

Упорядочение в карбидной фазе ζ -Ta₄C_{3-x}

А. И. Гусев¹⁾, В. Н. Липатников

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 11 июля 2005 г.

Методами нейтронографии, рентгеновской дифракции и металлографии исследована структура нестехиометрического тригонального (ромбоэдрического) карбида ζ -Ta₄C_{3-x}, образующегося в системе тантал – углерод. Экспериментально установлено упорядоченное распределение атомов углерода С и структурных вакансий в карбиде ζ -Ta₄C_{3-x} и рассчитана функция распределения атомов С на тех позициях неметаллической подрешетки, где происходит упорядочение. Определены параметры элементарной ячейки тригонального (пр. гр. $R\bar{3}m$) карбида ζ -Ta₄C_{3-x} (TaC_{0.67}), равные $a_H = 0.3123$ и $c_H = 3.0053$ нм. Показано, что металлическая плотноупакованная подрешетка карбида ζ -Ta₄C_{3-x} построена из чередующихся блоков, в которых атомы металла размещены как в ГЦК и ГПУ подрешетках кубического и гексагонального карбидов TaC_y и Ta₂C.

PACS: 61.12.Gz, 61.50.Ks, 61.66.Fn, 61.72.Dd, 64.70.Kb, 81.30.-t

Особенностью кубических MC_y (MC_y□_{1-y}, $0.65-0.70 \leq y \leq 0.88-1.00$), гексагональных M₂C_{y'} (MC_{y'/2}□_{0.5-y'/2}, $0.70 < y' \leq 1.00$) и тригональных (ромбоэдрических) ζ -M₄C_{3-x} (M₄C_{3-x}□_{1+x} или MC_{(3-x)/4}□_{(1+x)/4}, $0.20 < x < 0.56$) карбидов, образующихся в двойных системах М–С (М = V, Nb, Ta) переходных металлов V группы с углеродом, является высокая нестехиометрия неметаллической подрешетки. Содержание структурных вакансий □ в углеродной подрешетке отмеченных карбидов может достигать десятков ат.%, поэтому они входят в группу сильно нестехиометрических соединений [1, 2]. Высокая концентрация вакансий в сильно нестехиометрических карбидах с базисными кубической, гексагональной и тригональной решетками является предпосылкой атомно-вакансионного упорядочения этих соединений. Упорядочение кубических, MC_y, и гексагональных, M₂C_{y'}, карбидов изучено достаточно подробно [1–3] как экспериментально, так и теоретически. Что касается тригональных карбидов, известных в литературе как фазы ζ -M₄C_{3-x}, то об их упорядочении существуют только предположения. Для заполнения этого пробела в работе методом нейтронографии изучена структура тригонального (ромбоэдрического) карбида тантала ζ -Ta₄C_{3-x}.

В литературе фаза ζ -Ta₄C_{3-x} несколько мифологизирована. Ее достаточно трудно синтезировать и потому сведений о ней немного. Фаза ζ в системе Та–С была обнаружена в двух- и трехфазных образцах в области составов между гексагональным, TaC_{0.52}, и кубическим, TaC_{0.73}, карбидами [4]. Образцы бы-

ли получены твердофазным спеканием порошков Та и С при 2070–2370 К. Максимальное количество ζ -фазы содержалось в карбидах TaC_{0.59-0.64}. Нагрев карбида TaC_{0.64} при 2070 К в течение 26 ч привел к росту относительного содержания ζ -фазы, хотя образец остался трехфазным; нагрев при большей температуре приводил к уменьшению ее количества и сопровождался размытием отражений ζ -фазы на рентгенограмме. Рентгеновское исследование карбидных ζ -фаз ванадия, ниобия и тантала [5] показало, что они имеют тригональную (пр. гр. $R\bar{3}m$) симметрию, а их состав с учетом структуры можно представить как M₄C_{3-x}. По данным электронной дифракции [6], фаза ζ -Ta₄C_{3-x} принадлежит к структурному типу Sn₂P₃ (пр. гр. $R\bar{3}m$) и по составу близка к TaC_{0.67}. Реализация такого состава обеспечивается за счет большой концентрации углеродных вакансий относительно стехиометрического состава Ta₄C₃ – величина x в ζ -Ta₄C_{3-x} может достигать 0.5. В [7] на основе электронной микроскопии карбидов TaC_{0.70-0.80} высказано предположение, что образование ζ -фазы из нестехиометрического кубического карбида TaC_y есть результат удаления каждой 4-й углеродной плоскости (111)_{B1} и соответствующего сдвига металлических атомных плоскостей (111)_{B1}. Удаление углеродной плоскости (111)_{B1} происходит благодаря стоку в нее структурных вакансий, а сдвиг соседней металлической плоскости (111)_{B1} обеспечивается за счет схода дислокаций. По некоторым данным [8–10] ζ -фаза карбида тантала термодинамически стабильна только при $T > 1400$ К и исчезает в результате нагрева при 1200–1300 К; авторы [8, 11] утверждают, что измельчение массивного (bulk) об-

¹⁾e-mail: gusev@ihim.uran.ru

разца с ζ -фазой также приводит к ее исчезновению. Но выводы [8–10] об ограниченном интервале термической стабильности ζ -Ta₄C_{3-x} противоречат данным [12, 13], согласно которым эта фаза стабильна при отжиге в вакууме или в Ar в широком интервале температур 300–3170 К. Сообщаемые в литературе интенсивности дифракционных отражений ζ -фазы сильно различаются и потому ее структура до сих пор точно не определена. Авторы [8] считают карбид ζ -Ta₄C_{3-x} упорядоченной фазой нестехиометрического кубического (со структурой B1) карбида тантала TaC_y. Однако тригональный карбид ζ -Ta₄C_{3-x} и неупорядоченный кубический карбид TaC_y имеют разные по симметрии металлические подрешетки, тогда как в нестехиометрических соединениях при переходах беспорядок–порядок симметрия металлической подрешетки упорядоченной фазы должна быть такой же, как в неупорядоченной базисной фазе.

Большая (от 25 до 33–35 ат.%) концентрация структурных вакансий в углеродной подрешетке фазы ζ -Ta₄C_{3-x}□_{1+x} есть предпосылка возможного атомно-вакансионного упорядочения. Но экспериментальных доказательств неупорядоченного (статистического) или упорядоченного распределения атомов углерода и вакансий нет. Карбидные фазы ζ -M₄C_{3-x} (M = V, Nb, Ta) имеют тригональную (пр. гр. *R3m*) структуру, в которой 12 атомов металла дважды занимают позиции 6(c), а узлы неметаллической подрешетки находятся в позициях 3(a), 3(b) и 6(c) с координатами (000), (001/2) и (00 ~ 5/12), соответственно (здесь и далее координаты атомов и параметры элементарной ячейки даются в гексагональных осях). В фазе ζ -Ta₄C_{3-x}□_{1+x} даже при $x = 0$ четверть всех позиций неметаллической подрешетки вакантна. Известно, что атомы углерода полностью занимают позиции 6(c), поэтому оставшиеся атомы С и структурные вакансии размещаются на позициях 3(a) и 3(b) статистически или упорядоченно. При статистическом распределении атомы С с одинаковой вероятностью $(1-x)/2$ занимают позиции 3(a) и 3(b) неметаллической подрешетки. Упорядоченное распределение возможно в двух вариантах. В первом варианте атомы углерода с вероятностью $(1-x)$ занимают позиции 3(a), а позиции 3(b) вакантны; во втором варианте атомы С с вероятностью $(1-x)$ находятся в позициях 3(b), а вакансии – в позициях 3(a). Поскольку при таком упорядочении новые кристаллографические позиции не появляются, то симметрия решетки сохраняется, и в дифракционном спектре будет наблюдаться только перераспределение интенсивности

отражений, дополнительные отражения не будут возникать. Амплитуда рассеяния рентгеновского излучения атомами С значительно меньше, чем атомами Та. Поэтому в рентгеновском дифракционном эксперименте для фазы ζ -Ta₄C_{3-x} относительное изменение интенсивности отражений вследствие перераспределения атомов С очень мало; если же образец содержит примесные карбидные фазы и к тому же текстурирован (и то, и другое характерно для образцов с ζ -фазой), то выявить неупорядоченное или упорядоченное распределение атомов углерода и структурных вакансий рентгеновским методом практически нельзя. Экспериментально задачу о размещении атомов С и вакансий □ в ζ -Ta₄C_{3-x} можно решить с помощью дифракции нейтронов, но для изучения ζ -Ta₄C_{3-x} этот метод до сих пор не применяли. В настоящей работе распределение атомов С и вакансий □ в решетке ζ -Ta₄C_{3-x} определено экспериментально; для этого использована структурная нейтронография в комплексе с высокоточной рентгеновской дифракцией и металлографией.

Образцы карбида тантала TaC_{0.68}–TaC_{0.78} синтезировали твердофазным спеканием порошковых смесей в вакууме 0.0013 Па по трем разным температурным режимам: 1) спекание TaC_{0.975} и Та в течение 6 ч при 2270 К с промежуточным перетирианием продуктов после 3 ч спекания; 2) спекание TaC_{0.75} и С в течение 6 ч при температуре 2200–2400 К с промежуточным перетирианием после 3 ч спекания; 3) спекание TaC_{0.75} и С в течение 20 ч при 2200–2400 К с промежуточным перетирианием после 10 ч спекания. Состав образцов определяли химическим методом; состав поверхности спеченных образцов дополнительно контролировали с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии (EDX-методом). Образец TaC_{0.685}, синтезированный по первому режиму, содержал большое количество ζ -Ta₄C_{3-x}. В образцах, полученных по режимам 2) и 3), непосредственно после синтеза не было ζ -фазы, поэтому их дополнительно отжигали. Образцы, синтезированные по режиму 2), отжигали при 1470 К в течение 100 ч, затем отжиг вели с понижением температуры до 570 К со скоростью 0.25 К мин⁻¹. Отжиг образцов, синтезированных по режиму 3), проводили в течение 35 ч при 1570 К, затем в течение 120 ч температуру отжига снижали до 1170 К, дальнейшее снижение температуры до 570 К проводили со скоростью 0.25 К мин⁻¹. На рентгенограммах отожженных массивных (bulk) образцов с составами TaC_{0.70} и TaC_{0.72} появились интенсивные отражения фазы ζ -Ta₄C_{3-x}. В литературе [8, 11] сообщалось об исчезновении ζ -фазы после измельчения массивных образцов, но в данной работе

такой эффект не обнаружен: на рентгенограммах порошков, полученных размолом массивных (bulk) образцов $TaC_{0.685}$, $TaC_{0.70}$ и $TaC_{0.72}$, отражения ζ -фазы не исчезли.

Рентгеновскую дифракцию измеряли методом Брега–Брентано в $CuK\alpha_{1,2}$ излучении в интервале углов $2\theta = 5–120^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и модифицированным методом Гинье в $CuK\alpha_1$ излучении на автодифрактометре STADI-P с трансмиссионной геометрией. Дифракцию нейтронов ($\lambda = 0.1532$ нм) измеряли в интервале углов $2\theta = 10–125^\circ$ в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.1^\circ$ с временем накопления сигнала 1.0 мин в каждой точке.

Особенностью экспериментальных рентгено- и нейтронограмм, полученных методом Брега–Брентано как с массивных (bulk), так и порошкообразных образцов, является большая интенсивность отражений (0012) и (0024), в несколько раз превышающая их теоретическую интенсивность. Многократное усиление этих отражений обусловлено осевым текстурированием образцов в направлении (001), то есть вдоль оси c фазы $\zeta-Ta_4C_{3-x}$. Действительно, исследование микроструктуры массивных образцов карбида тантала обнаружило характерные пластинчатые сильно текстурированные выделения ζ -фазы (рис.1). Заметное влияние текстуры об-

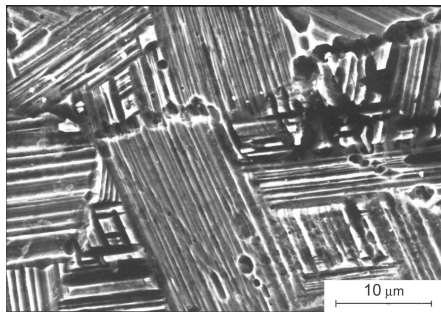


Рис.1. Микроструктура спеченного образца $TaC_{0.685}$ с пластинчатыми выделениями фазы $\zeta-Ta_4C_{3-x}$. Образец сильно текстурирован, подобная микроструктура характерна для всех образцов карбида тантала, содержащих ζ -фазу

разцов $\zeta-Ta_4C_{3-x}$ на интенсивность рентгеновских дифракционных отражений отмечено авторами [11, 13]. Именно с наличием большей или меньшей осевой текстуры связаны существенные различия относительных интенсивностей дифракционных линий ζ -фазы, измеренных в работах [4, 8, 11, 13]. Для того, чтобы исключить влияние текстуры на интенсивность отражений, были проведены специальные дифракционные эксперименты: рентгенограммы снимали в трансмиссионной геометрии модифици-

рованным методом Гинье. Съемку проводили с большим накоплением сигнала в каждой точке; благодаря прецизионным измерениям при достаточно низком фоне, отношение сигнал/шум было очень высоким и даже для отражений средней интенсивности достигало 30–40, а для наиболее сильных отражений 70–80 (при съемке тех же образцов TaC_y методом Брега–Брентано отношение сигнал/шум для средних линий не превышало 20). Использование излучения $CuK\alpha_1$ позволило исключить дублетные отражения и дополнительно повысить точность измерений. Исследование показало, что все образцы карбида тантала с ζ -фазой наряду с ней содержат кубический карбид TaC_y и малое количество гексагонального карбида Ta_2C . На рис.2 как пример показаны рентгенограммы карбида $TaC_{0.685}$ с высоким содержанием ζ -фазы. Из их анализа сле-

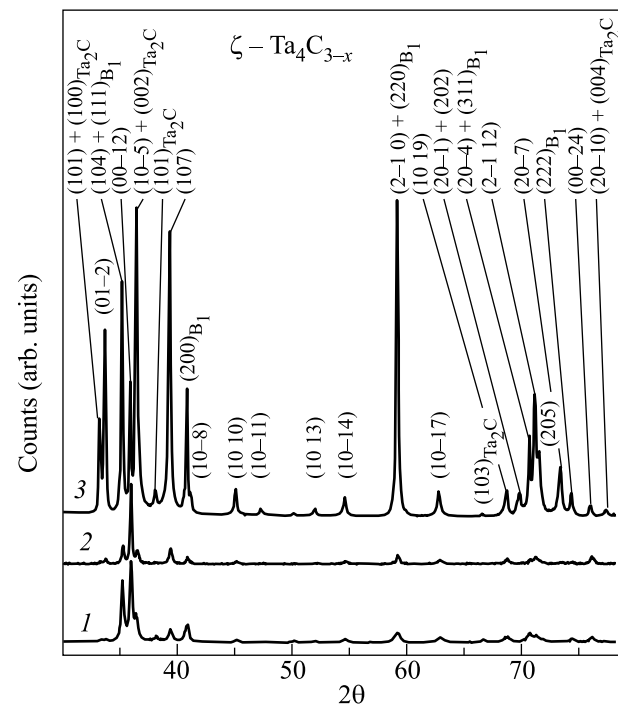


Рис.2. Рентгенограммы карбида тантала $TaC_{0.685}$, содержащего ~ 80 об.% фазы $\zeta-Ta_4C_{3-x}$: при съемке методом Брега–Брентано с поверхности (1) массивного (bulk) образца и с порошка (2) вследствие осевого текстурирования интенсивности отражений (0012) и (0024) заметно выше теоретических; 3 – съемка с порошка модифицированным методом Гинье с трансмиссионной геометрией позволила устранить влияние текстуры на интенсивность дифракционных отражений

дует, что совокупность дифракционных отражений фазы $\zeta-Ta_4C_{3-x}$, наблюдаемых на рентгено- и нейтронограммах изученных образцов, соответствует

тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) элементарной ячейке. Гексагональная элементарная ячейка ζ -фазы (рис.3) содержит три формульные единицы Ta₄C_{3-x}.

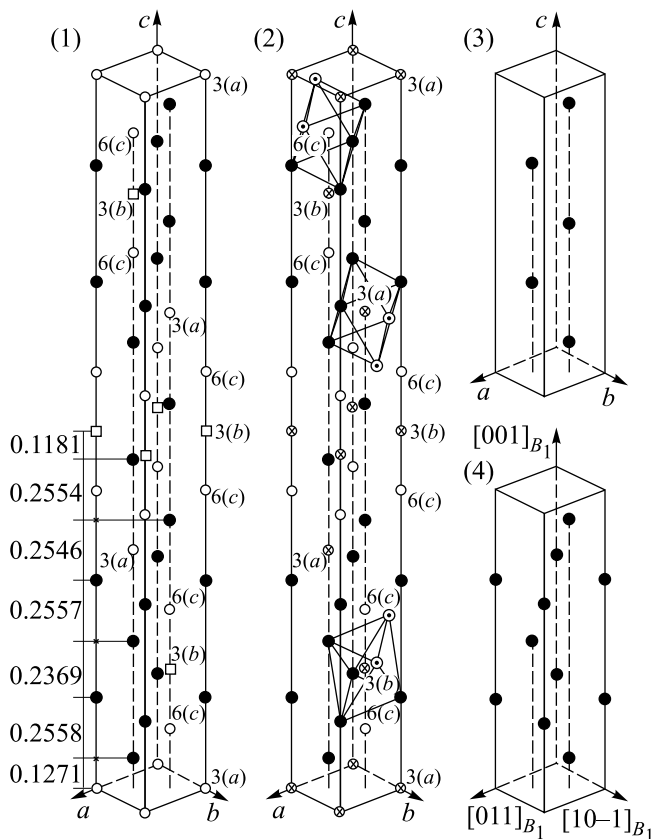


Рис.3. Размещение атомов в элементарной ячейке тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) фазы ζ -Ta₄C_{3-x} (ячейка показана в гексагональных осях, межплоскостные расстояния вдоль оси c приведены в нм): (1) упорядоченное распределение атомов углерода С на позициях 3(а) и структурных вакансий □ на позициях 3(б); (2) при неупорядоченном распределении атомы углерода и вакансии статистически с вероятностью $(1-x)/2$ занимают позиции 3(а) и 3(б) неметаллической подрешетки; (3), (4) размещения атомов Та в решетках нижнего гексагонального карбида Ta₂C и кубического (со структурой B1) карбида TaC_y, соответственно. Для фазы ζ -Ta₄C_{3-x} указаны позиции 3(а), 3(б) и 6(с) неметаллической подрешетки и их октаэдрическое окружение атомами тантала на примере неупорядоченной фазы. ● – атомы Та; ○ – атомы Та, расположенные за пределами элементарной ячейки; ○ – атомы С; □ – структурные вакансии; ⊗ – позиции 3(а) и 3(б) неметаллической подрешетки, статистически с вероятностью $(1-x)/2$ занятые атомами С

Точное определение параметров элементарных ячеек наблюдаемых фаз и фазового состава образца TaC_{0.685} проводили по рентгенограмме, полученной

методом Гинье и исключаяющей влияние текстуры на интенсивность дифракционных отражений. Параметры элементарной ячейки тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) фазы ζ -Ta₄C_{3-x} в гексагональных осях равны $a_H = 0.3123$ и $c_H = 3.0053$ нм (в тригональных осях $a_{tr} = 1.0179$ нм и $\alpha_{tr} = 17.65^\circ$). Относительное содержание в образце TaC_{0.685} кубического карбида TaC_y, гексагонального нижнего карбида Ta₂C и ζ -фазы составляет ~ 18, ~ 1 и ~ 80–81 об.%. Период кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазы равен $a_{B1} \sim 0.4418$ нм и соответствует карбиду состава ~ TaC_{0.76}; для гексагонального (пр. гр. $P6_3/mmc$) карбида Ta₂C периоды равны $a = 0.3119$ нм и $c = 0.4934$ нм. С учетом состава образца и содержания в нем кубического TaC_{0.76} и гексагонального TaC_{0.50} (Ta₂C) карбидов ζ -фаза имеет состав ~ TaC_{0.67} (TaC_{2/3}) или Ta₄C_{3-x} с $x = 1/3$.

Соотношение интенсивностей наблюдаемых рентгеновских дифракционных отражений ζ -фазы соответствует или статистическому (неупорядоченному) распределению атомов углерода на позициях 3(а) и 3(б) неметаллической подрешетки, или же упорядоченному распределению, при котором атомы углерода занимают позиции 3(а), а позиции 3(б) вакантны. Другой вариант упорядочения, когда атомы С находятся в позициях 3(б), а вакансии – в позициях 3(а), не согласуется с экспериментом. Косвенную информацию о распределении атомов С и вакансий □ дало определение координат с учетом смещений атомов.

В элементарной ячейке фазы ζ -Ta₄C_{3-x} двенадцать атомов Та дважды занимают позиции 6(с) с координатами (000.1274) и (000.291), позиции 6(с) с координатами (000.417) заняты атомами углерода, а позиции 3(а) и 3(б) с координатами (000) и (001/2) соответствуют узлам решетки, на которых атомы С могут размещаться неупорядоченно или упорядоченно (рис.3). Таким образом, атомы углерода в фазе ζ -Ta₄C_{3-x} размещаются в октаэдрических междуузлиях плотноупакованной металлической подрешетки. Атомы Та, занимающие позиции 6(с) с координатами (000.1274) в плоскостях, перпендикулярных оси c элементарной ячейки, смещены к плоскостям углеродной подрешетки, образованным узлами 3(б), и от плоскостей углеродной подрешетки, образованным узлами 3(а). Наличие таких смещений косвенно указывает на разную заселенность атомами С позиций 3(а) и 3(б), то есть на их возможное упорядочение. В неупорядоченном карбиде ζ -Ta₄C_{3-x} межплоскостные расстояния вдоль оси c должны быть одинаковы.

Как видно из рис.3, фаза ζ -Ta₄C_{3-x} имеет плотноупакованную металлическую подрешетку, однако распределение атомов металла в ней отличается от

распределений атомов металла в ГЦК и ГПУ подрешетках кубического карбида TaC_y и низшего гексагонального карбида Ta_2C . Металлическая подрешетка фазы ζ - Ta_4C_{3-x} построена из чередующихся блоков, в которых атомы металла размещены как в ГЦК и ГПУ подрешетках кубического и гексагонального карбидов TaC_y и Ta_2C , и является переходной между этими подрешетками.

Нейтроннографический спектр карбида $TaC_{0.685}$, содержащего ~ 80 об.% ζ - Ta_4C_{3-x} , показан на рис.4. При анализе нейтроннограммы использовали модель

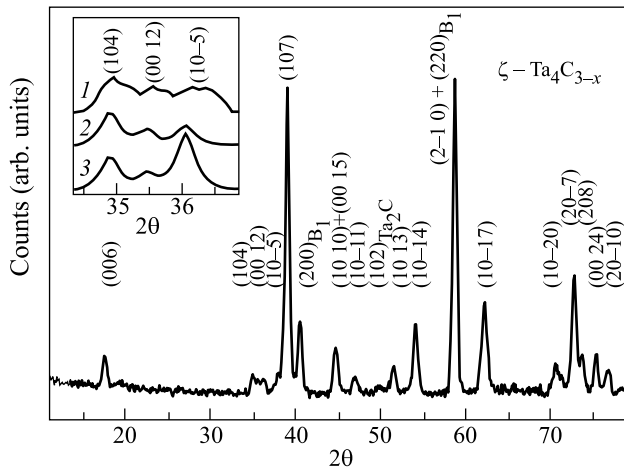


Рис.4. Нейтроннограмма ($\lambda = 0.1532$ нм) карбида тантала $TaC_{0.685}$, содержащего ~ 80 об.% ζ - Ta_4C_{3-x} ($TaC_{0.67}$). На вставке показан фрагмент экспериментальной (1) нейтроннограммы в сравнении с теоретическими нейтроннограммами фазы ζ - Ta_4C_{3-x} ($TaC_{0.67}$) с упорядоченным (2) и неупорядоченным (3) распределением атомов С и вакансий по позициям 3(a) и 3(b) неметаллической подрешетки

тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) элементарной ячейки с параметрами, определенными из рентгеновского спектра. В нейтроннографическом эксперименте характерным свидетельством упорядочения ζ - Ta_4C_{3-x} является соотношение интенсивностей соседних отражений (104), (0012), (10-5) и (107). Интенсивность I отражения (104) для неупорядоченной и упорядоченной фаз одинакова. Если принять $I_{(104)}$ за единицу, то для упорядоченной ζ -фазы $I_{(0012)} \approx 0.4$, $I_{(10-5)} \approx 0.6$, $I_{(107)} \approx 19$, а для неупорядоченной фазы $I_{(0012)} \approx 0.4$, $I_{(10-5)} \approx 1.6$, $I_{(107)} \approx 15$. В эксперименте интенсивность $I_{(10-5)}$ в полтора раза больше, чем $I_{(0012)}$ (рис.4), что характерно для упорядоченной фазы. В целом расчеты показали, что экспериментальная нейтроннограмма соответствует упорядоченной фазе ζ - Ta_4C_{3-x} ($TaC_{0.67}$) с распределением

атомов С на позициях 3(a) и полностью вакантными позициями 3(b).

С учетом упорядоченного распределения атомов С и вакансий \square по позициям 3(a) и 3(b) структурную формулу ζ -фазы можно представить в виде $Ta_4C_2C_{1-x}\square_{1+x}$. Пусть распределение атомов углерода и вакансий между позициями 3(a) и 3(b) описывается параметром дальнего порядка η . Идеальное упорядочение с параметром дальнего порядка $\eta_{max} = 1$ достигается при $x = 0$, когда все позиции 3(a) заняты атомами С, а позиции 3(b) вакантны. При увеличении x , то есть с ростом концентрации вакансий максимальная величина параметра дальнего порядка η_{max} уменьшается, так как вакансии появляются на позициях 3(a). Зависимость максимальной величины параметра дальнего порядка от состава ζ -фазы имеет вид $\eta_{max}(x) = (1-x)$. В неупорядоченной ζ -фазе на позициях 3(a) и 3(b) равновероятно размещены $3(1-x)$ атомов С, поэтому относительная концентрация атомов углерода, участвующих в упорядочении, равна $(1-x)/2$. С учетом этого функцию, описывающую распределение атомов С на узлах 3(a) и 3(b) неметаллической подрешетки ζ -фазы, можно представить как

$$n(\mathbf{r}) = (1-x)/2 + (\eta/2) \cos 6\pi z_h, \quad (1)$$

где $\mathbf{r} = (x_h y_h z_h)$ – узел неметаллической подрешетки, занимающий позицию 3(a) или 3(b) (координаты записаны в гексагональных осях). Функция распределения (1) есть вероятность обнаружения атома углерода на узлах \mathbf{r} , относящихся к позициям 3(a) и 3(b) неметаллической подрешетки фазы ζ - Ta_4C_{3-x} . При максимальном дальнем порядке $\eta_{max}(x) = (1-x)$ функция (1) на всех узлах 3(a) принимает значение $(1-x)$, а на узлах 3(b) функция (1) равна 0. Иначе говоря, при максимальном дальнем порядке вероятность обнаружения атома С на узлах 3(a) равна $(1-x)$, а на узлах 3(b) равна 0. В отсутствие порядка, когда $\eta = 0$, функция распределения $n(\mathbf{r}) = (1-x)/2$ на всех узлах 3(a) и 3(b) неметаллической подрешетки.

В принципе, при $x > 0$ размещение атомов углерода и вакансий, занимающих позиции 3(a), тоже может быть неупорядоченным или упорядоченным. В случае такого упорядочения на нейтроннограмме в области малых углов $2\theta < 30^\circ$ должны появиться дополнительные сверхструктурные отражения. Экспериментально дополнительные отражения не обнаружены, поэтому можно полагать, что в изученной фазе ζ - Ta_4C_{3-x} ($TaC_{0.67}$) реализуется статистическое размещение атомов С и вакансий \square на узлах 3(a).

В целом в результате проведенного исследования установлено, что карбид ζ -Ta₄C_{3-x} является самостоятельным нестехиометрическим соединением системы Ta–C наряду с двумя другими нестехиометрическими соединениями – гексагональным Ta₂C_{y'} и кубическим TaC_y карбидами. Карбид ζ -Ta₄C_{3-x} стабилен в компактном и дисперсном состояниях в широком интервале температур от 300 до \sim 2400 К. По-видимому, выводы [8–11, 14] о метастабильности фазы ζ -Ta₄C_{3-x} связаны с тем, что в этих работах ζ -фазу получали в неравновесном состоянии и потому отжиг либо измельчение образцов приводили к ее превращению в кубический карбид TaC_y. Карбид ζ -Ta₄C_{3-x} имеет тригональную (пр. гр. $R\bar{3}m$) симметрию с упорядочением в неметаллической подрешетке: при $x = 0$ и максимальной степени дальнего порядка атомы углерода C занимают все позиции $3(a)$, тогда как позиции $3(b)$ полностью вакантны; при $x > 0$ и максимальном дальнем порядке атомы C занимают часть позиций $3(a)$, а вакансии – все позиции $3(b)$ и часть позиций $3(a)$. Металлическая плотноупакованная подрешетка фазы ζ -Ta₄C_{3-x} является переходной между металлическими подрешетками кубического и гексагонального карбидов TaC_y и Ta₂C.

Авторы благодарят В. Г. Зубкова, И. Ф. Бергера и А. П. Тютюнника за помощь в эксперименте. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 03-03-32031а).

1. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. A. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Non-stoichiometric Compounds. Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Berlin – Heidelberg – New York – London, Springer, 2001.
2. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле*, Екатеринбург, УрО РАН, 2001.
3. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях*, М.: Наука, 1988.
4. R. Lesser and G. Brauer, *Z. Metallkunde* **49**, 622 (1958).
5. K. Yvon and E. Parthe, *Acta Crystallogr. B* **26**, 149 (1970).
6. J. L. Martin, A. Rocher, B. Jouffrey, and P. Costa, *Philosoph. Mag.* **24**, 1355 (1971).
7. D. J. Rowcliffe and G. Thomas, *Mater. Sci. Engineer.* **18**, 231 (1975).
8. Б. И. Мархасев, Н. И. Пиоро, В. В. Ключевант и др., *Изв. АН СССР, Неорган. материалы* **18**, 2001 (1982).
9. Б. И. Мархасев, Н. И. Пиоро, В. В. Ключевант и др., *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **19**, 1997 (1983).
10. H. Wiesenberger, W. Lengauer, and P. Ettmayer, *Acta Mater.* **46**, 651 (1998).
11. I. Zaplatinsky, *J. Amer. Ceram. Soc.* **49**, 109 (1966).
12. Г. М. Демьяшев, М. А. Хусаинов, Р. К. Чужко, *Изв. АН СССР. Серия физ.* **48**, 1693 (1984).
13. М. А. Хусаинов, Д. М. Умидов, *Изв. АН СССР, Неорган. материалы* **21**, 147 (1985).
14. W. F. Brizes and J. M. Tobin, *J. Amer. Ceram. Soc.* **50**, 115 (1967).