

References

- 1 W. B. Pearson: *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, 1958, Pergamon Press (London).
- 2 J. J. Trillat and S. Oketani: *Met. et Cor.* **25** (1950) No. 302; **25** (1950) No. 308; *Acta Cryst.* **5** (1952) 469.
- 3 S. Oketani, S. Nagakura and K. Tsuchiya: *J. Japan Inst. Metals* **18** (1954) 325; S. Oketani and S. Nagakura: *ibid* **20** (1956) 460. (in Japanese).
- 4 S. Nagakura: *J. Phys. Soc. Japan* **12** (1957) 482; **13** (1958) 1005; **14** (1959) 186; **16** (1961) 1213.
- 5 J. Karle and I. L. Karle: *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 1025; **18** (1950) 963.
- 6 S. Nagakura: *Acta Cryst.* **10** (1957) 601.
- 7 G. Honjo and N. Kitamura: *Acta Cryst.* **10** (1957) 533.

JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN

VOL. 17, SUPPLEMENT B-II, 1962

PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETISM AND CRYSTALLOGRAPHY, 1961, VOL. II

Transformation des Reseaux Metalliques par Insertion d'Atomes d'Azote I. Structure des Nitrures de Nickel

NOBUZO TERA0

*European Research Associates, s.a., 95, rue Gatti de Gamond
Brussels 18, Belgium*

Transformation of the Metallic Lattices by Insertion of Nitrogen Atoms. I. Structure of Nickel Nitrides: The transformation of nickel lattice under the influence of nitrogen as an interstitial impurity occurs as follows: Ni(f.c.c.) \rightarrow Ni₄N,I (cubic) and Ni₄N,II (tetragonal) \rightarrow Ni₃N (hexagonal). The structure analysis has been followed on the cubic and hexagonal forms by the photometric intensity measurements, Patterson diagrams and various Fourier synthesis procedures. The obtained results show that the structures proposed previously are reasonable.

1. Introduction

Dans les notes précédentes^(1,2), nous avons décrit la transformation du nickel par insertion d'atomes d'azote. Cette transformation, produite soit par chauffage dans une atmosphère d'ammoniac, soit par bombardement ionique d'une couche mince évaporée, peut se résumer par le schéma suivant:

Ni (c.f.c. $a=3.52 \text{ \AA}$) \rightarrow Ni₄N,I (cubique, $a=3.72 \text{ \AA}$) et Ni₄N,II (tétraogonal, $a=3.72 \text{ \AA}$, $c=2c^*=7.28 \text{ \AA}$) \rightarrow Ni₃N (hexagonal, $a_s=\sqrt{3} a=4.607 \text{ \AA}$, $c_s=c=4.304 \text{ \AA}$). Ensuite, de l'interprétation qualitative des diagrammes de diffraction électronique de ces nitrures, nous avons proposé leurs structures respectives.

Le nitrure cubique, Ni₄N,I, a la maille dilatée du nickel dont le centre est occupé par un atome d'azote (Fig. 1 (a)). La structure de la forme tétraogonale, Ni₄N,II, interprétée seulement par le diagramme de la forme monocristalline, est dérivée de la phase cubi-

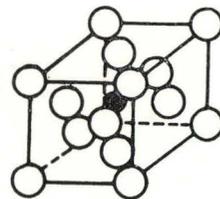


Fig. 1 (a). Structure du nitrure cubique Ni₄N,I.

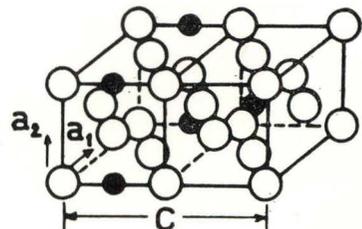
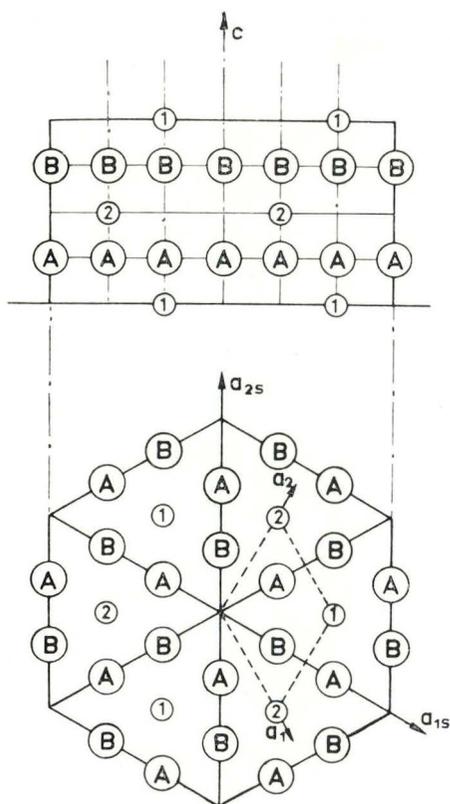


Fig. 1 (b) Structure du nitrure tétraogonal Ni₄N,II.

Fig. 2. Structure de Ni_3N .

que et peut être considérée comme structure une-dimensionnelle d'antiphase ayant une multiplicité $M = 1$ (Fig. 1 (b)). La forme hexagonale, Ni_3N , est également une surstructure. Elle est reproduite dans la Fig. 2. Ici, les grands cercles montrent l'arrangement des atomes de nickel qui forment la maille hexagonale compacte et les petits cercles la position des atomes d'azote. Les lignes interrompues représentent la maille élémentaire de la forme hexagonale compacte ordinaire. En vue de préciser les structures, cubique et hexagonale, de ces nitrures, nous avons tenté, dans ce travail, de faire l'analyse des structures cristallines par diffraction électronique.

2. Analyse de structure

La densité photographique a été mesurée tout d'abord par microphotométrie sur le diagramme de diffraction de la forme polycristalline (pris avec le faisceau d'électrons à 50 kV; longueur d'onde $\lambda = 0.055 \text{ \AA}$). On obtient ensuite l'intensité de réflexion jusqu'à $s (= 2\sin\theta/\lambda) = 1.9 \text{ \AA}^{-1}$ environ en utilisant la

méthode de Karle et Karle³⁾.

A partir de l'intensité intégrale par unité de longueur des anneaux de Debye-Scherrer, qui est proportionnelle à mI/s^2 (m est le facteur de multiplicité du plan réticulaire), on calcule l'intensité de réflexion I et par suite l'amplitude de structure F en supposant la relation i) $I \sim |F|^2$, ii) $I \sim |F|$ et iii) $I \sim f(x)|F|^2$. La fonction $f(x)$ est le coefficient provenant de l'effet d'extinction primaire et elle peut être remplacée approximativement par une formule $f(x) \sim \exp(-1/3 \cdot x^2)$, la valeur x étant toujours plus petite que 2.0 dans notre cas. Ici, $x = (\bar{\rho}\lambda/v) |F|$, où $\bar{\rho}$ est l'épaisseur effective du cristal et v le volume de la maille élémentaire^{4)–6)}. Le calcul pour obtenir le diagramme de Patterson et la synthèse de Fourier a été fait sans tenir compte de l'effet thermique et en supposant l'hypothèse que les deux cristaux de nitrure, Ni_3N et Ni_4N , I, aient un centre de symétrie.

Les diagrammes de Patterson à une dimension le long de l'axe $[c]$ et la projection sur le plan basal (001), calculés par $I \sim |F|^2$ montrent nettement l'arrangement des atomes de nickel et on s'aperçoit que ce résultat s'accorde avec les structures proposées antérieurement. Si on admet ces structures comme première approximation, les signes de l'amplitude de structure peuvent être déterminés sans ambiguïté, car l'amplitude de diffusion atomique du nickel est beaucoup plus grande que celle de l'azote. Ensuite, les synthèses de Fourier ont été faites suivant les trois cas décrits ci-dessus. Tous les résultats obtenus par calcul sont présentés à l'exclusion du terme provenant de F_{000} , qui correspond au potentiel moyen.

a) Forme hexagonale Ni_3N .

La Fig. 3 reproduit le diagramme de Fourier à une dimension le long de l'axe $[c]$, obtenu par les relations (a) $I \sim |F|^2$ et (b) $I \sim |F|$. On observe que le grand pic à $1/4 c$ correspond à un plan de Ni et le petit pic à 0 correspond à un plan de N. Les Figs. 4 et 5 montrent les diagrammes de projection sur le plan basal (0001) dans la région marquée par les lignes interrompues dans la Fig. 2. La dimension des cristaux de l'échantillon, estimée par demi-largeur des anneaux de Debye-Scherrer, est d'environ 140 \AA . Nous avons utilisé cette valeur pour la correction de l'effet d'extinction primaire bien que ce processus n'est

qu'une approximation.

Le résultat obtenu ainsi montre nettement l'arrangement des atomes de nickel et d'azote qui s'accorde bien avec la structure proposée

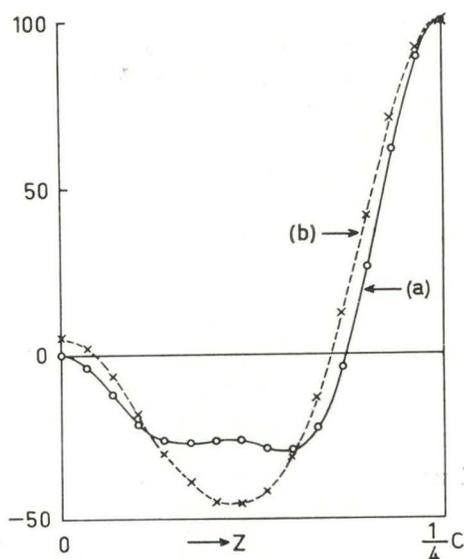


Fig. 3. Diagrammes de Fourier à une dimension du Ni_3N , obtenus par les relations (a) $I \sim |F|^2$ et (b) $I \sim |F|$.

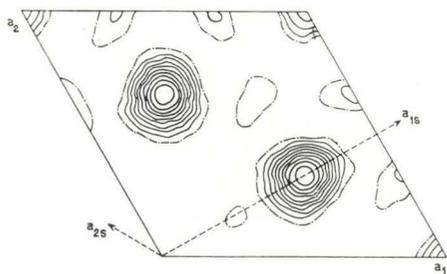


Fig. 4. Diagramme de Fourier à deux-dimensions du Ni_3N , obtenue par la relation $I \sim |F|^2$. Le contour est dessiné avec unité arbitraire.

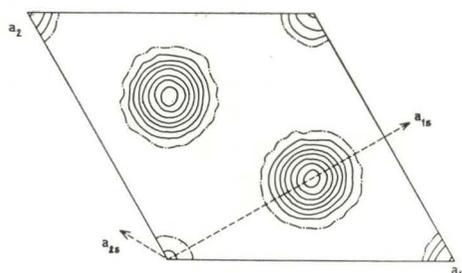


Fig. 5. Diagramme de Fourier à deux dimensions du Ni_3N , obtenu par la relation $I \sim |F|$. Le contour est dessiné avec unité arbitraire.

antérieurement (Fig. 6). Même la Fig. 4 où $I \sim |F|^2$ donne un résultat assez convenable, malgré l'effet d'extinction: cela est dû à ce que la dimension des cristaux de l'échantillon utilisé dans ce travail est assez petite. Il est à noter que l'arrangement des atomes d'azote dans la maille hexagonale compacte des atomes de nickel n'est pas le même que celui du carbone dans le Ni_3C , étudié par Nagakura⁽⁶⁾⁷⁾.

b) *Forme cubique, Ni_4N_4 .*

La Fig. 7 reproduit le diagramme de Fourier à une dimension le long de l'axe $[c]$ pour les trois cas et les Figs. 8 et 9 montrent l'intersection de plan (110) du diagramme de Fourier. La dimension des cristaux, estimée par demi-largeur des anneaux de réflexion est de 90 Å et donc la correction de l'effet d'extinction

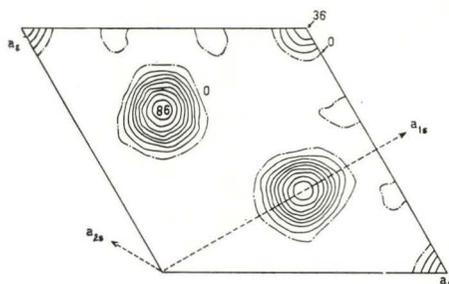


Fig. 6. Diagramme de Fourier à deux-dimensions du Ni_3N , obtenu par F_{cor} . Le contour est dessiné avec intervalle 10 unités qui correspondent à 52.1 Volt Å.

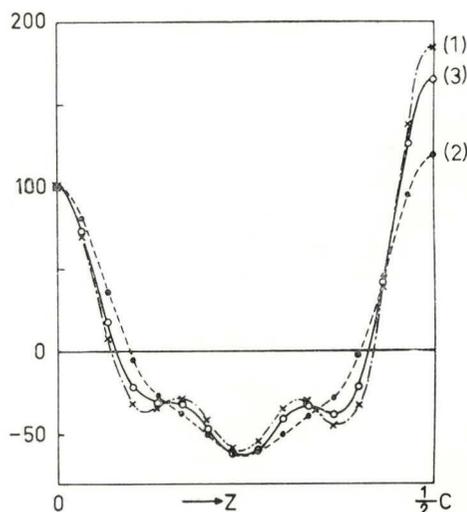


Fig. 7. Diagrammes de Fourier à une dimension du Ni_3N , obtenus par les relations (1) $I \sim |F|^2$ (2) $I \sim |F|$ et (3) $I \sim f(x)|F|^2$.

est assez petite. On constate d'après le résultat des l'analyse qu'il y a des grands pics de potentiel dans la position (000) et (1/2, 1/2, 0) correspondant aux atomes de nickel et un pic plus petit dans la position (1/2, 1/2, 1/2) correspondant à un atome d'azote. Il est

encore difficile de discuter dans ce stade sur les valeurs absolues du potentiel, car elles pourraient être modifiées plus ou moins par le processus de calcul considérant l'effet thermique et d'autres facteurs. Cependant, il semble que le pic du potentiel de l'azote à (1/2, 1/2, 1/2) apparaît considérablement grand en comparaison des pics que donnerait un cristal hypothétique, constitué d'atomes neutres de nickel et d'azote. Le rapport de deux pics de potentiel $\varphi(\text{Ni})/\varphi(\text{N}) = 2.1$ (reproduit dans la Fig. 9), alors que la valeur théorique pour le cristal des atomes neutres est de 3.45. De plus, $\varphi(\text{Ni})$ à (000) est légèrement plus petit que $\varphi(\text{Ni})$ à (1/2, 1/2, 0). Ces deux tendances sont contraires à celles du Fe_4N , signalées par Dvoriankina et Pinsker⁽⁸⁾.

Ce travail a été financé par l'Union Carbide Corporation, New York et l'auteur exprime sa reconnaissance pour ce soutien.

Bibliographie

- 1 J. J. Trillat, L. Tertian, N. Terao et C. Lecomte: Bull. Soc. Chim. France (1957) 804.
- 2 N. Terao et A. Berghezan: J. Phys. Soc. Japan **14** (1959) 139. N. Terao: J. Phys. Soc. Japan **15** (1960) 227.
- 3 J. Karle and I. L. Karle: J. Chem. Phys. **18** (1950) 957.
- 4 M. Blackman: Proc. Roy. Soc. **173** (1939) 68.
- 5 G. Honjo and N. Kitamura: Acta Cryst. **10** (1957) 533.
- 6 S. Nagakura: J. Phys. Soc. Japan **13** (1958) 1005.
- 7 J. J. Trillat, N. Terao et L. Tertian: C. R. Acad. Sci. **252** (1961) 3512.
- 8 G. G. Dvoriankina u. Z. G. Pinsker: Crystallography U. S. S. R. **3** (1958) 438.

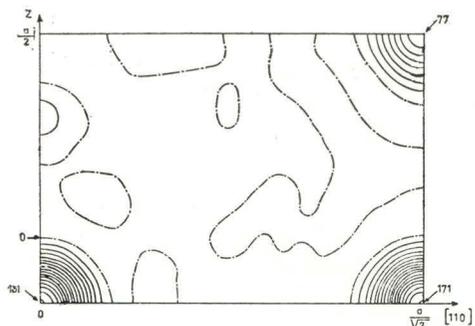


Fig. 8. Plan (110) du diagramme de Fourier à trois dimensions du Ni_4N obtenu par $I \sim |F|^2$. Le contour est dessiné avec unité arbitraire.

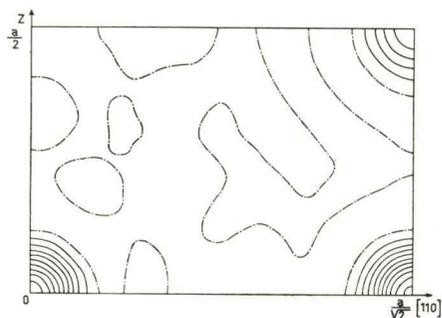


Fig. 9. Plane (110) du diagramme de Fourier a trois dimensions du Ni_4N , obtenu par F_{cor} . Le contour est dessiné avec intervalle 10 unités qui correspondent à 74.4 Volt.