

Образование в карбиде TaC_y несоизмерной упорядоченной фазы

В. Н. Липатников¹⁾, А. А. Ремпель

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

Поступила в редакцию 14 февраля 2005 г.

После переработки 1 марта 2005 г.

Методом структурной нейтронографии установлено, что при переходе беспорядок–порядок в нестехиометрическом кубическом карбиде тантала TaC_y возникает только одна упорядоченная фаза. Она образуется в интервале составов $TaC_{0.79}$ – $TaC_{0.89}$ в результате длительного отжига с понижением температуры от 1600 до 300 К. Найденная фаза несоизмерна в направлении $[1-11]_{B1}$, но по взаимному расположению атомов и вакансий в неметаллических плоскостях $(1-11)_{B1}$ близка к соразмерным сверхструктурам типа M_6C_5 (пространственные группы $C2/m$ и $P3_1$). Канал перехода беспорядок–порядок, связанный с образованием несоизмерной сверхструктуры в карбиде TaC_y , включает два луча: $k_5^{(6)} \approx 0.473b_2$ и $k_5^{(5)} = -k_5^{(6)}$ звезды $\{k_5\}$, а также лучи звезд $\{k_4\}$ и $\{k_3\}$. Период трансляции несоизмерной фазы в направлении $[1-11]_{B1}$ составляет 8.9–9.1 нм, что примерно в 18 раз больше, чем в соразмерной фазе M_6C_5 .

PACS: 61.12.Gz, 61.50.Ks, 61.66.Fn, 61.72.Ji, 64.70.Rh

В системах $M-X$ ($M = Ti, Zr, Hf, V, Nb$; $X = C, N, O$), в которых образуются кубические соединения MX_y ($MX_{y\Box 1-y}$, где $0.5 \leq y \leq 1$, \Box – структурная вакансия) с высокой нестехиометрией неметаллической подрешетки, атомно-вакансионное упорядочение является распространенным явлением [1]. Результаты экспериментальных и теоретических работ, обобщенные в [1, 2], показывают, что при упорядочении нестехиометрических кубических карбидов MC_y возникают соразмерные сверхструктуры типа M_2C , M_3C_2 , M_6C_5 , M_8C_7 с разной симметрией. Несоразмерных сверхструктур в карбидообразующих системах $M-C$ переходных d -металлов IV и V групп ($M = Ti, Zr, Hf, V, Nb$) до сих пор не находили.

Карбид тантала TaC_y ($TaC_{y\Box 1-y}$), входящий в группу сильно нестехиометрических соединений [1, 2], является одним из наименее изученных карбидов. Он имеет кубическую структуру $B1$ и широкую область гомогенности от $TaC_{0.71}$ до $TaC_{1.00}$. Высокая концентрация структурных вакансий \Box в неметаллической подрешетке TaC_y является предпосылкой возможного упорядочения этого соединения. В литературе есть сведения о влиянии низкотемпературного отжига на период базисной решетки, магнитную восприимчивость и теплоемкость TaC_y [3–5], что косвенно свидетельствует о его упорядочении. Изучение карбида $TaC_{0.83}$ методом дифракции электронов [6] обнаружило диффузную полосу, геометрия которой соответствует упорядочению типа M_6C_5 с малой степенью

порядка. Термодинамический расчет переходов беспорядок–порядок в TaC_y [7], выполненный методом функционала параметров порядка, показал, что в этом карбиде единственной упорядоченной фазой может быть сверхструктура типа M_6C_5 ; симметрия и соразмерность или несоизмерность возможной сверхструктуры в [7] не обсуждаются.

В данной работе структура упорядоченного карбида тантала экспериментально изучена методами нейтронной и рентгеновской дифракций.

Образцы TaC_y с разным содержанием углерода ($0.70 \leq y \leq 1.00$) в пределах всей области гомогенности базисной кубической фазы синтезировали твердофазным вакуумным спеканием порошков Ta и C при температуре 2000 К. После синтеза образцы подвергали термообработке по трем разным режимам. Режим (а) – закалка от 1900–2000 К со скоростью охлаждения ~ 200 К/мин, – применяли для получения образцов в неупорядоченном состоянии. Режим (б) представлял собой отжиг с понижением температуры от 1600 до 750 К в течение 60 ч, режим (с) – отжиг с более медленным снижением температуры от 1600 до 750 К в течение 120 ч. Режимы (б) и (с) использовали для получения образцов в равновесном упорядоченном состоянии с разной степенью порядка. Предварительную структурную аттестацию проводили рентгеновским методом в $CuK\alpha_{1,2}$ излучении. Структуру упорядоченной фазы изучали нейтронографическим методом ($\lambda = 0.1694$ нм) в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.1^\circ$ в интервале углов 2θ от 12 до 90° . Для выявления слабых сверхструктурных отражений на каждом шаге сканиро-

¹⁾e-mail: lipatnikov@ihim.uran.ru

вания делалось большое накопление; интенсивность фона составляла около 5000 имп. По этой причине в нейтронографических спектрах присутствуют паразитные рефлексы от излучения с длинами волн $\lambda/2$ и $\lambda/3$, соответствующие структурным отражениям $(200)_{B1}$, $(220)_{B1}$ и $(222)_{B1}$. Интенсивность паразитных рефлексов около 0.5% от интенсивности основных отражений.

Типичные нейтронографические спектры образцов нестехиометрического карбида TaC_y в интервале углов 2θ от 10° до структурного отражения $(200)_{B1}$ показаны на рис.1. Именно в этом интервале наряду со структурным отражением $(111)_{B1}$ наблюдаются дополнительные отражения. Интенсивность отражения $(111)_{B1}$ мала и находится на уровне интенсивности сверхструктурных отражений, поскольку она пропорциональна $(f_{Ta} - f_C)^2$, а амплитуды атомного рассеяния тантала f_{Ta} и углерода f_C близки по величине ($f_{Ta} = 0.70 \cdot 10^{-12}$ и $f_C = 0.665 \cdot 10^{-12}$ см). Сверхструктурные отражения с интенсивностью, зависящей от термообработки образцов, наблюдались в спектрах отожженного карбида тантала в интервале составов $TaC_{0.79} - TaC_{0.89}$. Слабые сверхструктурные рефлексы наблюдались также для закаленного карбида $TaC_{0.83}(a)$ (рис.1). По-видимому, скорость закалки 200 К/мин была меньше скорости упорядочения и потому оказалась недостаточна для сохранения неупорядоченного состояния карбида тантала. Рентгеновская дифракция обнаружила, что после отжига период a_{B1} базисной кубической решетки образцов TaC_y ($0.79 \leq y \leq 0.89$) несколько вырос. Ранее аналогичный эффект роста периода базисной решетки при упорядочении наблюдали на карбидах NbC_y [3], ThC_y [8], TiC_y [9–11], VC_y [12].

Сверхструктурные отражения заметно шире, чем структурное отражение $(111)_{B1}$; их интенсивность быстро уменьшается с увеличением угла дифракции 2θ , и при $2\theta > 50^\circ$ сверхструктурные отражения практически не наблюдаются. Отсюда следует, что домены упорядоченной фазы карбида тантала много меньше, чем зерна неупорядоченного карбида с базисной структурой $B1$. Отмеченные особенности позволяют предположить, что в карбиде TaC_y даже после продолжительного отжига не образуется структура с идеальным дальним порядком, хотя упорядочение происходит достаточно быстро.

Волновым векторам, ограничивающим первую зону Бриллюэна, на нейтронограмме карбида тантала соответствует интервал углов $2\theta = 19-25^\circ$. Наличие сверхструктурных отражений в этой области указывает, что в кристалле появляются статические концентрационные волны с волновыми век-

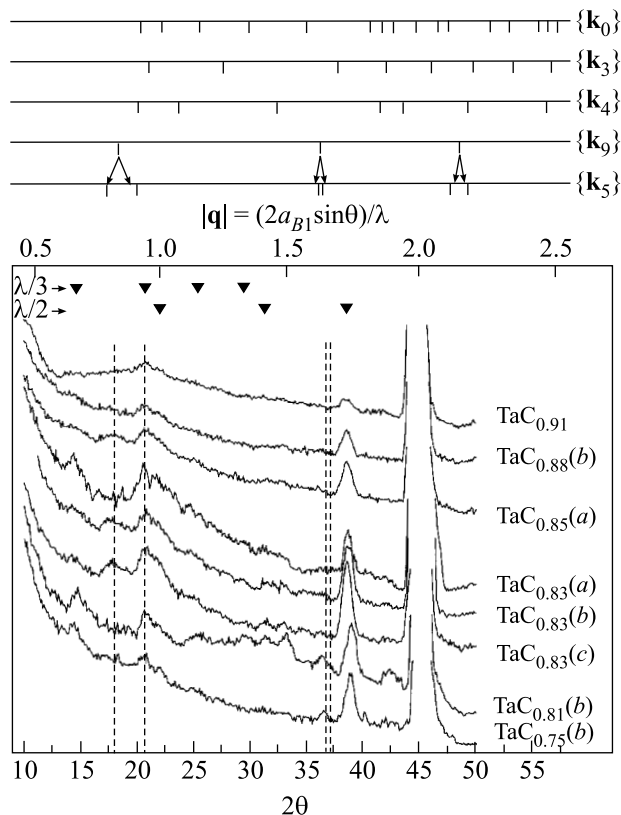


Рис.1. Нейтронограммы карбида тантала TaC_y в разных структурных состояниях после термообработки по режимам (a), (b) и (c), описанным в тексте. В верхней части рисунка показано положение отражений, обусловленных звездами $\{k_0\}$, $\{k_3\}$, $\{k_4\}$, $\{k_9\}$ и $\{k_5\}$, а также расщепление отражений, соответствующих звезде $\{k_9\}$ и наблюдаемых в спектрах соразмерных сверхструктур типа M_6C_5 , на экспериментальные сверхструктурные отражения, обусловленные звездой $\{k_5\}$ (положение в спектрах сверхструктурных отражений, связанных со звездой $\{k_5\}$, показано штриховыми линиями). Длина волны нейтронов $\lambda = 0.1694$ нм; положение отражений рассчитано для карбида тантала TaC_y с периодом базисной кубической решетки $a_{B1} = 0.4428$ нм; \blacktriangledown – положение отражений, обусловленных излучением с длинами волн $\lambda/2$ и $\lambda/3$

торами, оканчивающимися вблизи границ первой зоны Бриллюэна. Согласно [1, 2], при упорядочении нестехиометрических монокарбидов переходных металлов V группы образуются сверхструктуры M_6C_5 с пространственными группами $C2/m$, $P3_1$ и $C2$. Образование всех этих сверхструктур связано с искажением симметрии базисной решетки по звездам волновых векторов $\{k_9\}$, $\{k_4\}$ и $\{k_3\}$; в канал перехода беспорядок–порядок, связанного с образованием моноклиной (пр. гр. $C2$) сверхструктуры M_6C_5 , входят также лучи звезды $\{k_0\}$ (здесь и да-

лее нумерация звезд и их лучей дана в соответствии с [1, 13]). Для этих звезд были рассчитаны положения сверхструктурных отражений; расчет проводился для базисной кубической решетки с периодом $a_{B1} = 0.4428$ нм, соответствующим карбиду $TaC_{0.83}$. Из сравнения положения рассчитанных и наблюдаемых сверхструктурных отражений следует, что на нейтронограммах есть отражения, обусловленные звездами $\{\mathbf{k}_4\}$ и $\{\mathbf{k}_3\}$, а отражения, связанные со звездой $\{\mathbf{k}_0\}$, отсутствуют. Анализ нейтронограмм также показал, что в спектрах упорядоченного карбида TaC_y нет отражений в углах $2\theta = 19.0, 37.0, 49.3, 59.6^\circ$ и др., то есть нет отражений, соответствующих звезде $\{\mathbf{k}_9\}$ неметаллической ГЦК подрешетки. Эти отражения в дифракционных спектрах TaC_y расщепляются на два сверхструктурных отражения (спутелиты), например, $2\theta \sim 18.0$ и $\sim 20.5^\circ$ (рис.1).

В неметаллической подрешетке сверхструктур типа M_6C_5 (пр. гр. $C2/m, P3_1, C2$) в направлении $[1\bar{1}1]_{B1}$ (или в эквивалентных направлениях $[111]_{B1}, [\bar{1}11]_{B1}$ и $[1\bar{1}\bar{1}]_{B1}$, в зависимости от ориентации элементарной ячейки) последовательно чередуются комплекты и частично дефектные плоскости. Все узлы комплектов плоскостей заняты атомами углерода, а в дефектных плоскостях часть узлов вакантна. Чередование комплектов и дефектных неметаллических атомных плоскостей $(1\bar{1}1)_{B1}$ в упорядоченных структурах типа M_6C_5 обусловлено наличием луча $\mathbf{k}_9^{(3)}$ звезды $\{\mathbf{k}_9\}$ в каналах соответствующих фазовых переходов беспорядок–порядок [14]. Звезда $\{\mathbf{k}_9\}$ обеспечивает соразмерность всех трех структур, поскольку соответствующее ей межплоскостное расстояние совпадает с одним из межплоскостных расстояний базисной кубической структуры $B1$.

Спутелиты, на которые расщепляются отражения, соответствующие звезде $\{\mathbf{k}_9\}$, могут относиться к звезде $\{\mathbf{k}_5\}$. Лучи звезды $\{\mathbf{k}_5\}$ коллинеарны лучам звезды $\{\mathbf{k}_9\}$, но не достигают границы первой зоны Бриллюэна. Их длина определяется параметром $0 < \mu_5 < 1/2$ (рис.2). В общем случае положение лучей $\mathbf{k}_5^{(j)}$ может непрерывно меняться от нуля обратного пространства (центр зоны Бриллюэна) до точек $L = (1/2\ 1/2\ 1/2)$ на границе первой зоны Бриллюэна, которым соответствуют лучи звезды $\{\mathbf{k}_9\}$. Присутствие в канале перехода лучей звезды $\{\mathbf{k}_5\}$ фактически означает несоразмерность сверхструктуры карбида тантала.

Численное значение параметра μ_5 можно найти из экспериментальных нейтронографических спектров (рис.1). Луч $\mathbf{k}_9^{(3)} = \mathbf{b}_2$ коллинеарен лучу $\mathbf{k}_5^{(6)} = \mu_5 \mathbf{b}_2 = \{\mu_5, -\mu_5, \mu_5\}$, где $\mathbf{b}_2 = \{1 - 1 1\}$. Кроме то-

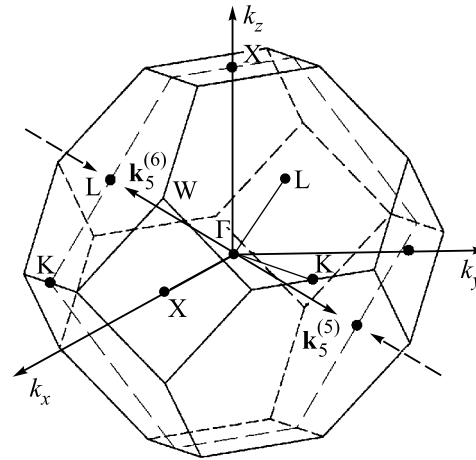


Рис.2. Положение сверхструктурных векторов $\mathbf{k}_5^{(6)}$ и $-\mathbf{k}_5^{(6)} \equiv \mathbf{k}_5^{(5)}$ в сечении (110) первой зоны Бриллюэна ГЦК решетки (сечение (110) изображено штриховыми линиями). Сверхструктурные векторы, показанные штрихом, создаются узлами обратной решетки, ближайшими к узлу $\Gamma = (000)$. Наличие двух несоразмерных сверхструктурных векторов $\mathbf{k}_5^{(j)}$ с $\mu_5 \approx 0.473$ вблизи точки $L = (1/2\ 1/2\ 1/2)$, соответствующей соразмерному вектору $\mathbf{k}_5^{(3)}$, приводит к появлению в дифракционных спектрах поликристаллических образцов двух близких сверхструктурных отражений при $2\theta \approx 18.0$ и 20.5°

го, в первой зоне Бриллюэна имеется обратный сверхструктурный вектор $-\mathbf{k}_5^{(6)} = \mathbf{k}_5^{(5)}$. Вектор $\mathbf{k}_5^{(5)}$ не эквивалентен вектору $\mathbf{k}_5^{(6)}$ и поэтому входит в канал фазового перехода наряду с вектором $\mathbf{k}_5^{(6)}$. Сверхструктурные дифракционные векторы $\mathbf{q}_{i,5}$, связанные со звездой $\{\mathbf{k}_5\}$, с одной стороны, и порождаемые структурными узлами \mathbf{H}_i , с другой стороны, равны $(\mathbf{H}_i + \mathbf{k}_5^{(j)})$, где $\mathbf{k}_5^{(j)}$ – векторы звезды $\{\mathbf{k}_5\}$, входящие в канал перехода. С учетом этого $\mathbf{q}_{i,5} = (\mathbf{H}_i \pm \mathbf{k}_5^{(6)})$. Первый сверхструктурный вектор, порожденный узлом (000) , совпадает с волновым вектором $\mathbf{k}_5^{(6)}$ и по модулю равен $|\mathbf{q}_{1,5}| = |\mathbf{k}_5^{(6)}| = \mu_5 \sqrt{3}$. Длину дифракционного вектора можно представить как $\mathbf{q}_{i,5} = (2a_{B1} \sin \theta_{i,5})/\lambda$, поэтому

$$\mu_5 = (2a_{B1} \sin \theta_{1,5})/\sqrt{3}\lambda. \quad (1)$$

Сверхструктурный вектор длиной $|\mathbf{k}_5^{(6)}|$ для упорядоченного карбида $TaC_{0.83}(c)$ наблюдается при угле дифракции $2\theta_{1,5} \cong 18.0 - 18.06^\circ$. Для этого угла расчет дает $\mu_5 \approx 0.472 - 0.474$. С учетом всех сверхструктурных векторов, связанных со звездой $\{\mathbf{k}_5\}$, средняя величина параметра μ_5 равна 0.473. Аналогичные расчеты показали, что в пределах точности дифракционного эксперимента для упорядоченных кар-

бидов TaC_y с другим содержанием углерода μ_5 имеет такую же величину, то есть в первом приближении $\mu_5 \approx 0.473$ независимо от состава TaC_y . Таким образом, канал перехода беспорядок–порядок, связанный с образованием в TaC_y несоизмерной упорядоченной фазы, включает лучи $\mathbf{k}_5^{(6)} \approx 0.473\mathbf{b}_2$ и $\mathbf{k}_5^{(5)} = -\mathbf{k}_5^{(6)}$ звезды $\{\mathbf{k}_5\}$ (рис.2), а также лучи звезд $\{\mathbf{k}_4\}$ и $\{\mathbf{k}_3\}$.

Из выполненного симметричного анализа ясно, что сверхструктура карбида тантала отличается от известных сверхструктур M_6C_5 (пр. гр. $C2/m$ и $P3_1$), которые образуются по каналам переходов беспорядок–порядок, включающим лучи звезд $\{\mathbf{k}_9\}$, $\{\mathbf{k}_4\}$ и $\{\mathbf{k}_3\}$. Векторы звезды $\{\mathbf{k}_9\}$ обеспечивают соразмерность этих сверхструктур и последовательное чередование комплектных и дефектных неметаллических атомных плоскостей $(1\bar{1}1)_{B1}$, векторы звезд $\{\mathbf{k}_4\}$ и $\{\mathbf{k}_3\}$ определяют взаимное расположение в дефектных плоскостях вакантных узлов и узлов, занятых атомами углерода. В канал перехода беспорядок–порядок, связанный с образованием сверхструктуры в TaC_y , вместо лучей звезды $\{\mathbf{k}_9\}$ входят лучи звезды $\{\mathbf{k}_5\}$ с $\mu_5 \approx 0.473$. При таком значении μ_5 ни одно из межплоскостных расстояний сверхструктуры карбида TaC_y не совпадает с межплоскостными расстояниями базисной кубической структуры $B1$. Это значит, что найденная упорядоченная фаза нестехиометрического карбида TaC_y несоизмерна в направлении $[1\bar{1}1]_{B1}$ или в эквивалентных направлениях $[111]_{B1}$, $[\bar{1}11]_{B1}$ и $[11\bar{1}]_{B1}$, но по взаимному расположению атомов и вакансий в неметаллических плоскостях $(1\bar{1}1)_{B1}$ близка к соразмерным сверхструктурам M_6C_5 (пр. гр. $C2/m$ и $P3_1$).

Рассмотрим функции, которые описывают вероятность обнаружения атома углерода на узле неметаллической плоскости $(1\bar{1}1)_{B1}$, то есть степень заполнения $P^{(1-11)}$ атомами углерода неметаллических плоскостей $(1\bar{1}1)_{B1}$ в карбиде MC_y с любой степенью дальнего порядка η . Для соразмерных сверхструктур типа M_6C_5 с учетом соответствующих им функций распределения [1, 14] степень заполнения $P_{\text{com}}^{(1-11)}$ имеет вид

$$P_{\text{com}}^{(1-11)} = y - (\eta_9/6) \cos(2\pi\mu_9 z), \quad (2)$$

где z – порядковый номер неметаллической плоскости $(1\bar{1}1)_{B1}$, то есть целое число; η_9 – параметр дальнего порядка, соответствующий звезде $\{\mathbf{k}_9\}$; $\mu_9 = 1/2$. Из (2) ясно, что в соразмерных сверхструктурах типа M_6C_5 в направлении $[1\bar{1}1]_{B1}$ чередуются неметаллические атомные плоскости $(1\bar{1}1)_{B1}$ с максимальной, $P_{\text{max}}^{(1-11)}$, и минимальной, $P_{\text{min}}^{(1-11)}$, степенями заполнения. Для несоизмерной упорядоченной

структуры, близкой к типу M_6C_5 , степень заполнения атомами С неметаллических плоскостей $(1\bar{1}1)_{B1}$ в карбиде MC_y имеет аналогичный вид

$$P_{\text{inc}}^{(1-11)} = y - (\eta_5/6) \cos(2\pi\mu_5 z). \quad (3)$$

Заметим, что функции (2) и (3) имеют физический смысл только на плоскостях $(1\bar{1}1)_{B1}$. Из них следует, что максимальная и минимальная степени заполнения неметаллических плоскостей $(1\bar{1}1)_{B1}$ атомами углерода равны $P_{\text{max}}^{(1-11)} = y + \eta/6$ и $P_{\text{min}}^{(1-11)} = y - \eta/6$, где η равно η_9 или η_5 для соразмерной и несоизмерной сверхструктур соответственно.

В несоизмерной сверхструктуре максимумы и минимумы функции $P^{(1-11)}$ не совпадают с неметаллическими плоскостями $(1\bar{1}1)_{B1}$, и потому степень заполнения атомами углерода этих плоскостей является промежуточной между $P_{\text{max}}^{(1-11)}$ и $P_{\text{min}}^{(1-11)}$. Иначе говоря, концентрационная волна, соответствующая звезде $\{\mathbf{k}_5\}$, имеет максимумы и минимумы, которые не совпадают с неметаллическими плоскостями $(1\bar{1}1)_{B1}$. Если в соразмерной сверхструктуре типа M_6C_5 неметаллические плоскости $(1\bar{1}1)_{B1}$ с максимальной степенью заполнения атомами С встречаются через одну, то в несоизмерном карбиде тантала примерно каждая 18-я неметаллическая плоскость $(1\bar{1}1)_{B1}$ имеет максимум заполнения атомами углерода (18-я, 37-я, 54-я, 73-я и т.д.). Таким образом, в несоизмерном упорядоченном карбиде тантала период трансляции в направлении $[1\bar{1}1]_{B1}$ увеличивается примерно в 18 раз, от $(2\sqrt{3})a_{B1}/3 = 0.5112$ нм в соразмерной фазе M_6C_5 до 8.9–9.1 нм в несоизмерной фазе. Величина периода трансляции зависит от состава карбида тантала и условий термообработки.

Несовпадение максимумов и минимумов концентрационной волны с плоскостями $(1\bar{1}1)_{B1}$ неметаллической подрешетки означает, что вероятности заполнения углеродных и вакансионных позиций в несоизмерном упорядоченном карбиде Ta_6C_5 ($TaC_{0.83}$) заметно отличаются от 1 и 0, соответственно. Как следствие, степени дальнего и ближнего порядков в упорядоченном карбиде тантала далеки от максимально возможных значений.

При одинаковых значениях параметров дальнего порядка $\eta_9 = \eta_5 = \eta$ разность между степенями заполнения неметаллических плоскостей $(1\bar{1}1)_{B1}$ в несоизмерной и соразмерной сверхструктурах равна

$$\begin{aligned} P_{\text{inc}}^{(1-11)} - P_{\text{com}}^{(1-11)} &= \\ &= -(\eta/3) \sin[\pi z(\mu_9 + \mu_5)] \sin[\pi z(\mu_9 - \mu_5)]. \quad (4) \end{aligned}$$

Оценим, в какой по счету плоскости $(1\bar{1}1)_{B1}$ неметаллической подрешетки вероятности $P_{\text{inc}}^{(1-11)}$ и

$P_{\text{com}}^{(1-11)}$ будут одинаковы. В этом случае $P_{\text{inc}}^{(1-11)} - P_{\text{com}}^{(1-11)} = 0$; с учетом численных значений μ_9 и μ_5 из (4) следует, что $z \approx 37t$, где t есть целое число (0, 1, 2...). Таким образом, степени заполнения атомами углерода неметаллических плоскостей $(1\bar{1}1)_{B1}$ в несоизмерной и соизмерной сверхструктурах типа M_6C_5 совпадают на каждой 37-й плоскости.

Казалось бы, возможно другое объяснение распределения атомов углерода и вакансий в упорядоченном карбиде тантала. Упорядоченную структуру нестехиометрического карбида TaC_y можно представить как последовательности $[(CD)_n C]_\infty$ или $[(CD)_n D]_\infty$ чередующихся комплектов C и упорядоченных дефектных D неметаллических плоскостей $(1\bar{1}1)_{B1}$, то есть как длинно-периодическую структуру. Но для длинно-периодической структуры $[(CD)_n C]_\infty$ или $[(CD)_n D]_\infty$ параметр μ_5 должен зависеть от состава карбида TaC_y , а в данной работе в пределах точности дифракционного эксперимента такой зависимости нет.

Несоизмерность структуры означает также отсутствие точного стехиометрического состава упорядоченной фазы. Этим, в частности, объясняется слабая зависимость интенсивности сверхструктурных отражений от состава карбида тантала TaC_y (см. рис.1).

Обнаружение во всей области гомогенности карбида TaC_y только одной упорядоченной фазы согласуется с расчетом [7] фазовой диаграммы системы $Ta-C$, из которого следует, что в карбиде TaC_y возможно образование только одной сверхструктуры. Согласно [7] при $T = 300-800$ К эта сверхструктура имеет область гомогенности $TaC_{0.81-0.83} - TaC_{0.89-0.92}$. Экспериментально образование несоизмерной сверхструктуры наблюдается в области составов от $TaC_{0.79}$ до $TaC_{0.89}$, что соответствует полученной в [7] оценке положения и ширины области гомогенности упорядоченной фазы карбида тантала.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что во всей области гомогенности $TaC_{0.71}-TaC_{1.00}$ неупорядоченного карбида тантала образуется только одна упорядоченная фа-

за. Эта фаза несоизмерна в направлении $[1-11]_{B1}$, но по расположению атомов углерода C и вакансий \square в неметаллических плоскостях $(1-11)_{B1}$ близка к сверхструктурам типа M_6C_5 . В других нестехиометрических карбидах или нитридах до сих пор обнаруживали только соразмерные сверхструктуры.

Авторы признательны А. И. Гусеву за полезную дискуссию. 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. В. Н. Липатников, А. А. Ремпель, А. И. Гусев. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **26**, 2522 (1990).
4. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and V. N. Lipatnikov, *Phys. Stat. Sol.* (a) **106**, 459 (1988).
5. В. Н. Липатников, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *ФТТ* **31**, 285 (1989).
6. J. D. Venables and M. H. Meyerhoff, In: *Solid State Chemistry. Proc. of 5th Intern. Mater. Res. Symp.*, (NBS Special Publ. 364), Berkley California, NBS Publ., 1972, p. 583.
7. А. И. Гусев, *УФН* **170**, 3 (2000).
8. R. Lorenzelli and I. de Dieuleveult, *J. Nucl. Mater.* **29**, 349 (1969).
9. V. Moisy-Maurice, N. Lorenzelli, C. H. de Novion, and P. Convert, *Acta Metall.* **30**, 1769 (1982).
10. S. Tsurekawa and H. Yoshihaga, *J. Japan. Inst. Metals* **56**, 133 (1992).
11. А. Н. Емельянов, *ТВТ* **28**, 269 (1990).
12. T. Athanassiadis, N. Lorenzelli, and C. H. de Novion. *Ann. Chum. France* **12**, 129 (1987).
13. О. В. Ковалев, *Неприводимые представления пространственных групп*, Киев, Изд-во АН УССР, 1961.
14. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 5011 (1987).