

О. К. Синельниченко, А. В. Ізвєков, О. Ю. Хижун

## Зміна електронної структури та зарядового стану атомів кубічного $\text{TaC}_{0,75}$ і ромбоєдричного $\text{Ta}_4\text{C}_3$ карбідів при заміщенні атомів вуглецю азотом

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. М. Солоніним)

*The X-ray emission spectroscopy (XES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) methods are employed to study the electronic structure and charge states of atoms of a series of substoichiometric cubic  $\text{TaC}_x\text{N}_{0.75-x}$  and rhombohedral  $\zeta\text{-Ta}_4\text{C}_3$  and  $\zeta\text{-TaC}_{0.59}\text{N}_{0.15}$  compounds. For the above tantalum carbonitrides, the XES bands reflecting the energy distribution of the Ta5d-, C2p-, and N2p-like states are derived and compared on a common energy scale, and the XPS core-level binding energies are measured. A strong hybridization of Ta5d-like and C(N)2p-like states is characteristic of all the compounds under study. The present XES and XPS data reveal that, when substituting carbon atoms for nitrogen atoms in cubic  $\text{TaC}_{0.75}$  and rhombohedral  $\text{Ta}_4\text{C}_3$  carbides, the contribution of the covalent component of the chemical bonding decreases, while those of the metallic and ionic components increase.*

Карбіди та нітриди перехідних металів (ПМ) IV–VI груп Періодичної системи елементів привертають до себе увагу дослідників завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям, серед яких варто відзначити високу твердість та високі температури плавлення, хорошу електро- та теплопровідність, корозійну стійкість тощо [1, 2]. Хімічний зв'язок у вказаних сполуках являє собою суперпозицію ковалентної, іонної та металеві компоненти, тому інтерпретація електронної структури в карбідах та нітридах ПМ досить складна [1]. Крім того, карбіди і нітриди металів IV–VI груп становлять інтерес для науковців завдяки формуванню надструктурних фаз в проміжній області між гранецентрованими кубічними (ГЦК) ТХ та гексагональними щільноупакованими (ГЦУ)  $\text{T}_2\text{X}$  сполуками (Т — атом перехідного металу, Х — атом вуглецю або азоту). Вищевказані фази можна зобразити загальною формулою  $(h_m c_n)_p$ -типу в позначеннях Ягодзинські-Вукова, де  $h$  та  $c$  — відповідно, гексагональний і кубічний мотиви упаковки атомів металу. Формування фаз  $(h_m c_n)_p$ -типу зі складною щільною упаковкою атомів являє собою процес перетворення суміші двох бертолідних фаз з ГЦК- та ГЦУ-гратками в дальтонід, тобто однофазну систему з практично постійним складом [2]. Варто зауважити, що кількість субкарбідних (субнітридних) надструктур  $(h_m c_n)_p$ -типу, внаслідок обмежень, зумовлених стійкістю певного типу дефектів упаковки, що входять в елементарну гратку таких сполук як структурний елемент, є досить малою [3–5]. Елементарні гратки фаз  $(h_m c_n)_p$ -типу належать до гексагональних або ромбоєдричних (тригональних) сингоній і для них характерні великі величини співвідношень гексагональних параметрів гратки  $c_h/a_h$ .

На сьогодні можна з впевненістю стверджувати про існування двох фаз  $(h_m c_n)_p$ -типу в системі Та–С, а саме  $\zeta\text{-Ta}_4\text{C}_3$  та  $\varepsilon\text{-Ta}_3\text{C}_2$  карбідів [2–5]. Комплексне експериментальне дослідження із застосуванням методів рентгенівської емісійної (РЕС) та фотоелектронної (РФС) спектроскопії [6] свідчить про те, що ромбоєдричні  $\zeta\text{-Ta}_4\text{C}_3$  та  $\varepsilon\text{-Ta}_3\text{C}_2$  сполуки є індивідуальними фазами і їх електронна структура не може бути представлена простою суперпозицією таких кубічного  $\text{TaC}_x$  і гексагонального  $\text{Ta}_2\text{C}_x$  карбідів. Формування нових

(вкорочених) Та–Та зв'язків між атомами металу тих  $\{111\}$  площин, які межують з аналогічною площиною вуглецевої підґратки, де розташовані С-вакансії, призводить до появи додаткового піка в енергетичному діапазоні  $\sim 2$  еВ нижче рівня Фермі ( $E_F$ ) на РФ-спектрах валентних електронів вищевказаних  $\zeta$ - та  $\varepsilon$ -фаз карбіду танталу [6].

Можливість заміщення атомів вуглецю азотом в  $\zeta$ - $\text{Ta}_4\text{C}_3$  карбіді була предметом дослідження роботи [7], де синтезовано ромбоєдричний карбонітрид  $\text{TaC}_{0,59}\text{N}_{0,15}$  з параметрами кристалічної ґратки  $a = 0,3107 \pm 0,0006$  нм та  $c = 3,009 \pm 0,005$  нм (структура типу  $R\bar{3}m$ ). Зважаючи на значення параметрів елементарної комірки ромбоєдричної фази  $\zeta$ - $\text{Ta}_4\text{C}_3$  ( $a = 0,3120 \pm 0,0003$  нм та  $c = 3,005 \pm 0,004$  нм [6]), можна зробити висновок, що заміщення приблизно 20% атомів вуглецю у  $\zeta$ -карбіді танталу атомами азоту дещо зменшує значення параметра  $a$ , в той час як значення параметра  $c$  залишається сталим в межах точності вимірювань.

Метою даної роботи було вивчення зміни електронної структури карбіду  $\zeta$ - $\text{Ta}_4\text{C}_3$  при заміщенні в ньому приблизно 20% атомів вуглецю азотом. Для порівняння вивчена також електронна будова кубічних карбонітридів  $\text{TaC}_x\text{N}_{0,75-x}$ , які синтезовані в умовах високих тисків і температур [8] і мають приблизно таке співвідношення атомів неметалу до атомів металу, як і фази  $\zeta$ - $\text{Ta}_4\text{C}_3$  і  $\text{TaC}_{0,59}\text{N}_{0,15}$ .

**Методика експерименту.** РФ-спектри внутрішніх електронів в досліджуваних об'єктах одержані при залишковому тиску  $(1-2) \cdot 10^{-7}$  Па в камері електронного спектрометра ЕС-2401. Спектри збуджували за допомогою рентгенівського  $\text{MgK}\alpha$ -випромінювання. Як репер при калібруванні шкали спектрометра використовували положення максимуму внутрішньої  $\text{Au}4f_{7/2}$ -лінії, значення енергії зв'язку якої прирівнювали до 84,0 еВ. Поверхню досліджуваних зразків очищали бомбардуванням  $\text{Ar}^+$ -іонами (1,7 кВ, 30  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 10 хв) з подальшим механічним чищенням за допомогою алмазного скребка.

Ультрам'які рентгенівські емісійні  $\text{SK}\alpha$ - та  $\text{NK}\alpha$ -смуги ( $\text{K} \rightarrow \text{L}_{\text{II,III}}$ -перехід), які відображають енергетичний розподіл, відповідно,  $\text{C}2p$ - і  $\text{N}2p$ -станів, у досліджуваних ромбоєдричних та кубічних карбонітридах танталу одержані на рентгенівському спектрометрі-монохроматорі РСМ-500, що був обладнаний дифракційною ґраткою (600 штрихів/мм, радіус кривизни — 6026 мм) та вторинним електронним помножувачем ВЕУ-6 з  $\text{CsI}$ -фотокатодом. Вищевказані спектри були отримані з апаратурною роздільною здатністю  $\sim 0,3$  еВ. Спектри збуджували за допомогою рентгенівської трубки, режим роботи якої вибирали таким: прискорююча напруга —  $U_a = 5$  кВ, анодний струм —  $I_a = 5$  мА. Спектри одержували від зразків, які втирали в охолоджуваний проточною водою мідний анод, при залишковому тиску в камері спектрометра  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  Па. Відкачування камери спектрометра здійснювали за допомогою магніторозрядних насосів НОРД-250 з попереднім чищенням поверхні зразків іонами  $\text{Ar}^+$  (2,1 кВ, 50  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 10 хв). Флуоресцентна рентгенівська емісійна  $\text{TaL}\beta_5$ -смуга ( $\text{L}_{\text{III}} \rightarrow \text{O}_{\text{IV,V}}$ -перехід), що відображає енергетичний розподіл переважно  $\text{Ta}5d$ -станів, в досліджуваних карбонітридах танталу отримана за допомогою рентгенівського спектрографа ДРС-2 М. Спектри збуджували за допомогою рентгенівської трубки БХВ-7 з золотим анодом (режим роботи:  $U_a = 45$  кВ та  $I_a = 75$  мА).  $\text{TaL}\beta_5$ -смугу досліджували з апаратурною роздільною здатністю  $\Delta E_{\text{min}} \approx 0,4$  еВ в другому порядку відбиття від (0001)-площини кристала кварцу, що був підготовлений за методом Йоганна.

Методика синтезу досліджуваних ромбоєдричних  $\zeta$ - $\text{Ta}_4\text{C}_3$  і  $\zeta$ - $\text{TaC}_{0,59}\text{N}_{0,15}$  сполук та кубічних  $\text{TaC}_x\text{N}_{0,75-x}$  карбонітридів детально викладена в роботах [7, 8]. Зауважимо, що всі сполуки, за винятком ромбоєдричного карбонітриду  $\zeta$ - $\text{TaC}_{0,59}\text{N}_{0,15}$ , були однофазними матеріалами. Сполука  $\zeta$ - $\text{TaC}_{0,59}\text{N}_{0,15}$ , згідно з результатами рентгеноструктурних до-

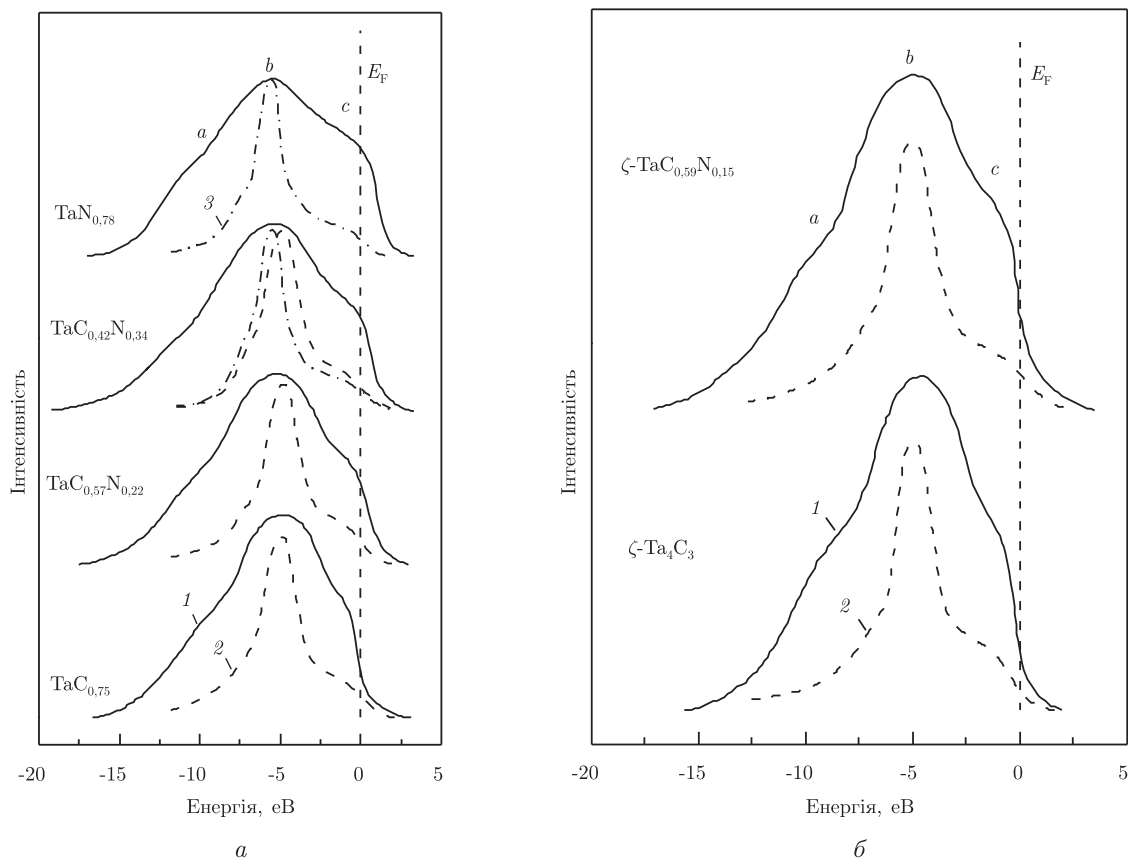


Рис. 1. Суміщення в єдиній енергетичній шкалі рентгенівських емісійних  $TaL\beta_5$ - (1),  $SK\alpha$ - (2) і  $NK\alpha$ - (3) смуг у кубічних  $TaC_xN_{0,75-x}$  (а) та ромбоєдричних  $\zeta$ - $Ta_4C_3$  –  $\zeta$ - $TaC_{0,59}N_{0,15}$  (б) сполуках (нульове значення енергії відповідає положенню  $E_F$  енергоаналізатора електронного спектрометра ЕС-2401)

сліджень [7], містила приблизно 90% (мас.) ромбоєдричної  $R\bar{3}m$ -фази,  $\sim 5$ –7% (мас.) гексагонального  $Ta_2C$  півкарбиду, та невеликі домішки ( $\sim 3$ –4% (мас.)) фази на основі металічного танталу. В усіх досліджуваних зразках, як свідчать дані хімічного аналізу [6–8], не зафіксовано наявності нерозчиненого вуглецю, а вміст кисню не перевищував 0,2% (мас.).

**Обговорення результатів роботи.** На рис. 1, а наведено результати суміщення в єдиній енергетичній шкалі рентгенівських спектрів емісії в кубічних карбонітридах  $TaC_xN_{0,75-x}$ , а на рис. 1, б — в ромбоєдричних сполуках  $\zeta$ - $Ta_4C_3$  і  $\zeta$ - $TaC_{0,59}N_{0,15}$ . Інтенсивність  $NK\alpha$ -смуг в кубічній  $TaC_{0,57}N_{0,22}$  і ромбоєдричній  $\zeta$ - $TaC_{0,59}N_{0,15}$  сполуках виявилася надто низькою, щоб можна було вести мову про особливості її тонкої структури у вищевказаних карбонітридах. Як видно з рис. 1, в карбідах  $\zeta$ - $Ta_4C_3$  і  $TaC_{0,75}$  енергетичні положення головних максимумів “b” рентгенівських емісійних  $TaL\beta_5$ - і  $SK\alpha$ -смуг збігаються в межах точності експерименту. При заміщенні частини атомів вуглецю атомами азоту у вищевказаних карбідах максимуми  $TaL\beta_5$ -смуг зсуваються в бік, протилежний положенню  $E_F$  (рис. 2). Причому, як видно з рис. 2, в єдиній енергетичній шкалі максимуми  $TaL\beta_5$ - і  $NK\alpha$ -смуг емісії в нестехіометричному мононітриді танталу  $TaN_{0,78}$  (згідно з даними хімічного аналізу, нітрид  $TaN_{0,78}$  містив незначні домішки вуглецю; аналітична формула вказаної сполуки —  $TaC_{0,05}N_{0,78}$  [8]) теж в межах точності експерименту збігаються за енергією. Наведені факти

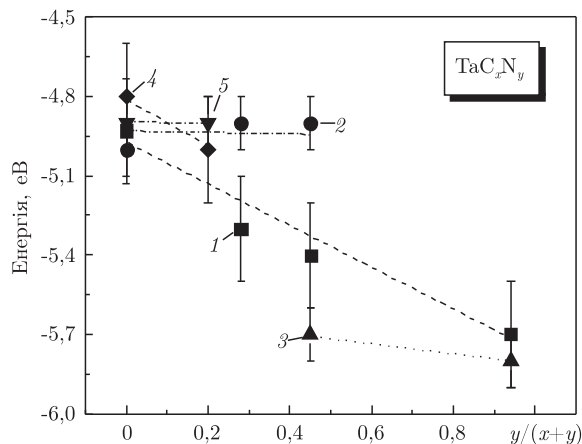


Рис. 2. Енергетичне положення головних максимумів рентгенівських емісійних  $TaL\beta_5$ - (1),  $SK\alpha$ - (2) і  $NK\alpha$ - (3) смуг у кубічних  $TaC_xN_{0,75-x}$  і  $TaL\beta_5$ - (4) і  $SK\alpha$ - (5) смуг у ромбоєдричних  $\zeta$ - $Ta_4C_3$  —  $\zeta$ - $TaC_{0,59}N_{0,15}$  сполуках залежно від співвідношення атомів вуглецю і азоту в досліджуваних карбонітридах (нульове значення енергії відповідає положенню  $E_F$  енергоаналізатора електронного спектрометра ЕС-2401)

свідчать про наявність сильної гібридизації  $Ta5d$ - і  $X2p$ -електронних станів ( $X = C, N$ ) в досліджуваних кубічних та ромбоєдричних карбонітридах танталу. Гібридизація електронних станів  $Md-C(N)2p$ -типу зумовлює, головним чином, ковалентну складову хімічного зв'язку в карбідах і нітридах ПМ [10–14].

При заміщенні атомів вуглецю азотом в ромбоєдричній  $\zeta$ - $Ta_4C_3$ - $\zeta$  —  $TaC_{0,59}N_{0,15}$  та кубічній  $TaC_xN_{0,75-x}$  системах енергетичні положення максимумів “b”  $SK\alpha$ - і  $NK\alpha$ -смуг не змінюються відносно  $E_F$  в межах точності експерименту (див. рис. 2). При цьому будь-яких суттєвих змін форми вказаних смуг, як видно з рис. 1, також не спостерігається. Розкладання  $d$ -станів металу на внески від атомних станів типу точкових симетрій свідчить про те, що в зону гібридизації основний внесок дають стани  $e_g$ -типу ( $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ ), а в зону металічного типу —  $t_{2g}$ -стани ( $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$ ) [1]. Це дозволяє стверджувати, що основною взаємодією, за рахунок якої виникає хімічний зв'язок в карбідах і нітридах ПМ, є  $\sigma$ -гібридизація між  $X2p$ - і  $Md$ -орбіталями. Наведені на рис. 1  $TaL\beta_5$ -смуги емісії були нормовані на однакову інтегральну інтенсивність відповідної внутрішньої  $TaL\beta_9$ -лінії, на яку практично не впливає хімічний зв'язок. Як видно з рис. 3, в послідовностях  $TaC_{0,75} \rightarrow TaN_{0,78}$  і  $\zeta$ - $Ta_4C_3 \rightarrow \zeta$ - $TaC_{0,59}N_{0,15}$  пікові інтенсивності  $TaL\beta_5$ -смуг дещо зменшуються. Головний максимум смуги емісії, яка відображає в карбідах і нітридах ПМ зі структурою типу  $NaCl$  енергетичний розподіл валентних електронних  $Md$ -станів, утворюється переважно за рахунок внесків станів  $e_g$ -симетрії, що зумовлює в сполуках з октаєдричною координацією атомів формування станів  $\sigma$ -типу [1]. Тому зниження пікової інтенсивності  $TaL\beta_5$ -смуги в послідовності  $TaC_{0,75} \rightarrow TaN_{0,78}$  свідчить про послаблення внесків станів  $\sigma$ -типу в хімічний зв'язок при заміщенні атомів вуглецю більш електронегативними атомами азоту. Оскільки  $p$ - $d$ -гібридизація, що характерна для кубічних карбідів і нітридів ПМ, як вже було зазначено вище, зумовлює в основному ковалентну складову хімічного зв'язку цих сполук [1], то зниження інтенсивності  $TaL\beta_5$ -смуги в ряду  $TaC_{0,75} \rightarrow TaN_{0,78}$  свідчить про зменшення внеску ковалентної складової у вищевказаній послідовності сполук. Це ж, зважаючи на результати нормування  $TaL\beta_5$ -смуги (див. рис. 3), характерно і для послідовності  $\zeta$ - $Ta_4C_3 \rightarrow \zeta$ - $TaC_{0,59}N_{0,15}$ .

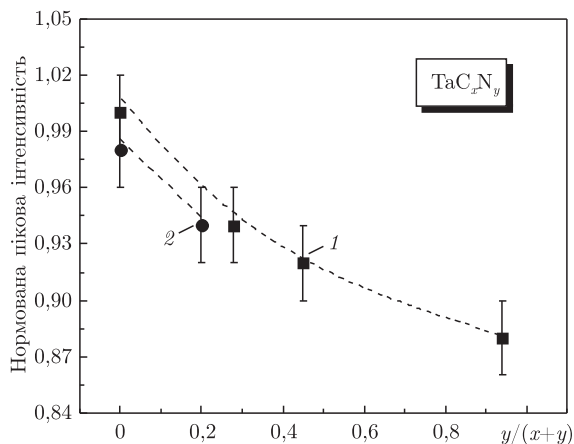


Рис. 3. Залежність пікової інтенсивності  $\text{TaL}\beta_5$ -смуги емісії, нормованої на однакову інтегральну інтенсивність внутрішньої  $\text{TaL}\beta_9$ -лінії, від співвідношення атомів вуглецю і азоту в кубічних  $\text{TaC}_x\text{N}_{0,75-x}$  (1) та ромбоєдричних  $\zeta\text{-Ta}_4\text{C}_3 - \zeta\text{-TaC}_{0,59}\text{N}_{0,15}$  (2) сполуках (для зручності пікова інтенсивність  $\text{TaL}\beta_5$ -смуги в карбіді  $\text{TaC}_{0,75}$  нормована на 1,00)

Заміщення атомів вуглецю атомами азоту супроводжується зростанням концентрації валентних електронів в ряду  $\text{TaC}_{0,75} \rightarrow \text{TaN}_{0,78}$ . Додаткові валентні електрони, які привносяться атомами азоту в систему  $\text{TaC}_x\text{N}_y$ , повинні заповнювати високоенергетичні молекулярні орбіталі  $t_{2g}$ -типу [9], що забезпечують формування в карбонітридах танталу металічної складової хімічного зв'язку. Як результат, відносний вклад  $\text{M}-\text{M}$ -взаємодії в сполуках  $\text{TaC}_x\text{N}_{0,75-x}$ , близьких за складом до мононітриду танталу, повинен бути значно вищим, ніж у карбонітридах, склад яких близький до монокарбиду танталу. За аналогією зі стехіометричними карбонітридами танталу [9], слід очікувати, що зміна внесків станів  $\sigma$ - і  $\pi$ -типу в хімічний зв'язок нестехіометричних карбонітридів  $\text{TaC}_x\text{N}_{0,75-x}$  у послідовності  $\text{TaC}_{0,75} \rightarrow \text{TaN}_{0,78}$  теж повинна відбуватись протилежним чином.

Як видно з рис. 1, це дійсно спостерігається для досліджених нестехіометричних карбонітридів  $\text{TaC}_x\text{N}_{0,75-x}$ . Перерозподіл станів  $\sigma$ - і  $\pi$ -типу в послідовності  $\text{TaC}_{0,75} \rightarrow \text{TaN}_{0,78}$  знаходить своє відображення в одночасному зменшенні інтенсивності  $\text{TaL}\beta_5$ -смуги емісії в енергетичній області, що відповідає положенню головного максимуму "b" смуги, та зростанні заселеності прифермієвської підсмуги "c". Як видно з рис. 1, в послідовності  $\text{TaC}_{0,75} \rightarrow \text{TaN}_{0,78}$  відносна інтенсивність особливості "c"  $\text{TaL}\beta_5$ -смуги монотонно зростає. Порівняння відносних інтенсивностей прифермієвських особливостей "c"  $\text{TaL}\beta_5$ -смуг в досліджуваних нестехіометричних кубічних  $\text{TaC}_x\text{N}_{0,75-x}$  та ромбоєдричних  $\zeta\text{-Ta}_4\text{C}_3 - \zeta\text{-TaC}_{0,59}\text{N}_{0,15}$  карбонітридах свідчить про те, що у вказаних сполуках вона значно більша, ніж у стехіометричній системі  $\text{TaC}_x\text{N}_{1-x}$  [9] для карбонітридів з близьким співвідношенням атомів вуглецю і азоту в них. Це пояснюється тим, що наявність металоїдних вакансій в кубічних  $\text{TaC}_x\text{N}_{0,75-x}$  та ромбоєдричних  $\zeta\text{-Ta}_4\text{C}_3 - \zeta\text{-TaC}_{0,59}\text{N}_{0,15}$  системах призводить до того, що частина  $\text{Ta}5d$ -електронних станів, яка в стехіометричних карбонітридах  $\text{TaC}_x\text{N}_{1-x}$  забезпечувала формування ковалентної складової  $\text{Ta}-\text{X}$ -зв'язків за рахунок  $\text{Ta}5d-\text{C}(\text{N})2p$ -гібридизації, при утворенні металоїдних вакансій буде заповнювати високоенергетичні  $\text{Ta}5dt_{2g}$ -орбіталі і забезпечувати формування  $\text{M}-\text{M}$ -зв'язків. Зростання заселення електронами високоенергетичних  $t_{2g}$ -орбіталей металевих атомів у послідовностях  $\text{TaC}_{0,75} \rightarrow \text{TaN}_{0,78}$  та  $\zeta\text{-Ta}_4\text{C}_3 \rightarrow \zeta\text{-TaC}_{0,59}\text{N}_{0,15}$ , як видно з рис. 1, призводить до значного

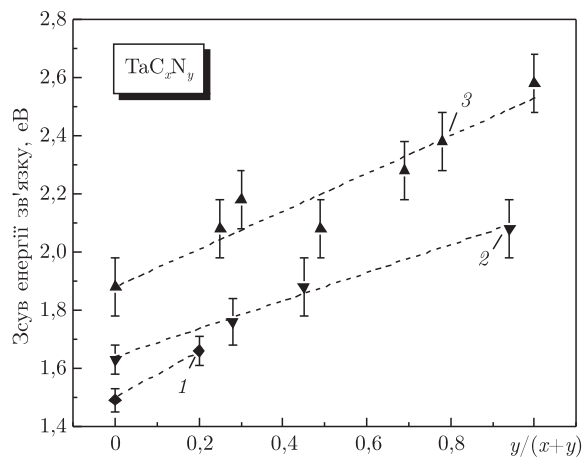


Рис. 4. Залежність енергетичних зсувів РФ-спектрів внутрішніх  $Ta4f_{7/2}$ -електронів (відносно аналогічного спектра чистого металічного танталу) від співвідношення атомів вуглецю і азоту в ромбоєдричних  $\zeta$ - $Ta_4C_3 - \zeta$ - $TaC_{0.59}N_{0.15}$  (1) та кубічних  $TaC_xN_{0.75-x}$  (2) сполуках (для порівняння наведено також результати аналогічних досліджень стехіометричної кубічної системи  $TaC_xN_{1-x}$  (3), що виконані в роботі [9])

збільшення ширини  $TaL\beta_5$ -смуги на половині її висоти. Варто відзначити, що відносні інтенсивності прифермієвських особливостей “с”  $SK\alpha$ - і  $NK\alpha$ -смуг емісії для всіх досліджуваних кубічних та ромбоєдричних карбонітридів танталу залишаються незмінними (див. рис. 1).

Перерозподіл окремих атомних станів при формуванні фаз втілення та твердих розчинів на основі ПМ призводить до часткового перенесення заряду між атомами металу та неметалу, що зумовлює виникнення іонної складової хімічного зв'язку. Інтегральні інтенсивності  $TaL\beta_5$ -смуг емісії у всіх досліджуваних сполуках  $TaC_xN_y$  на 9–20% ( $\pm 6\%$ ) менші порівняно з такою у  $Ta_{мет}$ . Цей факт, а також те, що в нестехіометричних карбонітридах танталу енергія зв'язку ( $E_{зв}$ )  $Ta4f_{7/2}$ -електронів на  $(1,7-2,1) \pm 0,1$  еВ більша (рис. 4) порівняно з аналогічною величиною в  $Ta_{мет}$  ( $E_{зв}(Ta4f_{7/2}) = 21,62$  еВ [6]) вказують на наявність перенесення заряду в усіх досліджуваних кубічних та ромбоєдричних карбонітридах танталу в напрямку  $Ta \rightarrow X$  ( $X = C, N$ ). Залежність значення  $E_{зв}$   $Ta4f_{7/2}$ -електронів у кубічних системах  $TaC_xN_{1-x}$  [9] і  $TaC_xN_{0.75-x}$  можна апроксимувати лінійними функціями (див. рис. 4). Зростання значень енергії зв'язку в послідовностях  $TaC_{0.75} \rightarrow TaN_{0.78}$  і  $\zeta$ - $Ta_4C_3 \rightarrow \zeta$ - $TaC_{0.59}N_{0.15}$  свідчить про те, що у вищевказаних послідовностях сполук збільшується величина локалізованого на атомах танталу позитивного ефективного заряду. Отже, в послідовностях  $TaC_{0.75} \rightarrow TaN_{0.78}$  та  $\zeta$ - $Ta_4C_3 \rightarrow \zeta$ - $TaC_{0.59}N_{0.15}$  внесок іонної складової хімічного зв'язку зростає. Із рис. 4 видно, що наявність металоїдних вакансій у системах  $TaC_xN_{0.75-x}$  і  $\zeta$ - $Ta_4C_3 - \zeta$ - $TaC_{0.59}N_{0.15}$  зменшує величину ефективного позитивного заряду, локалізованого на атомах танталу, порівняно із стехіометричною системою  $TaC_xN_{1-x}$ . Відзначимо, що величина позитивного ефективного заряду атомів металу в ромбоєдричній системі  $\zeta$ - $Ta_4C_3 - \zeta$ - $TaC_{0.59}N_{0.15}$  дещо більша порівняно з кубічними карбонітридами  $TaC_xN_{0.75-x}$  для сполук з близьким співвідношенням атомів неметалу та металу. Зміну зарядового стану атомів C і N при переході від  $TaC_{0.75}$  до  $TaN_{0.78}$  та атомів вуглецю в послідовності  $\zeta$ - $Ta_4C_3 \rightarrow \zeta$ - $TaC_{0.59}N_{0.15}$  важко оцінити, оскільки  $N1s$ -спектр накладається на спектр  $Ta4f_{3/2}$ -електронів, а на спектр  $C1s$ -електронів в діапазоні  $E_{зв} \sim 283$  еВ накладається  $C1s$ -лінія від вуглеводневих домішок з  $E_{зв} \sim 285$  еВ (детальніше про це див. [9]). У всіх досліджуваних сполуках значення  $E_{зв}$   $N1s$ -електронів знаходиться в межах (297,5–

297,7)  $\pm$  0,2 eВ, а  $E_{\text{зв}}$  С1s-електронів — (283,0–283,1)  $\pm$  0,1 eВ і будь-якої тенденції до її зміни в послідовностях  $\text{TaC}_{0,75} \rightarrow \text{TaN}_{0,78}$  та  $\zeta\text{-Ta}_4\text{C}_3 \rightarrow \zeta\text{-TaC}_{0,59}\text{N}_{0,15}$  нам встановити не вдалося.

Таким чином, в ромбоєдричних сполуках  $\zeta\text{-Ta}_4\text{C}_3$  і  $\zeta\text{-TaC}_{0,59}\text{N}_{0,15}$  та кубічній (структура типу NaCl) системі  $\text{TaC}_x\text{N}_{0,75-x}$  перенесення заряду здійснюється в напрямку від атомів танталу до атомів неметалу. Заміщення атомів вуглецю азотом у вищевказаних ромбоєдричних і кубічних карбонітридах танталу призводить до зростання півширини смуги емісії, яка відображає енергетичний розподіл переважно Ta5d-електронних станів, та до збільшення відносної інтенсивності її прифермієвської підсмуги, утвореної за рахунок тих станів, що беруть участь в формуванні Ta–Ta-зв'язків. При цьому форма спектрів емісії, які відображають енергетичний розподіл С2р- і N2р-станів, суттєво не змінюється. При заміщенні атомів вуглецю атомами азоту в досліджуваних нестехіометричних кубічних та ромбоєдричних карбонітридах танталу дещо збільшуються внески металеві та іонної складових хімічного зв'язку, а внесок ковалентної складової, навпаки, зменшується. Для ромбоєдричних сполук  $\zeta\text{-Ta}_4\text{C}_3$  і  $\zeta\text{-TaC}_{0,59}\text{N}_{0,15}$  та кубічних  $\text{TaC}_x\text{N}_{0,75-x}$  карбонітридів характерна наявність сильної Ta5d–C(N)2р-гібридизації.

1. Neckel A. Recent investigations of the electronic structure of the fourth and fifth group transition metal monocarbides, mononitrides, and monoxides // Int. J. Quantum Chem. – 1983. – **23**. – P. 1317–1353.
2. Чуэско Р. К., Браиловский С. Г., Колягин В. А., Гавриш А. А. Об образовании субкарбидных и субнитридных соединений в плотноупакованных карбидных и нитридных системах переходных металлов // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1983. – № 7. – С. 116–122.
3. Yvon K., Parthé E. On the crystal chemistry of the close packed transition metal carbides. I. The crystal structure of the  $\zeta$ -V, Nb and Ta carbides // Acta Cryst. B. – 1970. – **26**, No 2. – P. 149–153.
4. Rowcliffe D. J., Thomas G. Structure of non-stoichiometric TaC // Materials Sci. Eng. – 1975. – **18**, No 2. – P. 231–238.
5. Колягин В. А., Браиловский С. Г., Чуэско Р. К. О механизме образования сверхструктур типа  $(h_m c_n)_p$  в фазах внедрения // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – **26**, № 9. – С. 1871–1876.
6. Khyzhun O. Yu., Zhurakovskiy E. A., Sinelnichenko A. K., Kolyagin V. A. Electronic structure of tantalum subcarbides studied by XPS, XES, and XAS methods // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 1996. – **82**. – P. 179–192.
7. Khyzhun O. Yu., Kolyagin V. A. X-Ray photoelectron and emission spectra of cubic and rhombohedral tantalum carbonitrides // J. Alloys Comp. – 2004. – **363**. – P. 32–39.
8. Zaulychny Ya. V., Sinelnichenko A. K., Garmash A. Yu., Khyzhun O. Yu. X-Ray emission spectra of cubic  $\text{TaC}_x\text{N}_{\sim 0,75-x}$  carbonitrides // Phys. Chem. Solid State. – 2005. – **6**, No 4. – P. 529–534.
9. Хиэун О. Ю., Завуличный Я. В., Жураковский Е. А., Шупило В. Б. Особенности электронной структуры кубических карбонитридов тантала // Металлофиз. новейшие технол. – 1996. – **18**, № 4. – С. 68–80.
10. Klein B. M., Papaconstantopoulos D. A., Boyer L. L. Linear-combination-of-atomic-orbitals-coherent-potential-approximation studies of carbon vacancies in the substoichiometric refractory monocarbides NbC<sub>x</sub>, TaC<sub>x</sub>, and HfC<sub>x</sub> // Phys. Rev. B. – 1980. – **22**, No 4. – P. 1946–1966.
11. Weinberger P., Mallett C. P., Podloucky R., Neckel A. The electronic structure of HfN, TaN and UN // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1980. – **13**, No 2. – P. 173–187.
12. Schadler G. H., Boring A. M., Weinberger P., Gonis A. Electronic structure of stoichiometric and off-stoichiometric TaC<sub>x</sub> // Phys. Rev. B. – 1988. – **38**, No 14. – P. 9538–9544.
13. Stampfl C., Freeman A. J. Metallic to insulating nature of TaN<sub>x</sub>: Role of Ta and N vacancies // Ibid. – 2003. – **67**. – P. 064108(1–7).
14. Sahnoun M., Daul C., Parlebas J. C. et al. Electronic structure and optical properties of TaC from the first principles calculation // Eur. Phys. J. B. – 2005. – **44**. – P. 281–286.