

УДК 536.63

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$)

© 2021 г. Л. Т. Денисова^{1, *}, Л. Г. Чумилина¹, Ю. Ф. Каргин²,
Н. В. Белоусова¹, В. М. Денисов¹, Г. В. Васильев¹

¹Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 19.12.2020 г.

После доработки 25.01.2021 г.

Принята к публикации 26.01.2021 г.

Твердые растворы титанатов висмута-неодима $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$) получены методом твердофазных реакций в процессе обжига смесей исходных оксидов на воздухе в интервале температур 1003–1323 К. Методом рентгеновской дифракции определена кристаллическая структура синтезированных фаз. Установлено, что с увеличением концентрации неодима вследствие морфотропного фазового перехода происходит изменение орторомбической структуры (пр. гр. $B2cb$) исходного $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, сохраняющейся при $x = 0.4$ и 0.8 , на тетрагональную (пр. гр. $P4_2/nct$) при $x = 1.2$ и 1.6 . С использованием дифференциальной сканирующей калориметрии измерена теплоемкость синтезированных образцов титанатов висмута-неодима в интервале температур 320–1000 К. На зависимостях $C_p = f(T)$ образцов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ при $x = 0.4$ и 0.8 обнаружены экстремумы, связанные с сегнетоэлектрическим фазовым переходом.

Ключевые слова: титанаты висмута, кристаллическая структура, дифференциальная сканирующая калориметрия, высокотемпературная теплоемкость, фазовый переход

DOI: 10.31857/S0002337X21070046

ВВЕДЕНИЕ

Слоистый титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ является крайним членом гомологического ряда фаз Аури-виллиуса $A_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ [1] с $m = 3$. Интерес к этому соединению обусловлен его сегнетоэлектрическими [2, 3] и пьезоэлектрическими [4] свойствами. Считается, что слоистый титанат висмута благодаря высокой спонтанной поляризации (~ 50 мкКл/см²), наряду с $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ и BiFeO_3 , является одним из самых перспективных материалов для использования в сегнетоэлектрической ячейке памяти FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory) [2, 3, 5]. Согласно [2], легирование титаната висмута лантаном или неодимом уменьшает токи утечки и препятствует деградации его свойств. Кроме того, легирование лантаном уменьшает усталость $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Несмотря на то что в последнее время интенсивные ведутся исследования условий синтеза и свойств легированного редкоземельными элементами титаната висмута ($\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}; x = 0.8$ [7]; $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}; x$ от 0 до 2.0 в зависимости от РЗЭ [8];

$\text{Bi}_{3.44}\text{La}_{0.56}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [9]; $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с $x = 0.85$ [10]; $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с $0 \leq x \leq 0.61$ [11]; $\text{Bi}_{4-x}\text{Er}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с $0 \leq x \leq 0.18$ [12]), нет работ, посвященных изучению теплофизических свойств таких материалов. Диаграмма состояния тройной системы Bi_2O_3 – TiO_2 – Nd_2O_3 полностью не построена. Имеются данные только по взаимодействию компонентов при 1373 К [13]. Для ее построения с помощью термодинамического моделирования требуются сведения по термодинамическим свойствам соединений, образующихся в этой системе. В литературе такие данные отсутствуют.

Цель работы состояла в осуществлении синтеза, исследовании высокотемпературной теплоемкости твердых растворов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$) и определении по этим данным термодинамических свойств полученных фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для измерения теплоемкости $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{2.8}\text{Nd}_{1.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_{2.4}\text{Nd}_{1.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ получали с помощью твердофазных реакций между исходными оксидами Bi_2O_3 и

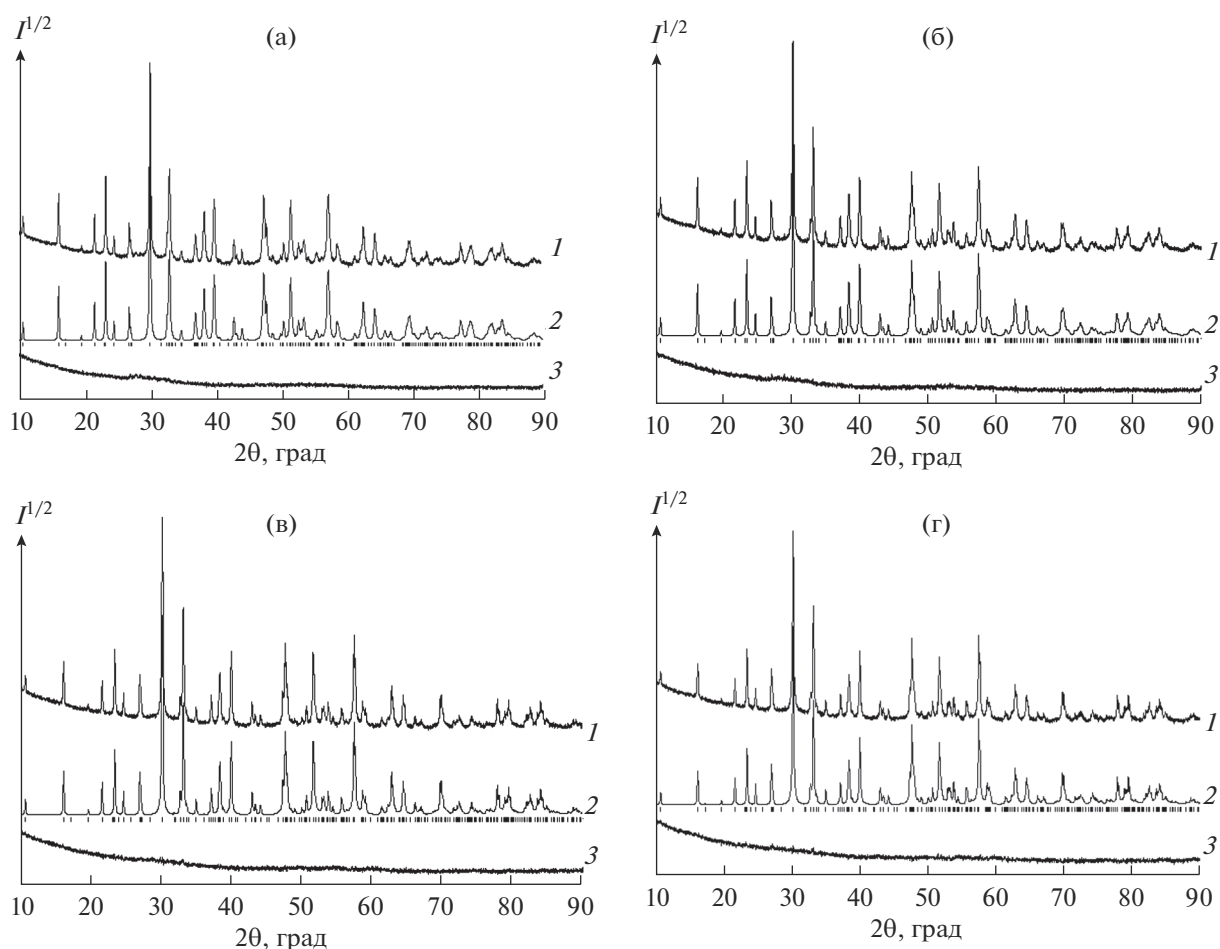


Рис. 1. Дифрактограммы $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с $x = 0.4$ (а), 0.8 (б), 1.2 (в), 1.6 (г) при комнатной температуре: экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм после уточнения методом Ритвельда; штрихи указывают расчетные положение рефлексов.

TiO_2 ("ос. ч."), Nd_2O_3 ("х. ч."). Для этого смеси компонентов Bi_2O_3 и TiO_2 , Nd_2O_3 заданного состава (предварительно прокаленных при 973 и 1173 К соответственно) гомогенизировали в агатовой ступке. Порошки прессовали в таблетки, которые обжигали на воздухе по 20 ч при температурах 1003, 1053, 1103, 1153, 1203, 1253, 1273 и 1323 К. При выборе температур обжига руководствовались следующими данными. Во-первых, как и в работе [14], наличием полиморфного превращения $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при температуре 1003 К, при котором скорость протекания твердофазной реакции увеличивается (эффект Хэдвала). Во-вторых, сложностью синтеза сегнетоэлектрических материалов из-за тенденции к образованию структур типа пирохлора [8]. Авторами [8] установлено, что структура пирохлора формируется при температуре ~ 1073 К, а структура типа перовскита образуется при температурах 1273–1373 К. Для предотвращения образования примесной фазы пирохлора была проведена термическая об-

работка при 1273 и 1323 К. С целью увеличения полноты протекания твердофазной реакции спеченные таблетки после каждого цикла перетирания и снова прессовали. Фазовый состав полученных образцов контролировали методом рентгенофазового анализа подобно [14].

Теплоемкость синтезированных образцов измеряли методом дифференциальной калориметрии с использованием термоанализатора STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика измерений описана ранее [15, 16]. Ошибка экспериментов не превышала 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы синтезированных титанатов висмута показаны на рис. 1. Параметры элементарных ячеек, определенные путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [17], приведены в табл. 1. Влияние замещения части висмута неодимом на

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

x	0 [14]	0.4	0.8	1.2	1.6
$a, \text{Å}$	5.4473(3)	5.4258(7)	5.4069(9)	5.3936(1)	5.3898(1)
$b, \text{Å}$	5.4082(3)	5.4065(9)	5.4029(9)	5.3936(1)	5.3898(1)
$c, \text{Å}$	32.818(2)	32.817(5)	32.817(6)	32.795(1)	32.748(1)
$V, \text{Å}^3$	966.82(8)	962.65(26)	958.59(30)	954.03(5)	951.31(5)
$d, \text{г/см}^3$	8.05	7.90	7.76	7.61	7.46
Пр. гр.	$B2cb$	$B2cb$	$B2cb$	$P4_2/nct$	$P4_2/nct$

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (1) для $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

x	$a \pm \Delta a$	$(b \pm \Delta b), 10^{-3}$	$-(c \pm \Delta c), 10^5$	r
0.4	484.4 ± 2.6	15.6 ± 0.3	75.9 ± 0.2	0.9898
0.8	456.3 ± 2.1	39.0 ± 0.2	59.5 ± 2.0	0.9977
1.2	393.2 ± 1.6	158.1 ± 1.7	6.63 ± 1.0	0.9987
1.6	438.3 ± 2.3	44.0 ± 2.5	47.4 ± 0.2	0.9920

параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ демонстрирует рис. 2. Из данных, представленных в табл. 1 и на рис. 2, следует, что при увеличении степени замещения висмута неодимом происходит изменение структуры: орторомбическая сингония (пр. гр. $B2cb$), свойственная $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{3,6}\text{Nd}_{0,4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_{3,2}\text{Nd}_{0,8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, изменяется на тетрагональную в $\text{Bi}_{2,8}\text{Nd}_{1,2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_{2,4}\text{Nd}_{1,6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (пр. гр. $P4_2/nct$). Предполагаемая область изменения структуры $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ заштрихована на рис. 2. Она оценена по изменениям параметров элементарных ячеек титанатов, обладающих орторомбической и тетрагональной сингониями.

Сравнение наших результатов с данными работы [8] показывает следующее. Значения пара-

метров элементарных ячеек твердых растворов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ не всегда совпадают. В отличие от наших данных, авторы [8] не обнаружили изменения структуры твердых растворов с увеличением концентрации неодима. При этом в работе [8] наблюдалось сильное “скачкообразное” изменение параметров решеток при изменении концентрации неодима. Так, например, при $x = 0.8$ параметр b (по сравнению со значением при $x = 0.4$) резко увеличивался с $\sim 5.39 \text{ Å}$ почти до 5.41 Å , а при $x = 1.2$ снова возвращался к прежнему значению. Не исключено, что это связано с установленным авторами [8] неоднородным распределением Nd в анализируемых образцах.

На рис. 3 показано влияние температуры на удельную теплоемкость $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Видно,

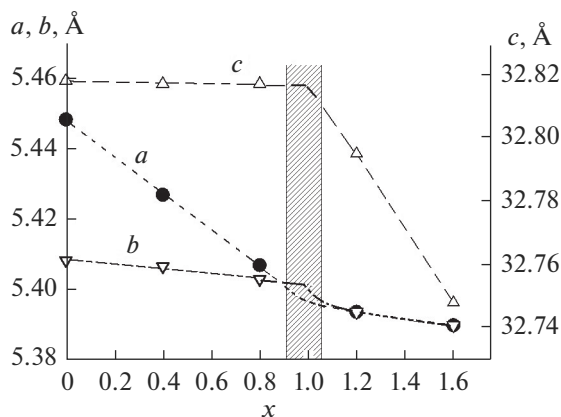


Рис. 2. Влияние замещения неодимом висмута на параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

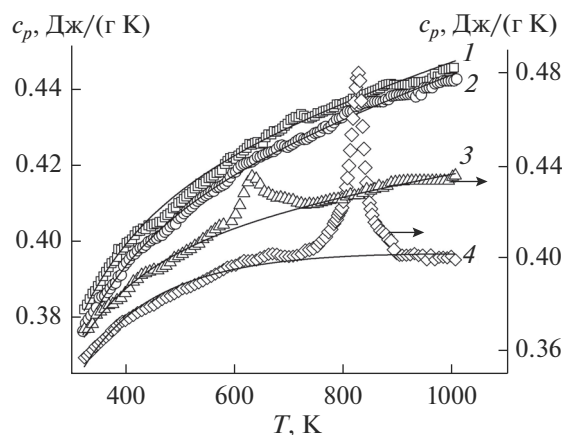


Рис. 3. Влияние температуры на теплоемкость $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 1.6$ (1), 1.2 (2), 0.8 (3), 0.4 (4)).

Таблица 3. Термодинамические свойства твердых растворов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с $x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$

T, K	C_p Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ K}),$ кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ K}),$ Дж/(К моль)	$-\Delta G/T^*,$ Дж/(К моль)
$x = 0.4$				
320	405.3	—	—	—
350	416.7	12.34	36.86	1.60
400	430.7	33.55	93.49	9.60
450	439.9	55.33	144.8	21.82
500	446.2	77.50	191.5	36.49
550	450.7	99.92	234.2	52.55
600	453.9	122.5	273.6	69.35
650	456.3	145.3	310.0	86.48
700	458.0	168.2	343.9	103.7
900	461.0	260.1	459.5	170.4
950	461.1	283.2	484.4	186.3
1000	461.2	306.2	508.0	201.8
$x = 0.6$				
320	410.7	—	—	—
350	421.4	12.49	37.29	1.61
400	434.7	33.91	94.48	9.71
450	444.5	55.90	146.3	22.05
500	452.0	78.32	193.5	36.87
550	458.1	101.1	236.9	53.11
600	463.2	124.1	277.0	70.11
750	475.0	194.5	381.6	122.3
800	478.2	218.3	412.4	139.5
850	481.2	242.3	441.5	156.4
900	484.1	266.5	469.1	173.0
950	486.8	290.7	495.3	189.4
1000	489.3	315.1	520.4	205.2
$x = 1.2$				
320	437.3	—	—	—
350	443.1	13.21	39.44	1.71
400	452.3	35.59	99.21	10.23
450	461.0	58.43	153.0	23.16
500	469.6	81.69	202.0	38.63
550	477.9	105.38	247.2	55.56
600	486.2	129.5	289.1	73.29
650	494.4	154.0	328.3	91.42
700	502.5	178.9	365.3	109.7
750	510.6	204.2	400.2	127.9
800	518.6	230.0	433.4	145.9
850	526.6	256.1	465.1	163.8
900	534.6	282.6	495.4	181.4
950	542.6	309.6	524.5	198.7
1000	550.6	336.9	552.6	215.7

Таблица 3. Окончание

T, K	C_p , Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(320 K)$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(320 K)$, Дж/(К моль)	$-\Delta G/T^*$, Дж/(К моль)
$x = 1.4$				
320	406.1	—	—	—
350	415.0	12.32	36.80	1.60
400	426.3	33.37	93.00	9.57
450	434.7	54.91	143.7	21.70
500	441.4	76.81	189.9	36.25
550	446.9	99.02	232.2	52.16
600	451.6	121.5	271.3	68.82
650	455.7	144.2	307.6	85.81
700	459.4	167.1	341.5	102.9
750	462.9	190.1	373.3	119.8
800	466.1	213.3	403.3	136.6
850	469.2	236.7	431.7	153.2
900	472.1	260.2	458.6	169.4
950	474.9	283.9	484.6	185.2
1000	477.6	307.7	508.6	200.8

* $\Delta G/T = [H^\circ(T) - H^\circ(320 K)]/T - [S^\circ(T) - S^\circ(320 K)]$.

что для твердых растворов с $x = 0.4$ и 0.8 на кривых $c_p = f(T)$ имеются экстремумы при $T_{max} = 824$ и 623 К соответственно. В работах [14, 18] при изучении влияния температуры на высокотемпературную теплоемкость незамещенного титаната $Bi_4Ti_3O_{12}$ было установлено, что на зависимости $c_p = f(T)$ в области сегнетоэлектрического фазового перехода при 943 К [19, 20] наблюдается хорошо выраженный экстремум (на рис. 3 не показано, т.к. представление этих данных на одном графике приведет к “наложению” кривых $c_p = f(T)$ для $Bi_{4-x}Nd_xTi_3O_{12}$). Отметим, что фазовый переход в $Bi_4Ti_3O_{12}$ ранее подробно обсуждался в литературе [20–23].

Сравнение данных по температурной зависимости теплоемкости $Bi_4Ti_3O_{12}$ [14] и $Bi_{4-x}Nd_xTi_3O_{12}$ показывает, что при замещении части висмута неодимом происходит смещение фазового перехода (ФП) в область более низких температур. Величины энтропии ($\Delta S_{ФП}$) и энтальпии ($\Delta H_{ФП}$) ФП соответственно равны для $x = 0.4$: 3.57 Дж/(моль К) и 2.94 кДж/моль, $x = 0.8$: 0.78 Дж/(моль К) и 0.49 кДж/моль. Кроме того, на кривых $c_p = f(T)$ образцов с высокими концентрациями неодима ($x = 1.2$ и 1.6) экстремумы не наблюдаются. Подобное явление наблюдали ранее при исследовании теплоемкости $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$) [24]. На зависимостях $c_p = f(T)$ La_2CuO_4 при температуре ФП из низкотемпературной орторомбической фазы в высокотемпературную тетрагональную фазу 523 К (для поликристалла 535 К) имеется четкий

экстремум. Замещение части лантана стронцием приводит как к размытию этого экстремума, так и к его смещению в область более низких температур. При увеличении содержания стронция от 0 до $x = 0.08$ температура ФП поликристаллов уменьшается от 535 до 336.9 К, а при $x = 0.1$ и 0.2 экстремумы на зависимостях $c_p = f(T)$ не наблюдаются.

Температурные зависимости молярной теплоемкости исследованных твердых растворов (без учета ФП для $Bi_{3.6}Nd_{0.4}Ti_3O_{12}$ и $Bi_{3.2}Nd_{0.8}Ti_3O_{12}$) описываются уравнением Майера–Келли [25], коэффициенты которого представлены в табл. 2

$$C_p = a + bT - cT^{-2}. \quad (1)$$

Используя известные термодинамические соотношения [26], рассчитали термодинамические функции ($H^\circ(T) - H^\circ(320 K)$, $S^\circ(T) - S^\circ(320 K)$, $-\Delta G/T$) для твердых растворов $Bi_{4-x}Nd_xTi_3O_{12}$ различного состава, которые приведены в табл. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнен твердофазный синтез однофазных образцов твердых растворов $Bi_{4-x}Nd_xTi_3O_{12}$ ($x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$). Методом рентгеновской дифракции исследована кристаллическая структура полученных фаз. Установлено, при увеличении замещения висмута неодимом происходит изменение структуры твердых растворов титанатов висмута-неодима с орторомбической, свойственной $Bi_4Ti_3O_{12}$, $Bi_{3.6}Nd_{0.4}Ti_3O_{12}$ и $Bi_{3.2}Nd_{0.8}Ti_3O_{12}$

(пр. гр. $B2cb$), на тетрагональную для фаз $Bi_{2.8}Nd_{1.2}Ti_3O_{12}$ и $Bi_{2.4}Nd_{1.6}Ti_3O_{12}$ (пр. гр. $P4_2/ncm$).

Измерена высокотемпературная теплоемкость $Bi_{4-x}Nd_xTi_3O_{12}$ ($x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$) в интервале температур 320–1000 К. Показано, что на температурной зависимости теплоемкости $c_p = f(T)$ титанатов $Bi_{3.6}Nd_{0.4}Ti_3O_{12}$ и $Bi_{3.2}Nd_{0.8}Ti_3O_{12}$ наблюдаются экстремумы в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aurivillius B.* Mixed Bismuth Oxides with Lattices. The Structure Type of $CaNb_2Bi_2O_9$ // *Arkiv Kemi*. 1949. V. 1. P. 463–480.
2. *Калинкин А.Н., Кожбахтеев Е.М., Поляков А.Е., Скориков В.М.* Применение $BiFeO_3$ и $Bi_4Ti_3O_{12}$ в сегнетоэлектрической памяти, фазовращателях фазированной антенной решетки и СВЧ-транзисторах НЕМТ // *Неорган. материалы*. 2013. Т. 49. № 10. С. 1113–1125. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13100035>
3. *Воротилов К.А., Мухомтов В.М., Сигов А.С.* Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. М.: Энергоатомиздат, 2011. 175 с.
4. *Long C., Chang Q., Fan H.* Differences in Nature of Electrical Conductions among $Bi_4Ti_3O_{12}$ – Based Ferroelectric Polycrystalline Ceramics // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 4193–4207. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03266-y>
5. *Zhang N., Zhang C., Li X.* Preparation and Properties of the Ferroelectric Materials Based on BIT // *Adv. Mater. Res.* 2013. V. 91. P. 146–149. <https://doi.org/www.scientific.net/AMR.624.146>
6. *Kim S.J., Morijoshi C., Kimura S. et al.* Direct Observation of Oxygen Stabilization in Layered Ferroelectric $Bi_{3.25}La_{0.75}Ti_3O_{12}$ // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 062913-1–062913-3. <https://doi.org/10.1063/1.2768906>
7. *Huanosta-Tera A., Castañeda-Guzmán R., Pineda-Flores J.L.* Characterization of $Bi_{4-x}R_xTi_3O_{12}$ ($R_x = Pr, Nd, Gd, Dy, x = 0.8$) Layered Electroceramics by a Photoacoustic Method // *Mater. Res. Bull.* 2003. V. 38. P. 1073–1079. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(03\)00074-6](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(03)00074-6)
8. *Pineda-Flores J.L., Chavira E., Reyes-Gasga J. et al.* Synthesis and Dielectric Characteristics of the Layered Structure $Bi_{4-x}R_xTi_3O_{12}$ ($R_x = Pr, Nd, Gd, Dy$) // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. V. 23. P. 839–850.
9. *Tomar M.S., Melgarejo R.E., Hidalgo A. et al.* Structural and Ferroelectric Studies of $Bi_{3.44}La_{0.56}Ti_3O_{12}$ Films // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83. № 2. P. 341–343. <https://doi.org/10.1063/1.1592308>
10. *Chon U., Kim K.-B., Jang H.M., Yi G.-C.* Fatigue-Free Samarium-Modified Bismuth Titanate ($Bi_{4-x}Sm_xTi_3O_{12}$) Film Capacitors Having Large Spontaneous Polarizations // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. № 19. P. 3137–3139. <https://doi.org/10.1063/1.1415353>
11. *Iwata M., Toya A., Aoyagi R. et al.* Phase Diagram of Mixed Crystals of $Bi_{4-x}Sm_xTi_3O_{12}$ // *Jpn J. Appl. Phys.* 2008. V. 47. P. 7749–7752. <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.7749>
12. *Yang F., Jia B., Wei T. et al.* Reversible Regulation of Upconversion Luminescence in New Photochromic Ferroelectric Materials: $Bi_{4-x}Er_xTi_3O_{12}$ Ceramics // *Inorg. Chem. Front.* 2019. V. 6. P. 2756–2766. <https://doi.org/10.1039/c9qi00899c>
13. *Kunej Š., Škapin S.D., Suvorov D.* Phase Relations in the Pyrochlore-Rich Part of the Bi_2O_3 – TiO_2 – Nd_2O_3 System // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. № 10. P. 2373–2377. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03207.x>
14. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Чумилина Л.Г. и др.* Теплоемкость соединений системы Bi_2O_3 – TiO_2 // *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. № 6. С. 630–637. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20060044>
15. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости $Sm_2Ge_2O_7$ и $Eu_2Ge_2O_7$ // *Неорган. материалы*. 2018. Т. 54. № 2. С. 193–196. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18020100>
16. *Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Биронт В.С.* Теплофизические свойства монокристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ // *Физика твердого тела*. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274–1277.
17. *Solovyov L.A.* Full-Profile Refinement by Derivative Difference Minimization // *J. Appl. Crystallogr.* 2004. V. 37. P. 743–749. <https://doi.org/10.1107/S0021889804015638>
18. *Suleimenova G.S., Skorikov V.M.* Thermochemical Studies of $Bi_4Ge_3O_{12}$ and $Bi_4Ti_3O_{12}$ Single Crystals // *J. Therm. Anal.* 1992. V. 38. № 5. P. 1251–1256.
19. *Каргин Ю.Ф., Ивичева С.Н., Волков В.В.* Фазовые взаимоотношения в системе Bi_2O_3 – TiO_2 // *Журн. неорган. химии*. 2015. Т. 60. № 5. С. 691–697. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15050086>
20. *Князев А.В., Крашенинникова О.В., Корокин В.Ж.* Высокотемпературные исследования некоторых фаз Ауривиллиуса // *Неорган. материалы*. 2014. Т. 50. № 2. С. 188–196. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14020080>
21. *Hervoches C.H., Lightfoot P.A.* Variable Temperature Powder Neutron Diffraction Study of Ferroelectric $Bi_4Ti_3O_{12}$ // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 3359–3364.
22. *Shirokov V.B., Talanov M.V.* Phase transitions in $Bi_4Ti_3O_{12}$ // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 2019. V. 75. P. 978–986. <https://doi.org/10.1107/S2052520619011843>
23. *Guo Y.-Y., Gibbs A.S., Perez-Mato J., Lightfoot P.* Unexpected Phase Transition Sequence in the Ferroelectric $Bi_4Ti_3O_{12}$ // *IUCrJ.* 2019. V. 6. P. 438–446. <https://doi.org/10.1107/S2052252519003804>
24. *Sun K., Cho J.H., Chou F.C. et al.* Heat Capacity of Single-Crystal La_2CuO_4 and Polycrystalline $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$) from 110 to 600 K // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. № 1. P. 239–246.
25. *Maier C.G., Kelley K.K.* An Equation for the Representation of High Temperature Heat Content Data // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. P. 3243–3246. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
26. *Чудненко К.В.* Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 2010. 287 с.