

3. Сондерс Б. Химия и токсикология органических соединений фосфора и фтора.— М.: Мир.— 1961.— 424 с.
4. Гололобов Ю. Г., Оганесян А. С. Холиновые аналоги в ряду винилфосфатов // Изв. АН СССР. Сер. хим.— 1987.— № 10.— С. 2333—2334.
5. Комбинированное торможение холинэстеразы из сыворотки крови лошади / А. П. Бресткин, И. Л. Брик, Р. И. Волкова и др. // Докл. АН СССР.— 1971.— 200, № 1.— С. 103—106.
6. De Jong L. P. A., Van Dijk C. Inhibition of acetylcholinesterase by the enantiomers of isopropyl S-2-trimethylammonioethyl methylphosphonothioate iodide // Biochim. Biophys. Acta.— 1972.— 268.— Р. 680—689.
7. Пространственные и электронные эффекты в ингибировании ацетилхолинэстеразы β-хлорвинилфосфатами / Ю. Г. Гололобов, Л. Ф. Касухин, Г. В. Песочкая и др. // Журн. общ. химии.— 1978.— 48, вып. 9.— С. 1974—1979.
8. Индуктивные эффекты винилокислородных радикалов / Л. Ф. Касухин, М. П. Пономарчук, Т. В. Колодка и др. // Там же.— 1983.— 53, вып. 5.— С. 1022—1028.

Ин-т биоорганической химии АН УССР, Киев  
Ин-т органической химии АН УССР, Киев

Поступило 16.03.88

УДК 546.815.821.654

В. М. ГОЛУБИЦКИЙ, В. В. ПРИСЕДСКИЙ, Е. И. ГРИНЧЕНКО,  
Г. Ф. ПАНЬКО, чл.-кор. АН УССР В. В. КЛИМОВ

### СОЕДИНЕНИЯ СО СЛОИСТОЙ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ В СИСТЕМЕ $PbTiO_3 - La_2Ti_2O_7$

В последнее время значительное внимание привлекают соединения  $A_2B_2O_7$  ( $A=La-Nd, Ca, Sr$ ;  $B=Ti, Nb, Ta$ ) со слоистой перовскитоподобной структурой (СПС, структурный тип  $Ca_2Nb_2O_7$ ), обладающие интересными оптическими и сегнетоэлектрическими свойствами [1, 2]. Известны соединения более сложного состава со структурой на основе СПС, образующие гомологические ряды  $A_nB_nO_{3n+2}$  [3, 4]. Свинцосодержащие соединения этого типа в литературе не описаны, попытка получить их в системе  $PbTiO_3 - Nd_2Ti_2O_7$  при  $1200^\circ C$  не увенчалась успехом [4].

Нам удалось синтезировать соединения со слоистой перовскитоподобной структурой состава  $Pb_{n-4}La_4Ti_nO_{3n+2}$ , где  $n=4,5; 5$  и  $6$ .

Образцы получали керамическим методом из  $PbO$  (ч. д. а.),  $La_2O_3$  (марка ЛаО-ССт, предварительный отжиг  $1200^\circ C$ , 3 ч) и  $TiO_2$  (осч. 7—2). Оксидные компоненты в соотношениях для  $n=4,5; 5; 6; 8; 12$  измельчали и смешивали в планетарной мельнице. Сбрикетированную шихту отжигали при  $1100^\circ C$  3—4 ч, измельчали в механической ступке, снова брикетировали и синтезировали при  $1270-1350^\circ C$  от 2 до 25 ч. Все термообработки проводили в платиновом тигле, помещенном в алундовый тигель с порошком  $PbZrO_3 + ZrO_2$  для создания постоянного при заданной температуре давления пара  $PbO$  [5]. Для синтеза однофазного препарата  $n=6$  было достаточно выдержки 4—5 ч при  $1300^\circ C$ , однофазные составы  $n=4,5$  и  $5$  получены при  $1350^\circ C$  после выдержки соответственно 7 и 4 ч. После синтеза состава  $n=4,5$  при  $1300^\circ C$  в течение 20 ч РФА обнаруживал «соседние» гомологи  $n=5$  и  $n=4$  (то есть  $La_2Ti_2O_7$ ). При всех условиях синтеза состав  $n=12$  представлял собой однофазный твердый раствор на основе титаната свинца  $Pb_{1-x}La_xTiO_{3+x/2}$  ( $x=4/n \approx 0,33$ ), состав  $n=8$  — смесь гомолога  $n=6$  и предельного раствора  $x \approx 0,33$ .

Рентгеновские дифрактограммы снимали по методу порошка на отфильтрованном (Ni) излучении  $CuK_\alpha$  (ДРОН-3,0). Электронограммы отдельных кристаллитов получали на электронном микроскопе ЭМ-200 в режиме микродифракции при ускоряющем напряжении 150 кВ.

Дифрактограммы составов  $n=4,5$ ; 5 и 6 индицируются в ромбической сингонии (параметры элементарных ячеек приведены в таблице) и по характеру аналогичны рентгенограммам соединений СПС в системе  $\text{CaTiO}_3\text{—La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [3].

Параметры элементарных ячеек (нм) соединений  $\text{Pb}_{n-4}\text{La}_4\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$

| $n$ | $a$       | $b$      | $c$       | $Z$ | $K$    |
|-----|-----------|----------|-----------|-----|--------|
| 4,5 | 0,3910(3) | 5,706(8) | 0,5548(4) | 4   | 0,1823 |
| 5   | 0,3913(3) | 3,131(5) | 0,5547(4) | 2   | 0,1820 |
| 6   | 0,3917(3) | 3,689(5) | 0,5550(4) | 2   | 0,1827 |

Предположение изоструктурности проверяли сравнением экспериментальных и теоретических рентгенограмм, рассчитанных на основе идеализированной модели СПС [3, 4, 8]: а) при целом  $n$  структура гомолога  $\text{Pb}_{n-4}\text{La}_4\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$  представляет собой чередующиеся перовскитовые блоки толщиной в  $n$  кислородных октаэдров вдоль  $[011]_n$  ( $n$  — перовскит) — оси  $b$  гомолога; блоки раздвинуты на расстояние  $K$  вдоль этой же оси и смещены относительно друг друга на половину кислородного октаэдра вдоль  $[100]_n$  — оси  $a$  гомолога; б) при дробном  $n$  аналогичным образом чередуются блоки с ближайшими целыми  $n$  в соответствующем количественном соотношении (для  $n=4,5$  — блоки  $n=4$  и 5 в соотношении 1 : 1); в) в перовскитовых блоках, где  $n \geq 5$ , позиции  $A$  заселены разнозарядными катионами упорядоченно вдоль  $[011]_n$ : в центральной части блоков — двухзарядными, на периферии — трехзарядными катионами; г) параметры элементарных ячеек связаны соотношениями (приближенными для реальных структур):  $\frac{2b}{Z} = na\sqrt{2} + 2K$  и  $c = a\sqrt{2}$ , где  $Z$  — число формульных единиц,  $a = a_n$ .

Учитывая данные [1, 3, 4, 8] о расположении атомов для известных СПС, в расчетной модели крайние (в перовскитовых блоках) ионы лантана сместили вдоль  $[011]_n$  непосредственно на границы блоков.

При расчете (ЭВМ Искра-1256) относительных интенсивностей отражений [6] фактор атомного рассеяния представляли полиномами девятой степени [7], эффект аномальной дисперсии не учитывали, температурный фактор принимали равным 1. В качестве меры экспериментальных интенсивностей принимали площади пиков дифрактограмм.

При общем соответствии теоретических и экспериментальных дифрактограмм<sup>1</sup> (рис. 1, факторы расходимости  $R < 0,15$ ) наблюдаются значительные различия интенсивностей отражений типа  $0k0$  (например, при  $\theta \approx 14^\circ$ ). Кристаллам СПС свойственно легкое скалывание по плоскостям, параллельным  $(010)$  [1], преобладание таких сколов в порошках мы отмечали при электронно-микроскопических исследованиях. Изменения условий приготовления образцов для дифрактометра приводят к существенным изменениям наблюдаемых интенсивностей только указанных отражений, поэтому к основным причинам различий, помимо неучтенных искажений структуры, можно отнести трудноустраняемую текстуру порошков вдоль  $(010)$ .

Данные о дифракции электронов на отдельных кристаллитах подтвердили и дополнили информацию рентгенограмм. Наиболее наглядно образование слоистой перовскитоподобной структуры видно на электронограммах с осями зон  $\langle h0l \rangle$  (рис. 2, а), на которых ряды рефлексов  $(0k0)$ \* указывают на большие периоды  $b$ . Рефлексы перовскитовой матрицы наблюдаются в соответствии с ориентационными соотношениями:  $[100] = [100]_n$ ,  $[010] = [011]_n$ . В частности, для гомолога  $n=6$  рефлекс  $(011)_n^*$  лежит между рефлексами  $(0,12,0)$ \* и  $(0,14,0)$ \*.

\* Съемка рентгенограмм выполнена Киселем Н. Г., а расчеты на ЭВМ — Косовым А. А.

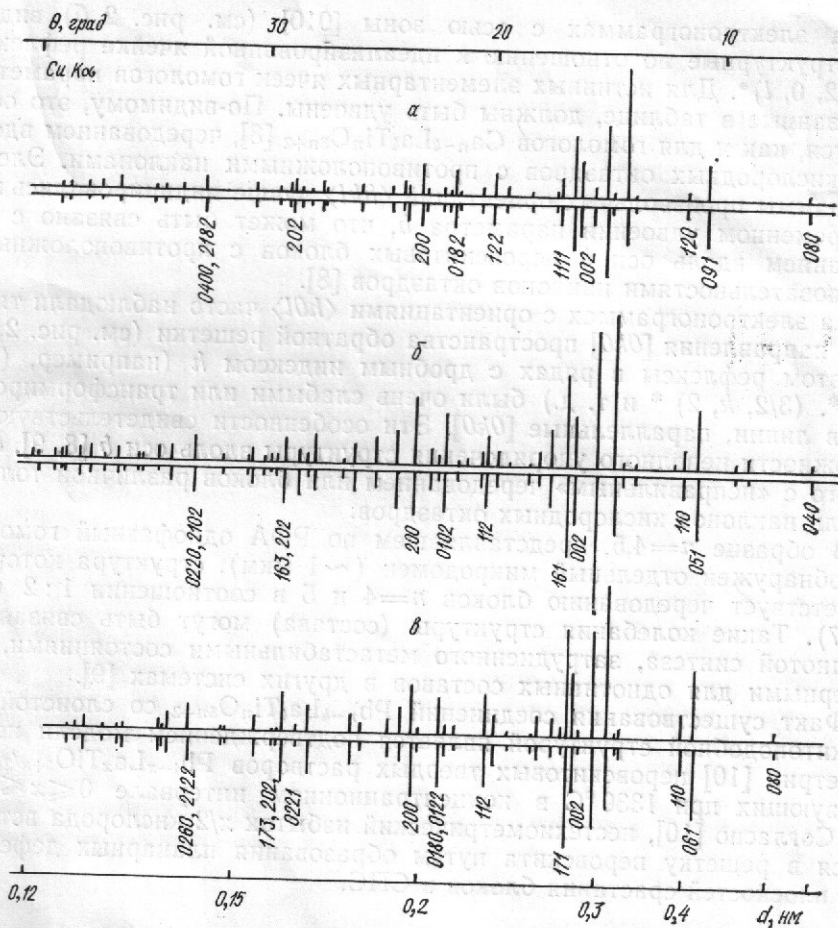


Рис. 1. Экспериментальные (вверху) и теоретические (внизу) рентгеновские штрих-диаграммы соединений  $Pb_{n-4}La_4Ti_nO_{3n+2}$ :  
 а —  $n=4,5$ ; б — 5; в — 6.

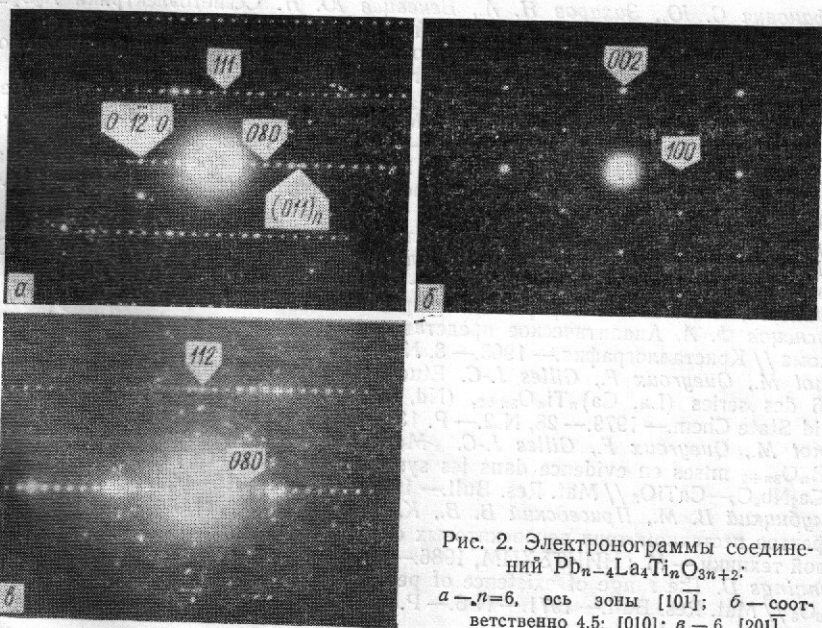


Рис. 2. Электронограммы соединений  $Pb_{n-4}La_4Ti_nO_{3n+2}$ :  
 а —  $n=6$ , ось зоны  $[10\bar{1}]$ ; б — соответственно 4,5;  $[010]$ ; в — 6,  $[201]$ .

На электронограммах с осью зоны [010] (см. рис. 2, б) видны сверхструктурные по отношению к идеализированной ячейке рефлексы  $(h+1/2, 0, l)^*$ . Для истинных элементарных ячеек гомологов параметры  $a$ , указанные в таблице, должны быть удвоены. По-видимому, это объясняется, как и для гомологов  $\text{Ca}_{n-4}\text{La}_4\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$  [8], чередованием вдоль [100] кислородных октаэдров с противоположными наклонами. Электронограммы произвольных ориентаций  $\langle hkl \rangle$  лучше индифицировались при одновременном удвоении параметра  $b$ , что может быть связано с чередованием вдоль оси  $b$  перовскитовых блоков с противоположными последовательностями наклонов октаэдров [8].

На электронограммах с ориентациями  $\langle h0l \rangle$  часто наблюдали тяжи вдоль направления  $[0k0]$  пространства обратной решетки (см. рис. 2, в). При этом рефлексы в рядах с дробным индексом  $h$  (например,  $(1/2, k, 1)^*$ ,  $(3/2, k, 2)^*$  и т. д.) были очень слабыми или трансформировались в линии, параллельные  $[0k0]$ . Эти особенности свидетельствуют о возможности неполного упорядочения структуры вдоль оси  $b$  [8, 9], связанного с «неправильным» чередованием или блоков различной толщины, или наклонов кислородных октаэдров.

В образце  $n=4,5$ , представлявшем по РФА однофазный гомолог, был обнаружен отдельный микродомен ( $\sim 1$  мкм), структура которого соответствует чередованию блоков  $n=4$  и 5 в соотношении 1:2 ( $n \approx 4,67$ ). Такие колебания структуры (состава) могут быть связаны с неполнотой синтеза, затрудненного метастабильными состояниями, характерными для однотипных составов в других системах [9].

Факт существования соединений  $\text{Pb}_{n-4}\text{La}_4\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$  со слоистой перовскитоподобной структурой является подтверждением модели нестехиометрии [10] перовскитовых твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3+x/2}$ , существующих при 1330 °С в концентрационном интервале  $0 \leq x \leq 0,33$  [11]. Согласно [10], нестехиометрический избыток  $x/2$  кислорода встраивается в решетку перовскита путем образования планарных дефектов типа плоскостей срастания блоков в СПС.

**SUMMARY.** New compounds with perovskite-like layer structure  $\text{Pb}_{n-4}\text{La}_4\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$  ( $n=4,5, 5$  and 6) have been revealed in the  $\text{PbTiO}_3\text{-La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  system. The structure of these compounds has been studied by means of X-ray diffraction and electron microscopy.

1. Стефанович С. Ю., Захаров Н. А., Венецьев Ю. Н. Сегнетоэлектрики  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  со слоистой перовскитоподобной структурой.— М.: НИИТЭХИМ, 1978.— 52 с.
2. Сыч А. М., Тигон Ю. А. Область существования фаз со слоистой перовскитоподобной структурой состава  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  // Журн. неорган. химии.— 1982.— 27, № 6.
3. Phases multiples dans les system  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-NaNbO}_3$  et  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$ : Les series homologues de formule  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  / M. Nanot, F. Queyroux, J.-C. Gilles, A. Carpy, J. Galy // J. Solid State Chem.— 1974.— 11, N 4.— P. 272—284.
4. Герман М., Ковба Л. М., Штурм К. Рентгенографическое исследование фаз со слоистой перовскитоподобной структурой // Журн. неорган. химии.— 1984.— 29, № 9.— С. 2201—2205.
5. Твердые растворы цирконата — титаната свинца — лантана / В. В. Приседский, В. М. Голубицкий, В. Е. Бут, В. В. Климов, Н. Б. Фельдман // Изв. АН СССР. Неорган. материалы.— 1981.— 17, № 10.— С. 1857—1862.
6. Липсон Г., Ступл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм.— М.: Мир, 1972.
7. Бруснецов Ф. А. Аналитическое представление рентгеновских факторов в виде полинома // Кристаллография.— 1963.— 8, № 3.— С. 338—345.
8. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. Etude cristallographique des termes  $n=4,5; 5$  et 6 des series  $(\text{La}, \text{Ca})_n\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ ,  $(\text{Nd}, \text{Ca})_n\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$  et  $\text{Ca}_n(\text{Ti}, \text{Nb})_n\text{O}_{3n+2}$  // J. Solid State Chem.— 1979.— 28, N 2.— P. 137—147.
9. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. Mode de Formation et stabilite des phases  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  mises en evidence dans les systemes  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$  et  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$  // Mat. Res. Bull.— 1977.— 12.— P. 915—922.
10. Голубицкий В. М., Приседский В. В., Климов В. В. Кристаллохимическая модель дефектов нестехиометрии перовскитовых фаз // Химия и технология материалов для новой техники.— М.: НИИТЭХИМ, 1986.— С. 35—47.
11. Hennings D. The range of existence of perovskite phases in the system  $\text{PbO-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  // Mat. Res. Bull.— 1971.— N 6.— P. 329—340.