

26. Vysotsky, Yu. B. Thermodynamics of the Clusterization Process of Cis Isomers of Unsaturated Fatty Acids at the Air/Water Interface [Text] / Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., Aksenenko, E. V., et al. // J. Phys. Chem. B. — 2009. — V. 113. — P. 4347–4359.
27. Vysotsky, Yu. B. Quantum-Chemical Description of the Thermodynamic Characteristics of Clusterization of Melamine-type Amphiphiles at the Air/Water Interface [Text] / Vysotsky, Yu. B., Shved, A. A., Belyaeva, E. A., Aksenenko, E. V., et al. // J. Phys. Chem. B. — 2009. — V. 113. — P. 13235–13248.
28. Vysotsky, Yu. B. Simplified method of the quantum chemical analysis for determination of thermodynamic parameters of 2D cluster formation of amphiphilic compounds at the air/water interface [Text] / Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Vollhardt, D., Aksenenko, E. V., et al. // J. Coll. Int. Sci. — 2008. — V. 326. — P. 339–346.
29. Weissbuch, I. Separation of Enantiomers and Racemate Formation in Two-Dimensional Crystals at the Water Surface from Racemic  $\alpha$ -Amino Acid Amphiphiles: Design and Structure [Text] / Weissbuch, I., Berfeld, M., Bouwman, W., Kjaer, K., et al. // J. Am. Chem. Soc. — 1997. — V. 119. — P. 933–942.
30. Kitano, M. Molecular Structure of Acetamide as Studied by Gas Electron Diffraction [Text] / Kitano, M., Kuchitsu, K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1973. — V. 46. — P. 3048–3051.
31. Stull, D. R.; Westrum, E. F., Jr.; Sinke, G. C. The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds [Text] / Stull, D. R.; Westrum, E. F., Jr.; Sinke, G. C. — N.-Y., John Wiley & Sons, 1969. — 865 p.
32. Dean, J. Lange's handbook of chemistry [Text] / Dean, J.-N.-Y., McGRAV-HILL, INC., 1999. — 1000 p.
33. Pedley, J. B. Thermochemical Data of Organic Compounds, 2<sup>nd</sup> ed. [Text] / Pedley, J. B., Naylor, R. D., Kirby, S. P.-N.-Y., Capman and Hall, 1986. — 792 p.
34. Taylor, R. The geometry of the N-H...O=C hydrogen bond. 3. Hydrogen-bond distances and angles [Text] / Taylor, R., Kennard, O., Versichel, W. // Acta Cryst. B. — 1984. — V. B40. — P. 280–288.
35. Baker, E. N. Hydrogen bonding in globular proteins. [Text] / Baker, E. N., Hubbard, R.E. // Prog. Biophys. Mol. Biol. — 1984. — V. 44. — P. 97–179.

Надійшла до редколегії 12.01.2012.

© Фомина Е.С., Беляева Е. А., Смирнов Я.Ю., Высоцкий Ю.Б., 2012

УДК 541.1

**В.В. Приседский, Е.И. Волкова (ДонНТУ)**

### **КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ СКОЛЬЖЕНИЯ, ЛИНЕЙНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ В СТРУКТУРЕ ПЕРОВСКИТА**

*Формирование структурно-чувствительных свойств функциональных материалов связано с их дефектностью. В данной работе методами кристаллографии проанализировано возможное строение и энергетическая устойчивость плоскостных дефектов в структуре перовскита, в частности дефектов упаковки, образующихся при пластической деформации и не связанных с нарушением стехиометрии.*

**Ключевые слова:** структура перовскита, модель жестких сфер, протяженные дефекты, дислокации, дефекты упаковки, плоскости скольжения.

*Формування структурно-чутливих властивостей функціональних матеріалів пов'язане з їх дефектністю. У даній роботі методами кристаллографії проаналізовано можливу будову і енергетичну стійкість площинних дефектів в структурі перовскіту, зокрема дефектів упаковки, що утворюються при пластичній деформації і не пов'язаних з порушенням стехіометрії.*

**Ключові слова:** структура перовскіту, модель жорстких сфер, протяжні дефекти, дислокації, дефекти упаковки, площина ковзання.

Широко известна роль протяженных дефектов (дислокаций, дефектов упаковки и др.) в формировании важнейших свойств – пластичности и прочности – металлов и сплавов

[1, 2–6]. Исследования протяженных дефектов в неметаллических объектах длительное время сдерживались трудностью изготовления из них тонких фольг для просвечивающей элек-

тронной микроскопии – наиболее мощного средства прямого наблюдения линейных и поверхностных дефектов. Создание и развитие техники ионного утонения, совпавшее по времени с годами интенсивного изучения лунных минералов, устранили принципиальные методические трудности, а полученные результаты микроскопических исследований опровергли распространенное ранее мнение о несущественной роли протяженных дефектов в малопластичных неметаллических веществах, стимулировав огромный интерес к их изучению [7, 8].

Цель настоящей работы – теоретический кристаллографический анализ строения возможных протяженных дефектов в структуре перовскита, на основе которой реализуются целые семейства материалов с особыми функциональными свойствами. Рассмотрим сначала несовершенства, не связанные с нарушением стехиометрии.

Структура перовскита  $ABO_3$  характеризуется плотнейшей упаковкой ионов кислорода и металла А (рис.1). Плотнупакованные плоскости  $\{111\}$  содержат в направлениях  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  плотноупакованные ряды, состоящие только из анионов, которые через один чередуются с рядами, составленными попеременно анионами и катионами А. Все тетраэдры  $AO_3$  в плотнейшей упаковке образованы тремя анионами и одним катионом А и не заселены. Из каждых четырех октаэдров в упорядоченной структуре три  $A_2O_4$  образованы четырьмя анионами и двумя катионами А, занимающими противоположные вершины, а один  $O_6$  – только анионами. Все октаэдрические узлы первого типа в плотнейшей упаковке не заселены, в то время как все пустоты внутри анионных октаэдров заняты катионами металла В.

Кристаллографический анализ плотноупакованных структур по существу основан на применимости к составляющим кристалл частицам модели жестких сфер. Эта модель достаточно удачно отвечает основным

особенностям взаимодействия частиц в кристаллах с ненаправленными химическими связями (т.е. металлическими, ионными, ван-дер-ваальсовыми): быстрое нарастание сил отталкивания вследствие перекрытия заполненных электронных оболочек при сближении атомов на расстояния меньше равновесных, центральную симметрию и ненаправленность сил притяжения.

Согласно выводам теории дислокаций [1, 5], подвижность дислокаций, а значит, и возможность пластической деформации тем выше (а барьер Пайерлса – критическое напряжение старта дислокаций – тем ниже), чем меньше величина вектора Бюргерса  $\vec{b}$  (энергетический критерий Франка) и больше межплоскостное расстояние  $d_{hkl}$  по нормали к плоскости скольжения. Поэтому направление скольжения почти всегда совпадает с плотноупакованным, а плоскостями легкого скольжения являются кристаллографические плоскости с малыми индексами и высокой ретикулярной плотностью. Если в скольжении принимают участие расщепленные дислокации, плоскостью скольжения должна быть плоскость с низкой энергией дефекта упаковки.

В структуре перовскита наибольшие межплоскостные расстояния следующие:  $d_{111} = a/\sqrt{3} = 0,577 a$ ,  $d_{100} = 0,500 a$ ,  $d_{110} = a/(2\sqrt{2}) = 0,354 a$ , где  $a$  – параметр элементарной ячейки. Рассмотрим соответствующие им системы скольжения.

### 1. Скольжение в плоскостях типа $\{111\}$ .

Если пренебречь различием между катионами А и анионами О, последовательность атомных слоев  $\{111\}$  в структуре перовскита аналогична упаковке в гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке (рис.1 а).

При обсуждении плотноупакованных структур общепринято обозначать последовательность атомных (шаровых) слоев вдоль  $\langle 111 \rangle$  ГЦК решетки как  $abcabc$ , а вдоль  $[0001]$



чен узел катиона А, а номерами 2, 3 и 4 – анионные узлы. Все остальные узлы (или шары при их правильной упаковке) в каждом из слоев могут быть получены тождественными трансляциями выбранных четырех неэквивалентных позиций и таким образом приобретают соответствующие обозначения (рис.1б). На рисунке 1б обозначены также узлы третьего слоя *c*, атомы которого не изображены на проекции. Последовательность *abc* полностью характеризует повторяемость упаковки вдоль  $\langle 111 \rangle$  в перовскитовой структуре, и, следовательно, система обозначений узлов плотноупакованных слоев в проекции на  $\{111\}$  (рис.1б) является полной.

Все проекции тетра- или октаэдрических пустот, образуемых плот-

ноупакованными шарами, совпадают с какими-либо из уже обозначенных позиций. Так каждый из тетраэдрических (незаселенных) узлов между атомами слоев *a* и *b* проектируется в атом нижнего *a* или *b* верхнего слоя, а каждый из октаэдрических узлов – в один из атомов слоя *c*. Это позволяет присвоить пустотам в плотнейшей упаковке соответствующие обозначения из числа уже введенных. Например, катионы В в октаэдрических узлах между слоями *a* и *b* занимают позиции *c1*, между слоями *b* и *c* – *a1*, между слоями *a* и *c* – *b1*.

Заселенность структуры перовскита по слоям  $\{111\}$  в принятой системе обозначения узлов схематически представлена в табл. 1.

**Таблица 1.** Заселенность слоев  $\{111\}$  в перовскитовой структуре

$z \cdot 2 \sqrt{3} / a$	Заселенные узлы	Заселяющие ионы
4	<i>c1, c2, c3, c4</i>	А, О, О, О
3	<i>a1</i>	В
2	<i>b1, b2, b3, b4</i>	А, О, О, О
1	<i>c1</i>	В
0	<i>a1, a2, a3, a4</i>	А, О, О, О
-1	<i>b1</i>	В
-2	<i>c1, c2, c3, c4</i>	А, О, О, О

Рассмотрим скольжение плотноупакованного слоя *b* (а с ним и всей верхней части кристалла) по слою *a*. Возможные направления векторов Бюргерса скользящих дислокаций указаны на рис.1б. Наиболее низкий барьер Пайерлса отвечает направлениям элементарных смещений типа  $\langle \bar{2}11 \rangle$ : при этом шар верхнего слоя по «желобу» смещается из лунки *b* в соседнюю лунку *c* между атомами нижнего слоя. Кратчайший вектор тождественной трансляции  $a \langle \bar{1}10 \rangle$  лежит в плотноупакованном направлении и согласно энергетическому критерию Франка является наиболее вероятным вектором Бюргерса полной дислокации. На уровне элементарных смещений шаров прохождения полной дислокации  $a \langle \bar{1}10 \rangle$  не

является одноступенчатым процессом. Например, при векторе Бюргерса  $[\bar{1}01]$  ион А, находящийся первоначально в регулярном положении *b1*, будет смещаться к соседнему регулярному положению по маршруту

$$b1 - c1 - b3 - c2 - b1 \quad (1)$$

(от лунки к лунке в слое *a*). Ввиду устойчивого положения шаров в лунках плотноупакованного слоя в плоскости скольжения могут возникнуть области, где ионы верхнего слоя занимают нерегулярные положения относительно ионов нижнего слоя. Эти области представляют собой дефекты упаковки, а границы между ними и между дефектами упаковки и совершенной частью кристалла – частичные дислокации. Для системы сколь-

жения  $\langle \bar{1}01 \rangle$   $\{111\}$  полная дислокация может расщепиться на четыре частичных дислокаций, соответствующих дислокациям Шокли в ГЦК ре-

шетке, и три дефекта упаковки, как показано схематически на рис.2а. Расщепление соответствует следующей дислокационной реакции

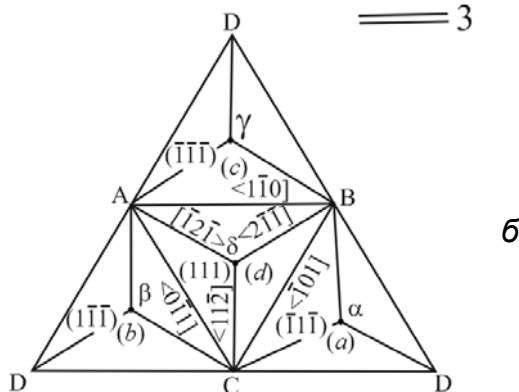
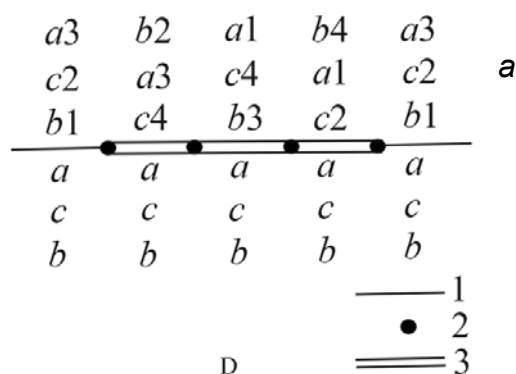
$$\langle \bar{1}01 \rangle = \frac{1}{6} \langle \bar{2}11 \rangle + \frac{1}{6} \langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle + \frac{1}{6} \langle \bar{2}11 \rangle + \frac{1}{6} \langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle \quad (2)$$

или

$$2\text{СВ} = \text{С}\delta + \delta\text{В} + \text{С}\delta + \delta\text{В} \quad (2a)$$

где последнее уравнение записано в символике стандартного тетраэдра Томпсона (рис.2б), удобного для анализа дислокационных процессов в ГЦК структурах [166, 261, 264].

лородные октаэдры  $\text{O}_6$ , зато появляются октаэдры с одним катионом  $\text{AO}_5$  и октаэдры  $\text{A}_2\text{O}_4$  с двумя катионами, расположенными на одном ребре. Вместо тетраэдров состава  $\text{AO}_3$  появляются чисто кислородные тетраэдры  $\text{O}_4$  и тетраэдры состава  $\text{A}_2\text{O}_2$ .

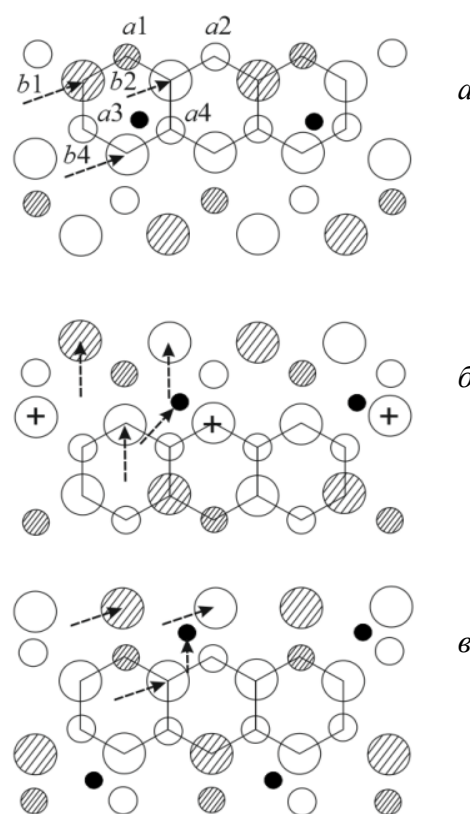


**Рис. 2.** Схема расщепления полной дислокации  $1/2 \langle \bar{1}10 \rangle$  в плоскости скольжения  $\{111\}$  (а). 1 – плоскость скольжения, 2 – частичная дислокация  $1/6 \langle \bar{2}11 \rangle$ , 3 – дефект упаковки. В каждом из слоев выше плоскости скольжения один из ионов выбран в качестве реперного и указаны его новые положения после сдвига.

Принятые обозначения в стандартном тетраэдре Томпсона (б)

Дефекты упаковки, образующиеся при расщеплении скользящей дислокации с  $\bar{b} \langle \bar{1}01 \rangle$ , обладают рядом особенностей (рис.3).

Прежде всего, необходимо отметить изменение характера координационных полиэдров. В плоскости скольжения исчезают чисто кис-



**Рис. 3.** Структуры дефектов упаковки, возникающие в решетке перовскита при скольжении  $\langle \bar{1}01 \rangle$   $\{111\}$ . Смещения ионов верхнего слоя составляют:  $b_1$ – $c_4$  (а),  $b_1$ – $b_3$  (б),  $b_1$ – $c_2$  (в)

Пунктирными стрелками на рисунке показаны смещения атомов верхнего слоя  $b$  при последовательном прохождении частичных дислокаций типа  $\frac{1}{6} \langle \bar{2}11 \rangle$ , которое соот-

ветствует рассматриваемому маршруту (4.1) смещений иона из регулярного положения  $b_1$ . При скольжении плотноупакованных слоев друг по другу катионы В, занимающие октаэдрические междоузлия в регулярной структуре, не могут, очевидно, сохранить свое первоначальное положение по отношению к каждому из слоев и должны смещаться в новые октаэдрические узлы. Направления смещений ионов В отличаются при этом на  $\sim 60^\circ$  от направлений смещений ионов в плотноупакованных слоях. Такой механизм движения катионов в плотноупакованной структуре анионов впервые наблюдался Кронбергом в корунде и назван синхросдвигом [9, 10]. В результате несимметричного расположения катионов А в октаэдрах плотнейшей упаковки катионы В смещаются из центров октаэдров.

С помощью кристаллографических признаков легко установить неустойчивость строения дефектов упаковки в плоскостях  $\{111\}$  перовскитовой решетки. Согласно закону Полинга в устойчивой ионной структуре валентность каждого аниона равна сумме валентных усилий соседних с ним катионов [11]. Под валентным усилием подразумевается отношение  $z/K$ , где  $z$  — валентность катиона, а  $K$  — его координационное число. Для катионов А, занимающих смежные вершины октаэдров, и для анионов в вершинах тетраэдров  $O_4$  (обозначены знаком «+» на рис.3б) в ближайшем окружении не хватает одного иона противоположного знака. Отклонение от правила Полинга для обоих ионов равно  $1/6$ . Неустойчивость (повышенная энергия) структуры дефектов упаковки обусловлена силами отталкивания ионов одного знака, оказавшихся в результате скольжения в соседних узлах.

Таким образом, дефекты упаковки, возникающие при скольжении в плоскостях  $\{111\}$  перовскитовой решетки, должны иметь достаточно вы-

сокую энергию образования, что соответствует очень малым расстояниям между частичными дислокациями, возникающими при диссоциации по реакции (2). В то же время структуры всех трех типов дефектов упаковки весьма близки между собой. Поэтому частичные дислокации в плоскости скольжения  $\{111\}$  должны легко расщепляться. Например

$$\frac{1}{2} \langle \bar{1}01 \rangle = \frac{1}{6} \langle \bar{2}11 \rangle + \frac{1}{6} \langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle \quad (3)$$

или

$$CB = C\delta + \delta B \quad (3a)$$

## 2. Скольжение в плоскостях типа $\{100\}$

Плоскости  $\{100\}$  перовскитовой решетки содержат два взаимноперпендикулярных плотноупакованных ряда:  $\langle 011 \rangle$  и  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ . В направлениях  $\langle 011 \rangle$  попеременно чередуются слои состава АО) ионы А и О чередуются в плотноупакованных направлениях) и  $BO_2$  (чисто кислородные плотноупакованные ряды).

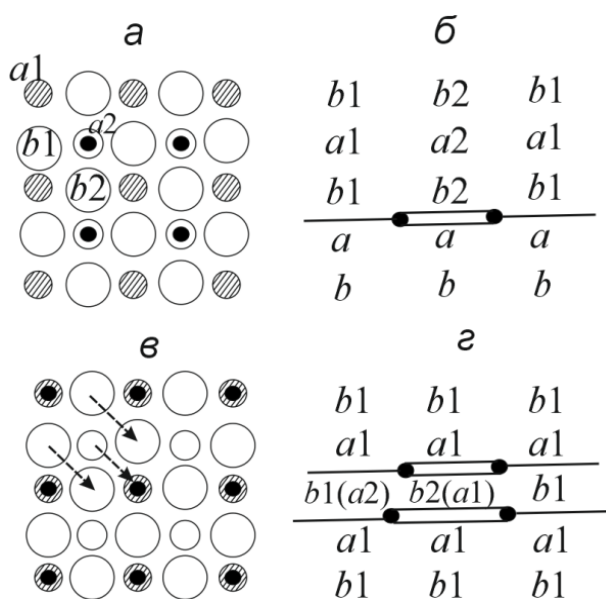
В каждом слое могут быть выделены по две кристаллографически неэквивалентные позиции в плотноупакованных рядах:  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  и  $b_2$  (рис.4а).

Позиции катионов В в слоях  $b$  проектируются в узлы  $a_2$  соседнего слоя  $a$  регулярной структуры. В терминах принятой системы обозначений узлов заселенность слоев  $\{100\}$  описывается так, как показано в табл. 2.

**Таблица 2.** Заселенность слоев  $\{100\}$  перовскитовой решетки

Высота слоя $z' \cdot 2/a$	Заселенные узлы	Заселяющие ионы
2	$a_1, a_2$	А, О
1	$a_2, b_1, b_2$	В, О, О
0	$a_1, a_2$	А, О
-1	$a_2, b_1, b_2$	В, О, О

Кратчайший вектор тождественного преобразования  $\langle 010 \rangle$  лежит в направлении чередования знаков заряда ионов и поэтому не может быть направлением легкого скольже-



**Рис. 4.** Скольжение в плоскостях {100}: проекция регулярной структуры в направлении <100> (а), схема образования (б) и структура (в) дефекта упаковки  $1/2\langle 100 \rangle\{100\}$ ; схема расщепления на половинные дислокации в двух смежных плоскостях скольжения {100} (г)

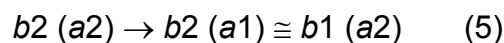
ния в ионном кристалле. Ряды одинаково заряженных ионов вытянуты вдоль направлений <011>. В плоскостях  $b$  вектор  $1/2\langle 011 \rangle$  соответствует тождественной трансляции в подрешетке кислорода. Это наводит на мысль о возможности расщепления полной дислокации с вектором Бюргерса <011> на частичные (половинные)

$$\langle 011 \rangle = \frac{1}{2}\langle 011 \rangle + \frac{1}{2}\langle 011 \rangle \quad (4)$$

Схема расщепления по реакции (4) приведена на рис.4б, а структура образующегося дефекта упаковки – на рис.4в. Дефект упаковки не нарушает когерентность кислородной подрешетки, но производит «сбой» в подрешетке катионов А: выше плоскости дефекта они занимают положения  $a_2$ , ниже –  $a_1$ . Если рассматривать ионные составляющие А и О перовскитовой решетки как компоненты упорядоченного раствора, то подобный сбой следует трактовать как антифазную границу. Все координационные октаэдры с центрами в слое  $b$  непосредственно над плоскостью

скольжения имеют нерегулярный состав  $AO_5$ . Энергия дефекта упаковки повышена из-за электростатического отталкивания между близко расположенными катионами А и В.

Существует интересная возможность значительного расщепления дислокация при скольжении в плоскостях {100}. Представим, что расщепление полных дислокаций по реакции (4) происходит одновременно в двух соседних плоскостях скольжения по обе стороны слоя  $b$ . Как видно из схемы такого процесса (рис.4г), по обе стороны сдвоенного дефекта упаковки кристаллические решетки когерентны. Когерентна и кислородная подрешетка в слое  $b$ , лежащего между дефектами упаковки, так как смещение  $b_1 - b_2$  составляет полную трансляцию в этой подрешетке. Нарушение когерентности связано со сбоем только в подрешетке ионов В, пока они сохраняют в слое свои первоначальные позиции  $a_2$ . Однако при скольжении катионы В могут быть смещены по механизму синхросдвига в соседние узлы  $a_1$ :



Заселение слоя  $b_2(a_1)$  полностью тождественно слою  $b_1(a_2)$ , различие состоит лишь в выборе порядка нумерации неэквивалентных позиций в кислородной подрешетке. В результате кристаллическая структура оказывается полностью когерентной при пересечении двойного дефекта упаковки и его энергия равна нулю (по существу, в этом месте решетки теперь вообще нет дефекта). Некоторая избыточная энергия будет связана, конечно, с отталкиванием двух частичных дислокаций одного знака по каждую из сторон двойного дефекта. В результате отталкивания «двойной дефект» будет окаймлен единичным дефектом между частичными дислокациями, структура которого рассмотрена выше.

Таким образом, анализ показывает возможность значительного расщепления на половинные дислокации переползанием и скольжением по системе  $\langle 011 \rangle \{100\}$  в двух смежных плоскостях, граничащих с кислородными слоями  $b$ .

### 3. Скольжение в плоскостях типа $\{110\}$

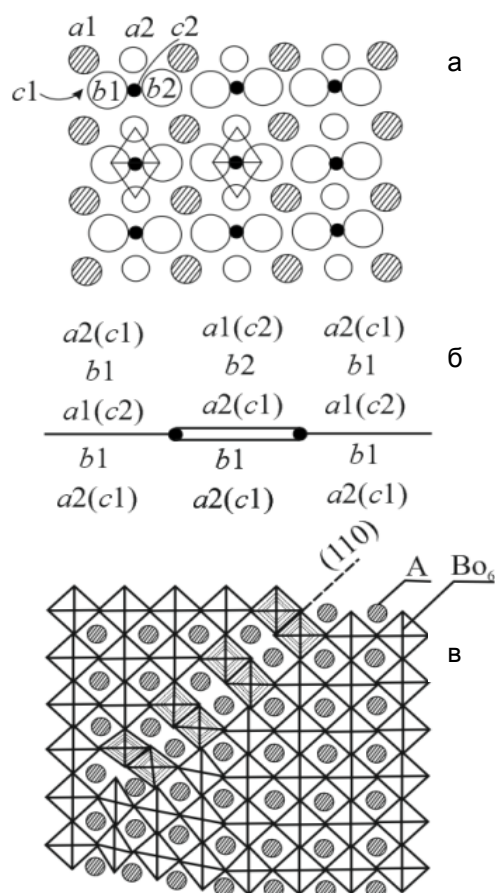
Каждая из таких атомных плоскостей содержит плотноупакованные ряды только в одном направлении  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ . В направлении  $\langle 110 \rangle$  попеременно чередуются плоскости составов  $ABO$  ( $a$ ) и  $O_2$  ( $b$ ). Катионы  $B$  не проектируются ни в один из узлов плотноупакованных рядов на плоскости  $\{110\}$  и для занимаемых ими позиций необходимо ввести специальные обозначения (рис.5а). Периодичность чередования слоев, как видно из табл.3, характеризуется последовательностью ...  $a1\ b\ a2\ b\ \dots$

**Таблица 3.** Заселенность слоев  $\{110\}$  перовскитовой решетки

Высота слоя	Заселенные узлы	Заселяющие ионы
2	$a1, a2, c1$	A, O, B
1	$b1, b2$	O, O
0	$a1, a2, c2$	A, O, B
-1	$b1, b2$	O, O
-2	$a2, a1, c1$	A, O, B

В чисто кислородных слоях  $b$  кратчайший вектор плотноупакованного направления  $1/2 \langle 1\bar{1}0 \rangle$  отвечает тождественной трансляции; следовательно, расщепление дислокаций по реакции (4) вероятно и в плоскостях скольжения  $\{110\}$ . Для структуры возникающего дефекта упаковки (рис.5б) характерен «сбой фазы» катионных плоскостей на противоположных сторонах дефекта. Эта особенность очень ясно видна на проекции вдоль направления  $\langle 001 \rangle$  (рис.5в).

В плоскости дефекта упаковки кислородные октаэдры сопряжены своими ребрами. Пользуясь терминологией, используемой для упоря-



**Рис. 5.** Скольжение в плоскостях  $\{110\}$ : проекция регулярной структуры в направлении  $\langle 110 \rangle$  (а), схема образования (б) и структура (в) дефекта упаковки (антифазной границы)  $1/2 \langle 1\bar{1}0 \rangle \{110\}$

доченных сплавов, такой дефект следует классифицировать как антифазную границу. Энергия антифазной границы  $1/2 \langle 1\bar{1}0 \rangle \{110\}$ , очевидно, достаточно велика – она обусловливается сильным электростатическим отталкиванием ионов одинакового знака в соседних с плоскостью скольжения плотноупакованных рядах  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ . Следовательно, значительное расщепление по реакции (4) в одной плоскости скольжения  $\{110\}$  маловероятно.

Однако, как и в случае скольжения  $\langle 011 \rangle \{100\}$ , при одновременном расщеплении полных дислокаций на половинные в соседних плоскостях скольжения по обе стороны от чисто кислородного слоя  $b$  когерентность решетки при пересечении двойного дефекта полностью восстанавливается. Отметим, что в данном случае



для восстановления когерентности нет необходимости каких-либо дополнительных смещений ионов, например, синхросдвига катионов В. Таким образом, в системе скольжения  $\langle 1\bar{1}0 \rangle \{110\}$  также возможно значительное расщепление на половинные дислокации в двух смежных плоскостях скольжения.

Сопоставляя результаты анализа систем скольжения в плоскостях  $\{111\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ , отметим, что хотя в указанной последовательности их перечисления значительно снижаются межплоскостные расстояния (и, следовательно, повышается глубина лунок — высота барьеров Пайерлса, определяющих легкость скольжения дислокаций), в этом же направлении повышается вероятность образования двойного дефекта упаковки с малой энергией. Поэтому легкость скольжения по плоскостям  $\{100\}$  и  $\{110\}$ , очевидно, не только не меньше, но даже больше, чем по плотноупакованным плоскостям  $\{111\}$ .

Низкая энергия двойного дефекта упаковки связана с восстановлением когерентности решетки при расщеплении на половинные дислокации в двух смежных плоскостях скольжения, между которыми заключен слой, содержащий только кислородные плотноупакованные ряды, либо дополнительно к анионным рядам малые катионы В. В последнем случае для восстановления когерентности необходим дополнительный синхросдвиг в подрешетке В.

Обратим внимание, что чисто кислородные слои  $O_3$  с плотноупакованными рядами имеются и в системе плоскостей  $\{112\}$  перовскитовой решетки, где они чередуются с чисто

катионными слоями состава АВ. Отсюда следует возможность значительного расщепления по реакции (4) в двух смежных слоях АВ и, следовательно, можно предсказать существенную роль скольжения по системе  $\langle 1\bar{1}0 \rangle \{112\}$ .

### Выводы

Методами кристаллографии проанализированы возможное строение и энергетическая устойчивость плоскостных дефектов в структуре перовскита, в частности дефектов упаковки, образующихся при пластической деформации и не связанных с нарушением стехиометрии. Установлена высокая энергия дефектов упаковки, возникающих при диссоциации полных дислокаций в плотноупакованных плоскостях  $\{111\}$ , которая обусловлена искажениями координационных полиэдров и значительными отклонениями от выполнения правил Полинга устойчивости структур ионных кристаллов.

Показана возможность энергетически выгодной диссоциации ядер полных дислокаций на половинные по реакции

$$\langle 011 \rangle = \frac{1}{2}\langle 011 \rangle + \frac{1}{2}\langle 011 \rangle$$

путем переползания в соседнюю плоскость скольжения относительно атомного слоя, составленного из чисто анионных плотно упакованных рядов. Такая диссоциация составляет механизм легкого дислокационного скольжения в структуре перовскита. В соответствии с этой моделью малоиндексными плоскостями легкого скольжения являются:  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{211\}$ .

### Список использованной литературы

1. Хирт Дж. Теория дислокаций / Дж. Хирт, И. Лоте. — М.: Атоиздат, 1972. — 599 с.
2. Фридель Ж. Дислокации / Ж. Фридель. — М.: Мир, 1967. — 626 с.
3. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций / С. Амелинкс. — М.: Мир, 1968. — 440 с.
4. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов / И.И. Новиков. — М.: Металлургия, 1975. — 208 с.
5. Полухин П.И. Физические основы пластической деформации / П.И. Полухин, С.С. Горелик, В.К. Воронцов. — М.: Металлургия, 1982. — 584 с.

6. Миркин Л.И. Физические основы прочности и пластичности / Л.И. Миркин. — М.: Изд-во МГУ, 1968. — 538 с.
7. Электронная микроскопия в минералогии / Сб. под ред. Венка Г.-Р. — М.: Мир, 1979. — 541 с.
8. Application of Transmission Electron Microscopy to Engineering Practice in Ceramics (a Special Issue) // J. Amer. Ceram. Soc. — 1979. — V. 62, № 5–6. — P. 225–304.
9. Hornstra J. Dislocation, Stacking Faults and Twins in the Spinel Structure / Hornstra J. // J. Phys. Chem. Solids. — 1960. — V. 15, № 3/4. — P. 311–323.
10. Kronberg M.L. Plastic Deformation of Single Crystals of Sapphire: Basal Slip and Twinning / Kronberg M.L. // Acta Metall. — 1957. — V. 5, № 9. — P. 508–524.
11. Prisedsky V.V. Electron Microscopy Study of Structure Defects in PZT Materials / Prisedsky V.V., Pan'ko G.F., Klimov V.V. // Abstracts of Fifth International Meeting on Ferroelectricity, Penn-State University. — 1981. — P. 16–31.

Надійшла до редколегії 30.01.2012.

© Приседский В.В., Волкова Е.И., 2012

УДК 541.123

**В.Г.Матвиенко, Л.С.Нифантова, Н.Ю.Траховцов, В.В.Кулик (ДонНТУ)**

### **ФЛЮИДНЫЕ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ДИОКСИД УГЛЕРОДА-ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ – $\gamma$ -БУТИРОЛАКТОН ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ**

*В ячейке переменного объема изучено равновесие жидкость – пар, жидкость – жидкость – пар в системе диоксид углерода – диэтиленгликоль –  $\gamma$ -бутиролактон при температурах 0–50°C и давлениях до 9 МПа. Установлены концентрационные границы области расщепления в жидкой фазе.*

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, природный газ, диоксид углерода, осушка газа.

*В комірці змінного об'єму вивчено рівновагу рідина – пара, рідина – рідина – пара в системі диоксид вуглецю – диетиленгліколь –  $\gamma$ -бутиролактон при температурах 0–50°C і тиску до 9 МПа. Встановлені концентраційні межі області розшарування в рідкій фазі.*

**Ключові слова:** фазові рівноваги, природний газ, диоксид вуглецю, осушка газу.

При подготовке природного газа к транспорту, а также при очистке технологических газов, применяемых в качестве сырья для синтеза разнообразных органических продуктов, в качестве осушителя широкое распространение получил диэтиленгликоль (ДЭГ) [1, 2]. Эффективность осушки газа существенно увеличивается при понижении температуры процесса. Однако из-за высокой вязкости и высокой температуры кристаллизации ДЭГ невозможно использовать для этих целей при температурах ниже 10°C.  $\gamma$ -бутиролактон ( $\gamma$ -БЛ) по сравнению с ДЭГ обладает гораздо меньшей вязкостью и более низкой температурой кристаллизации. Смеси ДЭГ с  $\gamma$ -БЛ имеют невысокую вяз-

кость и низкие температуры кристаллизации и могут быть использованы в процессах низкотемпературной осушки газа. Одним из распространенных компонентов природного газа, который необходимо удалять перед подачей газа в магистральные газопроводы, является диоксид углерода [1]. На кафедре физической и органической химии Донецкого национального технического университета ранее была изучена растворимость диоксида углерода в  $\gamma$ -БЛ и ДЭГ [3,4]. При высоком парциальном давлении этого газа растворимость его в ДЭГ настолько велика, что ДЭГ можно использовать и в качестве поглотителя CO<sub>2</sub>. Растворимость диоксида углерода в ДЭГ носит ограниченный характер, то есть