

УДК 546.883'261 : 548.735

© 1991

НЕСОРАЗМЕРНАЯ СВЕРХСТРУКТУРА И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В КАРБИДЕ ТАНТАЛА

А. И. Гусев, А. А. Ремпель, В. Н. Липатников

Методом структурной нейтронографии изучена упорядоченная фаза нестехиометрического карбида тантала и определены ее особенности как несоразмерной сверхструктуры, близкой к типу M_6C_5 . Исследовано влияние нестехиометрии и упорядочения карбида тантала TaC_y на температуру перехода в сверхпроводящее состояние.

Кубические карбиды ниобия и тантала NbC_y и TaC_y со структурой типа $B1$ ($NaCl$) являются сверхпроводниками с температурами перехода в сверхпроводящее состояние T_c до 11 К, причем наибольшее значение T_c соответствует стехиометрическому составу карбидов, т. е. $y=1.00$. При уменьшении содержания углерода и одновременном росте концентрации структурных вакансий T_c неупорядоченных карбидов быстро падает и уже при $y=0.85$ составляет около 2 К [¹⁻⁴]. Упорядочение в нестехиометрических карбидах связано с перераспределением атомов углерода и структурных вакансий \square по узлам неметаллической подрешетки. Исследования структурного фазового перехода беспорядок—порядок в нестехиометрическом карбиде ниобия обнаружили, что в результате упорядочения T_c нестехиометрического карбида увеличивается в несколько раз (например, T_c неупорядоченного и упорядоченного карбида $NbC_{0.83}$ равны 2.1 и 8.3 К соответственно) [⁴⁻⁷]. Результаты [⁴⁻⁷] позднее подтверждены авторами [⁸]. В [^{5-7, 9}] показано, что изменение T_c при упорядочении карбида ниобия обусловлено особенностями образующейся в нем сверхструктуры типа M_6C_5 . В карбиде тантала TaC_y при упорядочении образуется несоразмерная сверхструктура, по типу близкая к M_6C_5 [¹⁰], а какие-либо данные о сверхпроводящих свойствах упорядоченного карбида тантала отсутствуют. С учетом отмеченного целью настоящей работы было изучение особенностей кристаллической структуры упорядоченного карбида тантала и влияния нестехиометрии и упорядочения на температуру перехода в сверхпроводящее состояние этого соединения.

Образцы карбида тантала TaC_y с различным содержанием углерода ($y=1.00, 0.98, 0.96, 0.94, 0.93, 0.92, 0.90, 0.89, 0.88, 0.87, 0.86, 0.85, 0.84, 0.83, 0.82, 0.81, 0.79, 0.78, 0.76, 0.75$) были получены методом твердофазного спекания порошков металлического тантала и углерода при температуре 2500 К в течение 20 ч в вакууме 0.0013 Па (10^{-5} мм рт. ст.) с последующим охлаждением до 300 К со скоростью 15 К/мин. Синтезированные однофазные и гомогенные образцы были дополнительно термобработаны по трем различным режимам: отжиг при 1900 К в течение 1.5 ч с последующей закалкой со скоростью 2000 К/мин (режим *a*) использовали для получения образцов в неупорядоченном состоянии; отжиг при 1600 К в течение 5 ч с последующим охлаждением до 750 К со скоростью 0.26 К/мин (режим *b*) и отжиг при 1600 К в течение 35 ч с последующим более медленным (скорость 0.16 К/мин) охлаждением до 750 К (режим *c*) применяли для достижения равновесного упорядоченного состояния карбида тантала с разной степенью дальнего порядка. Далее

режим термообработки будет указываться в скобках после состава карбида, например $TaC_{0.83}$ (а).

Для исследования структуры упорядоченной фазы карбида тантала использовали метод нейтронографии ($\lambda = 1.694 \text{ \AA}$, монохроматизация осуществлялась отражением пучка нейтронов от плоскости (111) монокристалла германия). Съемку проводили при комнатной температуре в интервале углов 2θ от 12 до 90° с шагом сканирования 0.1° . Тяжелые ядра тантала сильно поглощают нейтроны, поэтому для выявления слабых сверхструктурных отражений (с интенсивностью примерно 1% от интенсивности структурного отражения $(200)_{B1}$) на каждом шаге сканирования делалось большое накопление (интенсивность фона составляла около 5000 импульсов). Из-за большого накопления при расшифровке нейтронограмм учитывалась возможность наличия паразитных отражений (от излучения с длинами волн $\lambda/2$ и $\lambda/3$), соответствующих структурным отражениям $(200)_{B1}$, $(220)_{B1}$ и $(222)_{B1}$ и имеющих интенсивность около 0.5% от интенсивности основного отражения. Для карбида тантала с периодом базисной решетки $a_{B1} = 4.428 \text{ \AA}$ паразитные отражения на нейтронограммах могут наблюдаться при $2\theta = 14.6, 20.8, 22.3, 25.6, 31.4$ и 38.7° , причем их интенсивность не зависит от режима термообработки.

Температура перехода в сверхпроводящее состояние была измерена индуктивным методом. Измерения проводили на образцах стехиометрического карбида $TaC_{1.00}$, закаленных нестехиометрических карбидов $TaC_{0.96}$, $TaC_{0.94}$, $TaC_{0.92}$, $TaC_{0.90}$, $TaC_{0.87}$ и $TaC_{0.83}$, а также на образцах отожженных карбидов $TaC_{0.87}$ и $TaC_{0.83}$. Ошибка измерений T_c при $T > 4.2 \text{ K}$ составляла 0.1 K , а при $T < 4.2 \text{ K}$ достигала 0.4 K .

1. Структура

Нейтронограммы были сняты со всех синтезированных и термообработанных по разным режимам образцов карбида тантала. На рис. 1 показаны типичные нейтронограммы образцов карбида тантала в том интервале углов, где наряду со структурным отражением $(111)_{B1}$, соответствующим $2\theta \approx 39^\circ$, наблюдаются дополнительные отражения.

Первое из дополнительных отражений ($2\theta \approx 14.6^\circ$), имеющееся на всех нейтронограммах, является паразитным. На всех нейтронограммах наблюдаются еще два паразитных отражения, соответствующие $2\theta \approx 20.8$ и 22.3° . Эти два паразитных отражения накладываются на максимум диффузного рассеяния в области углов $2\theta \approx 20-23^\circ$, который имеется на нейтронограммах всех образцов TaC_y (за исключением $TaC_{1.00}$) и свидетельствует о наличии в этих образцах некоторого ближнего порядка с $\alpha_{1,2} < 0$ ($\alpha_{1,2}$ — параметры ближнего порядка для первой и второй координационной сфер неметаллической подрешетки). Заметим, что в этой же области углов $2\theta = 20-23^\circ$ на нейтронограммах тех образцов TaC_y , в которых имеется упорядоченная фаза, присутствуют и сверхструктурные отражения. Таким образом, широкий максимум при $2\theta = 20-23^\circ$ на нейтронограммах (рис. 1) включает в себя (в зависимости от состава карбида и его термообработки) несколько вкладов.

Сверхструктурные отражения с интенсивностью, зависящей от использованного режима термообработки образцов, наблюдались на нейтронограммах отожженного карбида TaC_y в области составов $TaC_{0.79}-TaC_{0.89}$. Необходимо отметить, что слабые сверхструктурные отражения сохраняются и на нейтронограмме закаленного карбида $TaC_{0.83}$ (а) (рис. 1). Это указывает, что использованная скорость закалки (2000 K/мин) оказалась недостаточной для получения карбида тантала в неупорядоченном состоянии. Исследование показало, что ширина сверхструктурных отражений больше ширины структурного отражения $(111)_{B1}$, а их интенсивность быстро уменьшается с увеличением угла дифракции 2θ и при $2\theta > 50^\circ$ сверхструктурные отражения практически не наблюдаются. Эти данные

свидетельствуют о том, что домены упорядоченной фазы намного меньше зерен неупорядоченного карбида с базисной структурой $B1$. Отмеченные особенности позволяют считать, что упорядочение в карбиде тантала даже после длительного отжига (режим c) не приводит к структуре с идеальным дальним порядком, хотя и происходит достаточно быстро.

Волновым векторам, ограничивающим первую зону Бриллюэна упорядочивающейся ГЦК решетки, на нейтронограмме карбида тантала соответ-

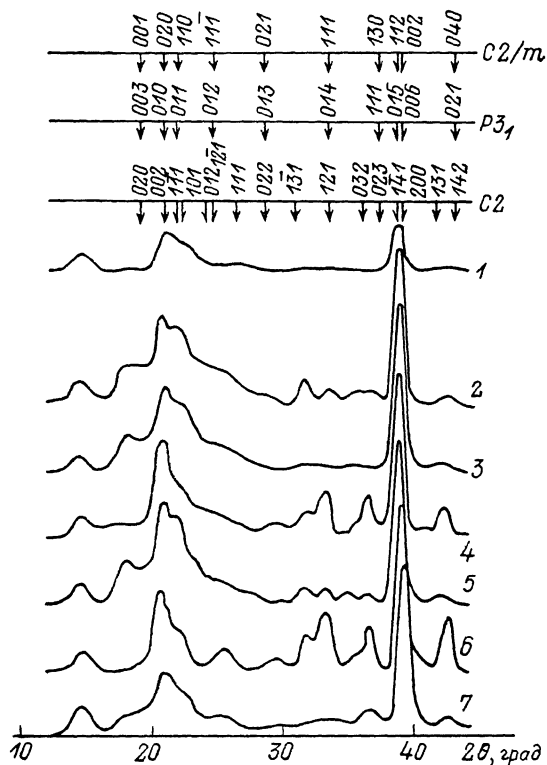


Рис. 1. Нейтронограммы карбида тантала TaC_y в различных структурных состояниях после термообработки по режимам a , b и c .

1 — $TaC_{0.82}$ (a), 2 — $TaC_{0.85}$ (a), 3 — $TaC_{0.88}$, 4 — $TaC_{0.88}$ (c), 5 — $TaC_{0.88}$ (c), 6 — $TaC_{0.81}$ (c), 7 — $TaC_{0.78}$ (c). Положения сверхструктурных отражений от упорядоченных фаз типа M_6C_5 с пространственными группами $C2/m$, $P3_1$ и $C2$ рассчитаны для карбида тантала $TaC_{0.88}$ с периодом базисной решетки $a_{B1}=4.428 \text{ \AA}$.

ствуется интервал углов $2\theta=19-25^\circ$. Наличие сверхструктурных отражений в этой области и вблизи нее означает, что упорядочение в кристалле связано, в частности, с волновыми векторами, оканчивающимися вблизи границы первой зоны Бриллюэна. Согласно исследованиям магнитной восприимчивости [11, 12] и результатам расчетов [6, 13-15], при упорядочении TaC_y образуется сверхструктура типа M_6C_5 или близкая к ней. С учетом этого на рис. 1 показаны положения сверхструктурных отражений для известных упорядоченных структур типа M_6C_5 с пространственными группами $C2/m$, $P3_1$ и $C2$ (положения отражений рассчитаны для базисной кубической решетки с периодом $a_{B1}=4.428 \text{ \AA}$, соответствующим карбиду $TaC_{0.88}$). Сопоставление положения рассчитанных и наблюдаемых сверхструктурных отражений показывает, что обнаруженная сверхструктура карбида тантала отличается от известных сверхструктур типа M_6C_5 .

Обсудим, с чем связано это отличие.

Если рассматривать только неметаллическую подрешетку, то в сверхструктурах типа M_6C_5 (пр. гр. $C2/m$, $P3_1$ и $C2$) в направлении $[1\bar{1}1]_{B1}$ (или в зависимости от ориентировки элементарной ячейки в эквивалентных

направлениях $[111]_{B1}$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{B1}$, $[\bar{1}\bar{1}1]_{B1}$ последовательно чередуются комплекты неметаллические атомные плоскости, все узлы которых заняты атомами углерода, и частично дефектные (атомами углерода занято только $2/3$ всех узлов, остальные узлы вакантны) неметаллические плоскости, упорядоченные по одному и тому же закону; характер плоскопараллельного смещения дефектных плоскостей $(1\bar{1}\bar{1})_{B1}$ относительно друг друга для каждой из трех сверхструктур различен [16]. Последовательное чередование комплектов и дефектных неметаллических плоскостей $(1\bar{1}\bar{1})_{B1}$ в упорядоченных структурах типа M_6C_5 обусловлено наличием в каналах фазовых переходов беспорядок—порядок луча $k_9^{(3)}$ звезды $\{k_9\}$ (нумерация звезд в статье дается согласно [6, 17]). Звезда $\{k_9\}$ обеспечивает соразмерность всех трех структур, поскольку соответствующее ей межплоскостное расстояние совпадает с одним из межплоскостных расстояний базисной структуры $B1$.

Сравнение нейтронограмм упорядоченного карбида тантала с положениями сверхструктурных отражений, рассчитанными для известных сверхструктур типа M_6C_5 , обнаруживает, что на экспериментальных нейтронограммах отсутствуют отражения в углах $2\theta=19.0, 37.0, 59.0^\circ$ и т. д., соответствующие звезде $\{k_9\}$ упорядочивающейся ГЦК решетки. На нейтронограммах карбида тантала эти отражения расщепляются на сателлиты, например $2\theta=18.0$ и 20.5° (рис. 1). Анализ положения сателлитов свидетельствует о том, что они могут относиться к звезде $\{k_5\}$, лучи которой коллинеарны лучам звезды $\{k_9\}$ и имеют текущие индексы $0 < \mu_5 < 1/2$. Присутствие в канале перехода лучей звезды $\{k_5\}$ фактически означает несоразмерность сверхструктуры карбида тантала.

Из экспериментальных нейтронограмм (рис. 1) можно найти численное значение индекса μ_5 . Лучу $k_9^{(3)}$ коллинеарен луч $k_5^{(6)} = \{\mu_5, -\mu_5, \mu_5\}$. Дифракционный вектор q , совпадающий с волновым вектором $k_5^{(6)}$, по модулю равен $|q| = |k_5^{(6)}| = \sqrt{3}\mu_5$. Отсюда, учитывая зависимость $q = (2a_{B1} \sin \theta) / \lambda$, получим

$$\mu_5 = (2a_{B1} \sin \theta_5) / (\sqrt{3} \lambda), \quad (1)$$

где $\theta_5 \approx 9^\circ$ — угол, соответствующий сверхструктурному отражению, обусловленному волновым вектором длиной $|k_5^{(6)}|$. Расчет показал, что $\mu_5 \approx 0.472$. Таким образом, в канал фазового перехода, связанного с образованием несоразмерной упорядоченной фазы карбида тантала, входит луч $k_5^{(6)} \approx 0.472b_2$ ($b_2 = \{1, -1, 1\}$ — базисный вектор обратной решетки ГЦК кристалла (в единицах $2\pi/a_{B1}$)).

Запишем функции, характеризующие степень (вероятность) заполнения неметаллических плоскостей $(1\bar{1}\bar{1})_{B1}$ атомами углерода в карбиде MC_y . Для соразмерных сверхструктур типа M_6C_5 с учетом соответствующих им функций распределения [6, 16] степень заполнения имеет вид

$$P_c^{(1\bar{1}\bar{1})} = y - (\eta_9/6) \cos(2\pi\mu_9 z), \quad (2)$$

где z — порядковый номер неметаллической плоскости $(1\bar{1}\bar{1})_{B1}$; $\mu_9 = 1/2$. Для несоразмерной упорядоченной структуры, близкой к типу M_6C_5 ,

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

Из уравнений (2), (3) следует, что максимальная степень заполнения равна $P_{\max}^{(1\bar{1}\bar{1})} = y + \eta/6$, а минимальная $P_{\min}^{(1\bar{1}\bar{1})} = y - \eta/6$ (η равно η_9 или η_5 для соразмерной и несоразмерной сверхструктур соответственно).

Функции $P^{(1\bar{1}\bar{1})}$ для соразмерной и несоразмерной упорядоченных структур типа M_6C_5 показаны на рис. 2 (заметим, что изображенные функции имеют физический смысл только на плоскостях $(1\bar{1}\bar{1})_{B1}$).

Как видно из рис. 2, в соразмерных сверхструктурах типа M_6C_5 в направлении $[1\bar{1}\bar{1}]_{B1}$ последовательно чередуются неметаллические атомные

плоскости только с максимальной $P_{\max}^{(1\bar{1}1)}$ и минимальной $P_{\min}^{(1\bar{1}1)}$ степенями заполнения (обозначим их как плоскости типа I и II соответственно). В случае несоизмерной сверхструктуры (рис. 2, б) максимумы и минимумы функции $P^{(1\bar{1}1)}$ перестают совпадать с плоскостями $(1\bar{1}1)_{B1}$, поэтому степень заполнения последних является промежуточной между максимальной и минимальной (плоскости с промежуточной между $P_{\max}^{(1\bar{1}1)}$ и $P_{\min}^{(1\bar{1}1)}$ степенью заполнения обозначим как плоскости типа III). Легко видеть (рис. 2, в), что в несоизмерной сверхструктуре карбида тантала нематаллические плоскости $(1\bar{1}1)_{B1}$ с максимальной степенью заполнения встре-

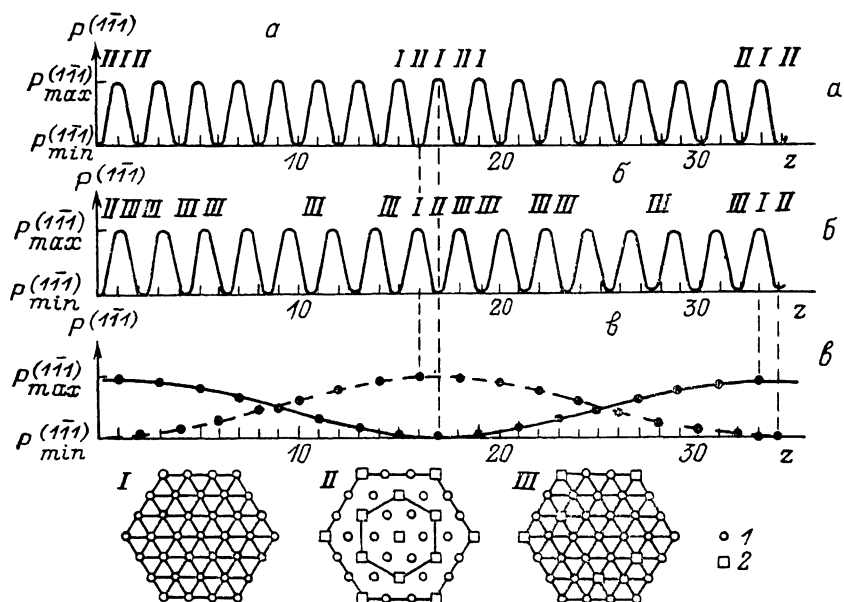


Рис. 2. Степень заполнения $P^{(1\bar{1}1)}$ нематаллических атомных плоскостей в направлении $[1\bar{1}1]_{B1}$ (I — атом углерода, 2 — вакансия).

a — соразмерная сверхструктура типа M_6C_5 ; *б* — несоизмерная сверхструктура карбида тантала; ● — степень заполнения нечетных (сплошная линия) и четных (штрихи) нематаллических плоскостей $(1\bar{1}1)_{B1}$ в несоизмерном упорядоченном карбиде тантала TaC_y . I — полная нематаллическая плоскость $(1\bar{1}1)_{B1}$ с максимальной степенью заполнения $P_{\max}^{(1\bar{1}1)} = y + \eta/6$; II — дефектная упорядоченная нематаллическая плоскость $(1\bar{1}1)_{B1}$ с минимальной степенью заполнения $P_{\min}^{(1\bar{1}1)} = y - \eta/6$; III — дефектная нематаллическая плоскость $(1\bar{1}1)_{B1}$ с промежуточной между $P_{\max}^{(1\bar{1}1)}$ и $P_{\min}^{(1\bar{1}1)}$ степенью заполнения атомами углерода.

чаются через 16—17 нематаллических атомных плоскостей, а не через одну, как в соразмерных сверхструктурах. Таким образом, если период трансляции соразмерной сверхструктуры типа M_6C_5 в направлении $[1\bar{1}1]_{B1}$ равен 5.112 Å, то соответствующий период для несоизмерной упорядоченной структуры в 16—17 раз больше и составляет 84—88 Å. Величина трансляции зависит от состава карбида тантала и режима термообработки. Несовпадение $P_{\max}^{(1\bar{1}1)}$ и $P_{\min}^{(1\bar{1}1)}$ с нематаллическими плоскостями $(1\bar{1}1)_{B1}$ означает также, что в несоизмерной сверхструктуре вероятности заполнения узлов углеродной и вакансионной подрешеток заметно отличаются от 1 и 0 соответственно.

При одинаковой величине параметров дальнего порядка $\eta_6 = \eta_5 = \eta$, разность между степенями заполнения нематаллических плоскостей $(1\bar{1}1)_{B1}$ в несоизмерной и соразмерной сверхструктурах равна

$$P_{\text{inc}}^{(1\bar{1}1)} - P_o^{(1\bar{1}1)} = -(\eta/3) \sin [\pi z (\mu_9 + \mu_5)] \sin [\pi z (\mu_9 - \mu_5)]. \quad (4)$$

Оценим, в какой по счету плоскости $(1\bar{1}1)_{B1}$ неметаллической подрешетки будут совпадать степени заполнения $P_{inc}^{(1\bar{1}1)}$ и $P_c^{(1\bar{1}1)}$ для несоизмерной и соразмерной сверхструктур. В этом случае $P_{inc}^{(1\bar{1}1)} - P_c^{(1\bar{1}1)} = 0$ и из уравнения (4) с учетом численных значений μ_9 и μ_5 следует, что $z \approx 34m$ ($m=0, 1, 2, \dots$ — целое число). Таким образом, степени заполнения неметаллических плоскостей $(1\bar{1}1)_{B1}$ в несоизмерной и соразмерной сверхструктурах типа M_6C_5 совпадают на каждой 34-й плоскости (рис. 2, в).

Несоизмерность сверхструктуры означает отсутствие точного стехиометрического состава упорядоченной фазы, который характерен для соразмерной сверхструктуры. Этим, в частности, объясняется слабая зависимость интенсивности сверхструктурных отражений от состава карбида TaC_y (рис. 1).

Необходимо также отметить, что в упорядоченном карбиде тантала период базисной структуры a_{B1} был больше, чем в неупорядоченном карбиде тантала того же состава. Ранее такой же эффект наблюдался при упорядочении карбидов ниобия [6, 18] и ванадия [19].

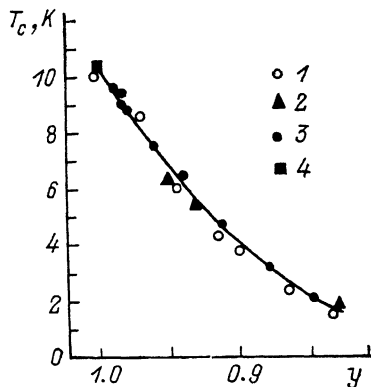


Рис. 3. Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c от состава неупорядоченного карбида тантала TaC_y .

1 — наст. раб., 2 — [1], 3 — [2], 4 — [3].

2. Температура перехода в сверхпроводящее состояние

Проведенное нейтронографическое исследование показало, что закаленные карбиды TaC_y ($y=0.96, 0.94, 0.92, 0.90, 0.87$) находились в неупорядоченном состоянии, а в закаленном карбиде $TaC_{0.83}$ имелась очень небольшая степень дальнего порядка. Отожженные по режимам b и c карбиды $TaC_{0.87}$ и $TaC_{0.83}$ содержали только несоизмерную упорядоченную фазу, близкую к сверхструктурам типа M_6C_5 . Степень дальнего порядка в отожженных карбидах $TaC_{0.87}$ и $TaC_{0.83}$ была меньше теоретически возможной максимальной величины.

Измерения обнаружили, что температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c неупорядоченного карбида TaC_y быстро уменьшается при понижении содержания углерода (для $TaC_{1.00}$, $TaC_{0.96}$, $TaC_{0.94}$, $TaC_{0.92}$, $TaC_{0.90}$, $TaC_{0.87}$ и $TaC_{0.83}$ температура T_c равна 10.1, 8.7, 6.0, 4.4, 3.7, 2.5 и 1.5 К соответственно). Полученные результаты (рис. 3) в пределах ошибок измерений хорошо согласуются с литературными данными [1-3]. Что касается упорядоченных карбидов $TaC_{0.87}$ и $TaC_{0.83}$, то их T_c оказалась незначительно (на 0.2 и 0.6 К соответственно) больше T_c неупорядоченных карбидов того же состава. Наблюдаемый эффект упорядочения очень мал и только для карбида $TaC_{0.83}$ превышает ошибку эксперимента, равную 0.4 К, поэтому можно говорить не об увеличении, а лишь о наметившейся тенденции к увеличению T_c нестехиометрического карбида тантала в результате его упорядочения. Это отличает карбид тантала от карбида ниобия, для которого T_c вследствие упорядочения возрастало в несколько раз [4, 7, 8]. Причиной неодинакового влияния упорядочения на T_c карбидов ниобия и тантала являются, по-видимому, различия образующихся в них соразмерной и несоизмерной сверхструктур.

В работах [7, 9] для объяснения сверхпроводящих свойств упорядоченных и неупорядоченных карбидов была предложена квазидвумерная модель сверхпроводимости, базирующаяся на структурных представле-

ниях. В рассматриваемых соединениях со структурой $B1$ в направлении $[111]_{B1}$ последовательно чередуются металлические и неметаллические атомные плоскости $(111)_{B1}$, причем неметаллические плоскости в зависимости от состава соединения могут быть комплектными или дефектными. Согласно модели [7, 9], в соединениях со структурой $B1$ сверхпроводимость осуществляется благодаря наличию квазидвумерных слоев, состоящих из двух соседних металлических атомных плоскостей $(111)_{B1}$ и расположенной между ними комплектной (не содержащей вакансий) неметаллической плоскости $(111)_{B1}$. Появление вакансий в неметаллических плоскостях приводит к локальным искажениям кристаллической структуры и резкому понижению сверхпроводимости квазидвумерных слоев. Заметим, что в комплектных квазидвумерных слоях плотность электронных состояний $N(E_F)$ существенно больше, чем величина $N(E_F)$ в дефектных квазидвумерных слоях [7]. В стехиометрических карбидах и нитридах $MX_{1.00}$ со структурой $B1$ имеются только комплектные квазидвумерные слои, поэтому соединения $MX_{1.00}$ обладают наибольшими значениями T_c . При отклонении от стехиометрии в неупорядоченном соединении все неметаллические плоскости $(111)_{B1}$ содержат вакансии и в соответствии с этим имеются только дефектные квазидвумерные слои с малой сверхпроводимостью; в результате отклонение от стехиометрии должно приводить к быстрому понижению T_c неупорядоченных карбидов и нитридов. Действительно, именно такое изменение T_c с составом экспериментально наблюдается для всех неупорядоченных сверхпроводящих соединений со структурой $B1$.

При образовании в нестехиометрическом карбиде соразмерной сверхструктуры типа M_6C_5 вакансии перераспределяются таким образом, что в неметаллической подрешетке в направлении $[111]_{B1}$ (или в эквивалентных направлениях $[\bar{1}\bar{1}1]_{B1}$, $[\bar{1}1\bar{1}]_{B1}$, $[1\bar{1}\bar{1}]_{B1}$) последовательно чередуются комплектные и упорядоченные дефектные плоскости $(111)_{B1}$ (рис. 2, а). Это означает, что в упорядоченном карбиде возникает слоистая структура, в которой комплектные квазидвумерные слои чередуются с дефектными и имеются периодические локальные максимумы $N(E_F)$, соответствующие комплектным квазидвумерным слоям [7]. В соответствии с этим T_c упорядоченного соразмерного нестехиометрического карбида должна возрастать до значений, близких к T_c стехиометрического карбида. Именно такое изменение T_c обнаружено [4, 7, 8] для карбида ниобия, в котором образуется соразмерная сверхструктура типа M_6C_5 .

Что касается карбида тантала TaC_y , то в нем образуется несоразмерная сверхструктура, в которой даже при максимальной степени дальнего порядка комплектные квазидвумерные слои встречаются в 8—9 раз реже, чем в соразмерной сверхструктуре M_6C_5 (рис. 2, а, е). Однако, как показывают результаты настоящей работы и ранее проведенных исследований периода базисной решетки [20] и теплоемкости [21, 22], максимальная степень порядка не была достигнута и комплектные квазидвумерные слои, обеспечивающие сверхпроводимость, в исследованном упорядоченном карбиде тантала практически отсутствуют. Вследствие этого различие температур перехода в сверхпроводящее состояние упорядоченного карбида $TaC_{0.83}$ с несоразмерной сверхструктурой и неупорядоченного карбида того же состава оказалось небольшим.

Если в области гомогенности упорядоченной фазы карбида тантала $TaC_{0.79}$ — $TaC_{0.89}$ удастся получить соразмерную сверхструктуру типа M_6C_5 со степенью порядка, близкой к максимальной, то можно ожидать, что в этом случае влияние упорядочения на T_c карбида тантала будет достаточно велико и сравнимо с изменением T_c , наблюдаемым при упорядочении карбида ниобия.

Список литературы

- [1] Toth L. E., Ishikawa M., Chang Y. A. // Acta Met. 1968. V. 16. N 9. P. 1183—1187.
- [2] Giorgi A. L., Sklarz E. G., Storms E. K., Bowman A. L., Matthias B. T. // Phys. Rev. 1962. V. 125. N 3. P. 837—838.

- [3] Pessal N., Gold R. E., Johansen H. A. // *J. Phys. and Chem. Solids*. 1968. V. 29. N 1. P. 19—32.
- [4] Ремпель А. А., Гусев А. И., Гололобов Е. М., Прыткова Н. А., Томило Ж. М. // *ФТТ*. 1986. Т. 28. № 1. С. 279—281.
- [5] Ремпель А. А., Гусев А. И., Гололобов Е. М., Прыткова Н. А., Томило Ж. М. // *Журн. физ. химии*. 1987. Т. 61. № 7. С. 1761—1766.
- [6] Гусев А. И., Ремпель А. А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 308 с.
- [7] Gusev A. I., Rempel A. A. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1989. V. 159. N 1. P. 211—224.
- [8] Каримов Ю. С., Уткина Т. Г. // *Письма в ЖЭТФ*. 1990. Т. 51. № 9. С. 468—470.
- [9] Ремпель А. А., Гусев А. И. // Тез. докл. конф. «Металлофизика сверхпроводников». Киев, Ин-т металлофизики АН УССР, 1986. Ч. 1. С. 76—77.
- [10] Ремпель А. А., Липатников В. Н., Гусев А. И. // *ДАН СССР*. 1990. Т. 310. № 4. С. 878—882.
- [11] Липатников В. Н., Гусев А. И., Ремпель А. А., Швейкин Г. П. // *ДАН СССР*. 1987. Т. 297. № 4. С. 849—853.
- [12] Gusev A. I., Rempel A. A., Lipatnikov V. N. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1988. V. 106. N 2. P. 459—466.
- [13] Липатников В. Н., Ремпель А. А., Гусев А. И. // *Журн. физ. химии*. 1983. Т. 62. № 3. С. 589—593.
- [14] Gusev A. I. // *Philosoph. Mag. B*. 1989. V. 60. N 3. P. 307—324.
- [15] Гусев А. И. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. № 9. С. 2752—2760.
- [16] Gusev A. I., Rempel A. A. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1987. V. 20. N 31. P. 5011—5025.
- [17] Ковалев О. В. Неприводимые представления пространственных групп. Киев: Изд-во АН УССР, 1961. 154 с.
- [18] Ремпель А. А., Гусев А. И. // *Кристаллография*. 1985. Т. 30. № 6. С. 1112—1115.
- [19] Athanassiadis T., Lorenzelli N., de Novion C. H. // *Ann. Chim. France*. 1987. V. 12. N 2. P. 129—142.
- [20] Липатников В. Н., Ремпель А. А., Гусев А. И. // *Изв. АН СССР, неорг. материалы*. 1990. Т. 26. № 12. С. 2522—2526.
- [21] Липатников В. Н., Ремпель А. А., Гусев А. И. // *ФТТ*. 1989. Т. 31. № 10. С. 285—287.
- [22] Гусев А. И., Ремпель А. А., Липатников В. Н. // *Журн. физ. химии*. 1990. Т. 64. № 9. С. 2343—2348.

Институт химии УО АН СССР
Свердловск

Поступило в Редакцию
25 января 1991 г.