cr,键的牢固性明显减弱。而键的牢固性取决于3d亚层的电子填充程度和N在体心立方晶格中溶解的不利条件。

Mn具有半充满的3d亚层,这样使得同类原子组成的集团具有附加的稳定性与个性。从而导致金属晶格的牢固性,熔化和沸腾温度、原子比热的急剧降低,而使相同温度的蒸气压升高。在由室温到熔化温度的加热过程中,Mn晶格内原子间键的不牢固性决定了Mn有多种结构。而面心立方晶格则为N的溶解创造了有利条件。在极限情况下, Mn_4N 与 $\gamma\text{-Mn}$ 处于平衡状态。

在向Fe(VIII族)过渡的同时,伴随着合金晶格中N键牢固性的进一步降低,N对铁 γ 区的影响扩大以及 Ac_3 点降低。后者比在Fe-C体系中降低的程度还要大。Co与Ni的氮化物(Co_3N 、 Co_2N 、 Ni_2N)尽管为金属面心立方晶格,但牢固性差。因为3d亚层的电子充填程度非常高,使N原子活动困难。从Ni到 Ni_3N 、Co到 Co_3N 的过渡导致了N原子有次序排列的六角晶格代替面心立方晶格。 Cu 的氮化物 Cu_3N 具有 ReO_3 结构。它非常不稳定,在一个大气压下,300℃以上就会分解^[100]。

氮化物的热分解应该认为是受热运动而减弱的金属-N键的断裂和N原子结合成牢固的氮分子。而后者在位错、晶界与空隙表面上析出。

有些研究者研究了相互作用的各元素原子的电子层结构、电离势和电负性,

以及关于元素的 p 轨道交互作用所产生的方向性键,由此导致在类似 NaCl 与 CsCl 型离子晶体中出现部分共价键的概念,对过渡金属与非金属(如 C、N、O 等)的化合物来说也是正确的。具有类似 NaCl 结构的氮化物是由有 3 个以上价电子的金属组成的。Sc、Y、La 以及所有的镧系与锕系元素都具有正交性特点的外层 p^6 排布。金属原子的这种排布是由其价电子转移给 N 而形成的。

在电子交换达到平衡的情况下,氮化物具有半导体的性质,当向 IV 族金属过渡时,过剩的价电子将使氮化物显示金属导电性。但是, V ~ VII 族元素的离子半径的显著减小会造成不利的几何因素,使形成 NaCl 型结构发生困难。所以在这种情况下,生成密排六方结构氮化物(TaN、MoN、WN 等)。除了锕系元素外氮化物的晶体结构,氮化物与碳化物的生成规律在许多方面是相同的,这是由于 C 与 N 在元素周期表中的排列位置邻近。然而,由于 C 与 N 所带的电荷不同(C^{4+} 与 N^{3+}),它们之间仍有本质性的差别,这种差别使得氮化物中原子的键具有较小的牢固性。同样应注意,由于 N 原子的复合能非常高,所以有可能以分子形式析出。C 与 N 的原子半径相差不大,在 IV ~ VI 族金属氮化物和碳化物中, r_N 和 r_C 分别等于 0.69Å 和 0.77Å。当向 VII ~ VIII 族金属过渡时,随着非金属与金属原子间键的减弱, r_N 变得比 r_C 大。与其他间隙相(碳化物、硼化物与硅化物)比较,氮化物有较高的分解压力和较差的烧结性。

1.3 磁学基础

1.3.1 静磁现象

1. 磁矩^[108]

宇宙中的一切物质都有磁性。所谓磁性,最直观的表现就是两个磁体之间的吸引力或排斥力。假定每个磁体的两端都各有自由磁极,就可以描述为两个自由磁极之间的相互作用力。这种相互作用,同两个带静电荷的物体之间的库仑力相似。考虑强度为 m_1 (Wb) 与 m_2 (Wb), 相距 r 的两个磁极,相互之间的作用力 $F(N)$ 可表示为

$$F = \frac{m_1 m_2}{4\pi\mu_0 r^2} \quad (1-3)$$

式中, μ_0 为真空磁导率(permeability of free space), 其值为 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

同时,研究者也发现电流与磁场之间存在着密不可分的关系。通常,把磁极受到作用力的空间称为磁场(magnetic field)。对于一个长的通电流的螺线管,当有电流 i 流过每米 n 匝绕线时,在螺线管中心处的磁场强度 H 定义为