НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 9, с. 968–977

УДК 536.63

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ (x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6)

© 2021 г. Л. Т. Денисова[1, *], М. С. Молокеев[1, 2], Ю. Ф. Каргин[3], В. П. Герасимов[2], А. С. Крылов[2], А. С. Александровский[1, 2], Л. Г. Чумилина[1], В. М. Денисов[1], Г. В. Васильев[2]

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

[2]Институт физики им. А.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО Российской академии наук, Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

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

*e-mail: antluba@mail.ru

Поступила в редакцию 05.03.2021 г.
После доработки 20.04.2021 г.
Принята к публикации 21.04.2021 г.

Твердые растворы $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ (x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6) получены методом твердофазных реакций многоступенчатым обжигом на воздухе при температурах 1003–1323 K стехиометрических смесей исходных оксидов. Методом рентгеновской дифракции определена их кристаллическая структура. При комнатной температуре измерены спектры люминесценции. С использованием дифференциальной сканирующей калориметрии выполнено измерение высокотемпературной теплоемкости поликристаллических образцов замещенных титанатов висмута. Для твердых растворов с x = 0.4 и 0.8 на зависимостях $C_p = f(T)$ установлено наличие экстремумов, что обусловлено фазовыми переходами. На основании экспериментальных данных рассчитаны основные термодинамические функции.

Ключевые слова: титанаты висмута, твердофазный синтез, кристаллическая структура, люминесценция, высокотемпературная теплоемкость, фазовый переход

DOI: 10.31857/S0002337X21090037

ВВЕДЕНИЕ

Титанат висмута $Bi_4Ti_3O_{12}$ уже в течение длительного времени привлекает к себе внимание [1–4], что связано с перспективами его практического применения [5]. Особый интерес вызывают замещенные титанаты висмута $Bi_{4-x}R_xTi_3O_{12}$ (R = = Sm [6]; Pr, Nd, Gd, Dy [7, 8]; Nd [9, 10]; La [11, 12]; La, Pr, Nd, Sm [13]; Eu [14]; Er [15]; Pr [16]). Обусловлено это тем, что замещение части висмута на редкоземельные элементы изменяет свойства титаната. Так, например, замещение висмута на лантан уменьшает усталость $Bi_4Ti_3O_{12}$, а также снижает поляризацию [5, 12, 17]. Большинство имеющихся работ по исследованию замещенного титаната висмута посвящено изучению электрофизических свойств [6, 8, 9, 11, 12, 15, 18–20]. Имеются сведения и по оптическим свойствам таких материалов [10, 14, 21–23]. В то же время в литературе отсутствуют данные об теплофизических свойствах твердых растворов $Bi_{4-x}R_xTi_3O_{12}$.

Цель настоящей работы – синтез твердых растворов на основе слоистого титаната висмута $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ (x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6), а также определение их кристаллической структуры, люминесцентных и теплофизических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза твердых растворов $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ (x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6) использовали твердофазный метод. Стехиометрические смеси готовили из Bi_2O_3, TiO_2 (“ос. ч.”) и Pr_2O_3 (получали из Pr_6O_{11} (Alfa Aesor, 99.996%) по методике, описанной в работе [24]). Затем их прессовали в таблетки и последовательно обжигали на воздухе по 20 ч при температурах 1003, 1053, 1103, 1203, 1253, 1273, 1323, 1273 и 1323 K. После каждой температуры таблетки перетирали и снова прессовали.

Порошковые рентгенограммы синтезированных образцов снимали при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker с использованием линейного детектора VANTEC и CuK_α-излучения.

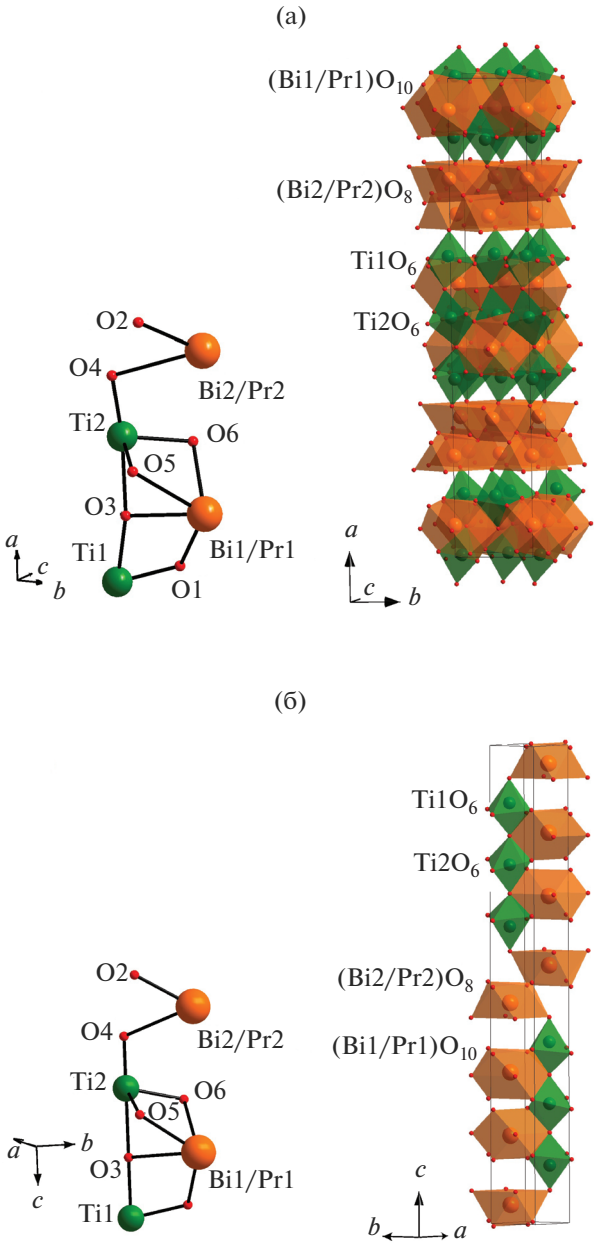

Рис. 1. Элементарные ячейки низкосимметричной *Aba*2 (а) и высокосимметричной $P4_2/nmc$ (б) фаз $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$; на вставках – независимая часть элементарной ячейки.

Спектры люминесценции измеряли с помощью спектрометра Horiba-Jobin-Yvon T6400 при комнатной температуре.

Теплоемкость твердых растворов $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ измеряли на термоанализаторе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика экспериментов описана ранее [25]. Ошибка экспериментов не превышала 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все рефлексы на рентгенограмме $Bi_{3.6}Pr_{0.4}Ti_3O_{12}$ ($x = 0.4$) были проиндицированы в ромбической ячейке *Aba*2 с параметрами, схожими с таковыми для незамещенного титаната висмута $Bi_4Ti_3O_{12}$ [26]. Заметим, что подобная структура $Bi_4Ti_3O_{12}$ отмечена и в работах [4, 18]. Согласно [4], *Aba*2 трансформирована из *B*2*cb* (*Aba*2: *abc* = *B*2*cb*: *b*'*c*'*a*'). Поэтому эта структура была взята в качестве исходной модели для уточнения методом Ритвельда в программе TOPAS 4.2 [27].

В независимой части ячейки есть две позиции Bi, которые заселены ионами Bi/Pr (рис. 1а). Заселенность позиций уточнялась; для повышения стабильности уточнения на сумму количества Bi и Pr в ячейке наложено ограничение в виде линейных уравнений. Аналогичное уточнение для твердых растворов $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ с $x = 0.8$, 1.2 и 1.6 дало структуры, проверка которых в PLATON [28] и CheckCIF (http://checkcif.iucr.org) показала, что их симметрия может быть повышена до тетрагональной. Поиск подходящей высокосимметричной тетрагональной фазы, связанной с низкосимметричной *Aba*2 групповыми свойствами (группа-подгруппа) был выполнен в программе PSEUDO [29]. Наиболее подходящими структурами, с минимальными смещениями координат (смещение атомов меньше 1 Å), оказались две структуры с пр. гр. $P4_2/nmc$ и $I4/mmm$. Тестовое уточнение структуры с $x = 1.6$ в обеих моделях дало брэгговские *R*-факторы 2.39 и 4.60% для $P4_2/nmc$ и $I4/mmm$ соответственно. Поэтому выбор был сделан в пользу модели $P4_2/nmc$. К тому же структура $I4/mmm$ имела большие тепловые параметры для всех атомов кислорода ($B_{iso} > 9$ Å), что явно указывало на проблемы с координатами, сильное разупорядочение и корреляции уточняемых параметров. В модели $P4_2/nmc$ такие проблемы не обнаружены, что дает ей преимущества. В итоге эта структура была использована для фаз с $x = 0.8$, 1.2 и 1.6. В независимой части ячейки также есть две позиции Bi, которые заняты ионами Bi/Pr (рис. 1б). Заселенности позиций уточнялись по вышеописанной методике.

В результате уточнения всех структур прошли стабильно и дали низкие факторы недостоверности (табл. 1, рис. 2). Координаты атомов и тепловые параметры представлены в табл. 2, а основные длины связей – в табл. 3. Линейная зависимость приведенной ячейки V/Z (V – объем элементарной ячейки, Z – число формульных единиц) титанатов висмута $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ от концентрации празеодима (рис. 3) подтверждает, что предполагаемый химический состав близок к реальному. Значение V при $x = 0$ взято из работы [30].

Таблица 1. Основные параметры экспериментов и результаты уточнения структуры $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$

x	0.4	0.8	1.2	1.6
Пр. гр.	$Aba2$	$P4_2/nmc$	$P4_2/nmc$	$P4_2/nmc$
a, Å	32.8381 (11)	3.82535 (8)	3.81910 (7)	3.81738 (9)
b, Å	5.43065 (18)	–	–	–
c, Å	5.41112 (18)	32.8470 (9)	32.8222 (9)	32.7987 (12)
V, Å^3	964.98 (6)	480.66 (2)	478.73 (2)	477.96 (3)
Z	4	2	2	2
2θ, град	5–100	5–100	5–100	5–100
R_{wp}, %	8.79	8.99	9.13	9.60
R_p, %	6.74	6.88	7.00	7.48
R_B, %	1.06	1.67	1.45	2.39
χ^2	1.51	1.45	1.56	1.56

Элементарная ячейка фазы $P4_2/nmc$ имеет объем в 2 раза меньше, чем у фазы $Aba2$, тем не менее, примитивные ячейки имеют одинаковый объем, поскольку у них разная центровка. Параметры ячейки фазы $Aba2$ (a', b', c') получаются из параметров фазы $P4_2/nmc$ (a, b, c) при помощи преобразований: $a' = c$; $b' = (a - b)$; $c' = (a + b)$. Теоретико-групповое исследование фазового перехода $P4_2/nmc \leftrightarrow Aba2$ с помощью программы ISODISTORT [31] показало, что это превращение можно описать возникновением неустойчивости в точке (0, 0, 0) зоны Бриллюэна ($k17$-точка или Г) высокосимметричной фазы $P4_2/nmc$ (здесь и далее обозначения неприводимых представлений и

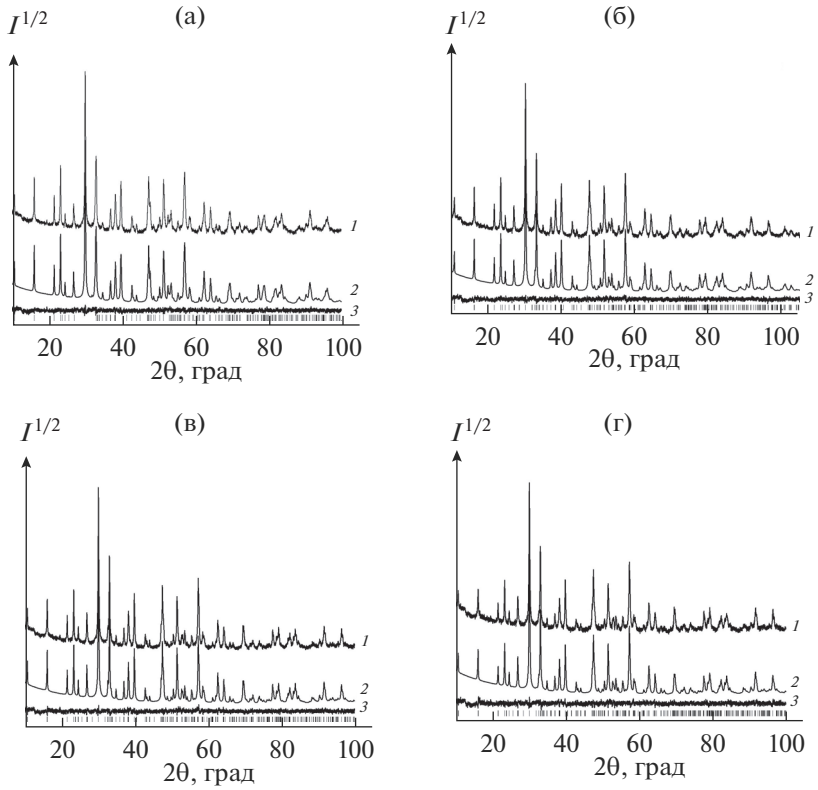

Рис. 2. Разностные рентгенограммы $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ после уточнения по методу Ритвельда: $x = 0.4$ (а), 0.8 (б), 1.2 (в), 1.6 (г).

Таблица 2. Координаты атомов и изотропные тепловые параметры (Å^2) $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$

Атом	x	y	z	B_{iso}	Заселенность
			$x = 0.4$		
Bi1	0.06665 (5)	1.0010 (17)	0	0.30 (14)	0.79 (5)
Pr1	0.06665 (5)	1.0010 (17)	0	0.30 (14)	0.21 (5)
Bi2	0.21128 (5)	0.005 (2)	0.993 (3)	0.50 (11)	0.98 (5)
Pr2	0.21128 (5)	0.005 (2)	0.993 (3)	0.50 (11)	0.02 (5)
Ti1	0.5	0	–0.027 (10)	0.4 (4)	1
Ti2	0.3715 (2)	1.030 (6)	–0.008 (17)	1.5 (4)	1
O1	0.9899 (10)	0.247 (10)	0.197 (11)	0.8 (7)	1
O2	0.2421 (14)	0.27 (2)	0.22 (2)	0.8 (7)	1
O3	0.4395 (8)	1.069 (11)	–0.056 (13)	0.8 (7)	1
O4	0.3165 (10)	1.00 (3)	0.943 (8)	0.8 (7)	1
O5	0.1101 (13)	0.23 (2)	0.21 (2)	0.8 (7)	1
O6	0.8792 (13)	0.171 (13)	0.217 (13)	0.8 (7)	1
			$x = 0.8$		
Bi1	0.25	0.75	0.31675 (5)	0.49 (10)	0.65 (3)
Pr1	0.25	0.75	0.31675 (5)	0.49 (10)	0.35 (3)
Bi2	0.25	0.75	0.46122 (5)	0.35 (8)	0.95 (4)
Pr2	0.25	0.75	0.46122 (5)	0.35 (8)	0.05 (4)
Ti1	0.25	0.75	0.75	0.5 (2)	1
Ti2	0.25	0.75	0.6210 (2)	1.2 (2)	1
O1	0.75	0.75	0.2418 (12)	2.6 (3)	1
O2	0.75	0.75	0.495 (2)	2.6 (3)	1
O3	0.25	0.75	0.6912 (5)	2.6 (3)	1
O4	0.25	0.75	0.5670 (8)	2.6 (3)	1
O5	0.75	0.75	0.361 (3)	2.6 (3)	1
O6	0.75	0.75	0.135 (3)	2.6 (3)	1
			$x = 1.2$		
Bi1	0.25	0.75	0.31663 (6)	0.56 (12)	0.46 (3)
Pr1	0.25	0.75	0.31663 (6)	0.56 (12)	0.54 (3)
Bi2	0.25	0.75	0.46132 (5)	0.30 (10)	0.94 (4)
Pr2	0.25	0.75	0.46132 (5)	0.30 (10)	0.06 (4)
Ti1	0.25	0.75	0.75	0.5 (3)	1
Ti2	0.25	0.75	0.6207 (2)	0.5 (2)	1
O1	0.75	0.75	0.2393 (9)	1.1 (3)	1
O2	0.75	0.75	0.4956 (19)	1.1 (3)	1
O3	0.25	0.75	0.6899 (5)	1.1 (3)	1
O4	0.25	0.75	0.5684 (7)	1.1 (3)	1
O5	0.75	0.75	0.3605 (15)	1.1 (3)	1
O6	0.75	0.75	0.1327 (15)	1.1 (3)	1
			$x = 1.6$		
Bi1	0.25	0.75	0.31630 (8)	0.30 (12)	0.3259 (71)
Pr1	0.25	0.75	0.31630 (8)	0.30 (12)	0.6741 (71)
Bi2	0.25	0.75	0.46131 (6)	0.30 (11)	0.8717 (73)
Pr2	0.25	0.75	0.46131 (6)	0.30 (11)	0.1283 (73)

Таблица 2. Окончание

Атом	x	y	z	B_{iso}	Заселенность
Ti1	0.25	0.75	0.75	0.5 (3)	1
Ti2	0.25	0.75	0.6207 (2)	0.5 (2)	1
O1	0.75	0.75	0.2397 (11)	1.2 (3)	1
O2	0.75	0.75	0.496 (2)	1.2 (3)	1
O3	0.25	0.75	0.6895 (6)	1.2 (3)	1
O4	0.25	0.75	0.5689 (8)	1.2 (3)	1
O5	0.75	0.75	0.3567 (15)	1.2 (3)	1
O6	0.75	0.75	0.1347 (17)	1.2 (3)	1

точек зоны Бриллюэна даны в соответствии с данными [32, 33]). Неприводимое представление Γ_5^- вызывает этот фазовый переход, и преобразование можно записать как $P4_2/nmc \leftrightarrow (\Gamma_5^-(\eta, \eta)) \leftrightarrow$ $\leftrightarrow Aba2$, где η – критический параметр порядка. Анализ показывает, что фазовый переход может быть 2-го порядка, что подтверждается отсутствием скачка объема при переходе (рис. 3). При этом переходе не происходит зарядового упорядочения и расщепления позиций атомов. Поэтому число Bi/Pr-позиций остается одинаковым в обеих фазах. При этом обнаружено, что Pr при $x < 1.6$ предпочитает занимать позицию Bi1, и с ростом x заселенность этой позиции ионами празеодима увеличивается практически линейно (табл. 2). И лишь при $x \geq 1.6$ ионы Pr начинают заселять позицию Bi2 (табл. 2).

Измерения спектров люминесценции ионов празеодима (рис. 4), выполненные при накачке на 450 нм, хорошо коррелируют с описанным выше структурным поведением $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$. Из рис. 4 следует, что структура полос люминесценции во всех трех образцах практически совпадает, за исключением полосы, соответствующей переходу $^3P_0$–$^3F_3$. Эта полоса присутствует в обоих образцах с тетрагональной структурой, но не обнаруживается на фоне шумов в образце с орторомбической структурой. Следует отметить, что полученные нами спектры весьма радикально отличаются от спектров, опубликованных в работе [34]. Там при накачке на той же самой длине волны доминирует полоса на переходе $^1D_2$–$^3H_4$, в то время как в наших спектрах преобладает полоса $^3P_0$–$^3H_6$. Последнее обстоятельство, впрочем, можно объяснить перепоглощением люминесценции на переходе $^1D_2$–$^3H_4$ при высокой концентрации празеодима [35].

На рис. 5 показано влияние температуры на теплоемкость твердых растворов $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ (x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6). Здесь же приведены данные

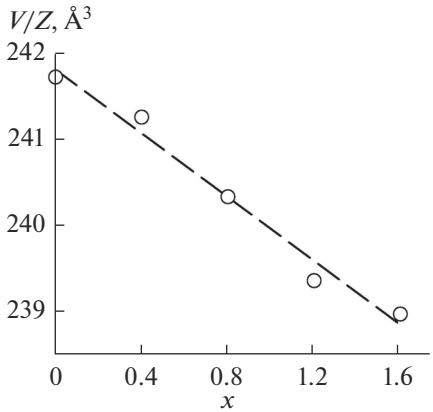

Рис. 3. Зависимость объема приведенной ячейки V/Z твердых растворов $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ от концентрации Pr: V – объем элементарной ячейки, Z – число формульных единиц.

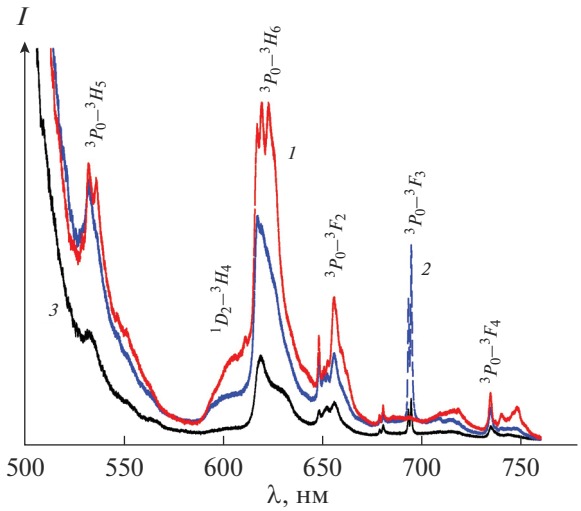

Рис. 4. Спектры люминесценции ионов празеодима в замещенных титанатах $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$: x = 1.2 (*1*), 0.8 (*2*), 0. 4 (*3*).

Таблица 3. Основные длины связей (Å) $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$

$x = 0.4$			
(Bi1/Pr1)—O1^{I}	3.05 (4)	Ti1—O1^{XVI}	1.86 (7)
(Bi1/Pr1)—O1^{II}	2.53 (5)	Ti1—O1^{XVII}	2.04 (7)
(Bi1/Pr1)—O1^{III}	2.83 (5)	Ti1—O3^{XVIII}	2.03 (3)
(Bi1/Pr1)—O3^{IV}	3.11 (6)	Ti2—O3	2.26 (3)
(Bi1/Pr1)—O3^{V}	2.37 (6)	Ti2—O4^{XIX}	1.83 (4)
(Bi1/Pr1)—O3^{VI}	2.44 (7)	Ti2—O5^{IV}	2.10 (12)
(Bi1/Pr1)—O3^{VII}	3.04 (7)	Ti2—O5^{XX}	1.97 (13)
(Bi1/Pr1)—O5^{VIII}	2.21 (9)	Ti2—O6^{XXI}	2.05 (9)
(Bi1/Pr1)—O5^{IX}	2.58 (9)	Ti2—O6^{XXII}	1.86 (10)
(Bi1/Pr1)—O6^{II}	2.33 (6)		
(Bi1/Pr1)—O6^{III}	2.95 (6)		
(Bi2/Pr2)—O2^{X}	2.15 (10)		
(Bi2/Pr2)—O2^{XI}	2.34 (9)		
(Bi2/Pr2)—O2^{XII}	2.20 (10)		
(Bi2/Pr2)—O2^{VI}	2.57 (9)		
(Bi2/Pr2)—O4^{V}	2.85 (15)		
(Bi2/Pr2)—O4^{XIII}	2.90 (15)		
(Bi2/Pr2)—O4^{XIV}	2.60 (5)		
(Bi2/Pr2)—O4^{XV}	3.11 (5)		
$x = 0.8$			
(Bi1/Pr1)—O1	3.12 (3)	Ti1—O1^{III}	1.932 (6)
(Bi1/Pr1)—O1^{I}	2.71 (3)	Ti1—O3	1.931 (16)
(Bi1/Pr1)—O3^{II}	2.7175 (16)	Ti2—O3	2.306 (18)
(Bi1/Pr1)—O5	2.40 (6)	Ti2—O4	1.77 (3)
(Bi1/Pr1)—O6^{I}	2.48 (6)	Ti2—O5^{III}	2.00 (3)
(Bi2/Pr2)—O2	2.21 (3)	Ti2—O6^{IV}	1.97 (2)
(Bi2/Pr2)—O2^{III}	2.39 (4)		
(Bi2/Pr2)—O4^{II}	2.859 (9)		
$x = 1.2$			
(Bi1/Pr1)—O1	3.18 (2)	Ti1—O1^{III}	1.942 (5)
(Bi1/Pr1)—O1^{I}	2.65 (2)	Ti1—O3	1.973 (16)
(Bi1/Pr1)—O3^{II}	2.7090 (13)	Ti2—O3	2.271 (18)
(Bi1/Pr1)—O5	2.39 (3)	Ti2—O4	1.72 (2)
(Bi1/Pr1)—O6^{I}	2.53 (3)	Ti2—O5^{III}	2.007 (15)
(Bi2/Pr2)—O2	2.22 (3)	Ti2—O6^{IV}	1.950 (10)
(Bi2/Pr2)—O2^{III}	2.38 (4)		
(Bi2/Pr2)—O4^{II}	2.871 (8)		
$x = 1.6$			
(Bi1/Pr1)—O1	3.16 (3)	Ti1—O1^{III}	1.938 (6)
(Bi1/Pr1)—O1^{I}	2.65 (3)	Ti1—O3	1.99 (2)

Таблица 3. Окончание

(Bi1/Pr1)—O3^{II}	2.7060 (15)	Ti2—O3	2.26 (2)
(Bi1/Pr1)—O5	2.32 (3)	Ti2—O4	1.70 (3)
(Bi1/Pr1)—O6^{I}	2.50 (4)	Ti2—O5^{III}	2.048 (18)
(Bi2/Pr2)—O2	2.21 (4)	Ti2—O6^{IV}	1.963 (13)
(Bi2/Pr2)—O2^{III}	2.38 (5)		
(Bi2/Pr2)—O4^{II}	2.875 (9)		

Примечание. Элементы симметрии для *Aba*2: (I) $x-1, y+1, z$; (II) $-x+1, -y+1, z$; (III) $-x+1, -y+3/2, z-1/2$; (IV) $-x+1/2, y+1/2, z$; (V) $-x+1/2, y-1/2, z$; (VI) $-x+1/2, y, z+1/2$; (VII) $-x+1/2, y, z-1/2$; (VIII) $x, y+1, z$; (IX) $x, y+1/2, z-1/2$; (X) $x, y, z+1$; (XI) $-x+1/2, y-1/2, z+1$; (XII) $x, y-1/2, z+1/2$; (XIII) $-x+1/2, y-3/2, z$; (XIV) $-x+1/2, y-1, z+1/2$; (XV) $-x+1/2, y-1, z-1/2$; (XVI) $-x+3/2, y-1/2, z$; (XVII) $-x+3/2, y, z-1/2$; (XVIII) $x, y-1, z$; (XIX) $x, y, z-1$; (XX) $-x+1/2, y+1, z-1/2$; (XXI) $x-1/2, -y+3/2, z$; (XXII) $x-1/2, -y+1, z-1/2$. Элементы симметрии для $P4_2/nmc$: (I) $-y+1, -x+1, -z+1/2$; (II) $-x, y+1/2, -z+1$; (III) $-x+1, y+1/2, -z+1$; (IV) $-y+1/2, -x+3/2, z+1/2$; (V) $x-1, y, z$.

[30] для незамещенного титаната висмута $Bi_4Ti_3O_{12}$. Видно, что при низких концентрациях празеодима ($x = 0$, 0.4 и 0.8) на зависимостях $c_p = f(T)$ имеются экстремумы. Согласно [30], экстремум для $Bi_4Ti_3O_{12}$ при $T = 943$ K связан с сегнетоэлектрическим фазовым переходом. Положение экстремумов с увеличением x смещается в область низких температур и сопровождается уменьшением их величины. Величины энтропии ($\Delta S_{фп}$) и энтальпии ($\Delta H_{фп}$) фазовых переходов для твердых растворов $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ ($x = 0.4$, 0.8) равны соответственно 2.47 Дж/(моль K) и 2012.5 Дж/моль, 0.78 Дж/(моль K) и 470.7 Дж/моль. Ранее аналогичное явление наблюдалось при исследовании теплоемкости купратов $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($0 \le x \le 0.2$) [36].

При $x = 1.2$ и 1.6 на кривых $c_p = f(T)$ в области исследованных температур экстремумы отсутствуют (либо смещены в область более низких температур). Это позволяет описать экспериментальные результаты уравнением Майера–Келли [37]

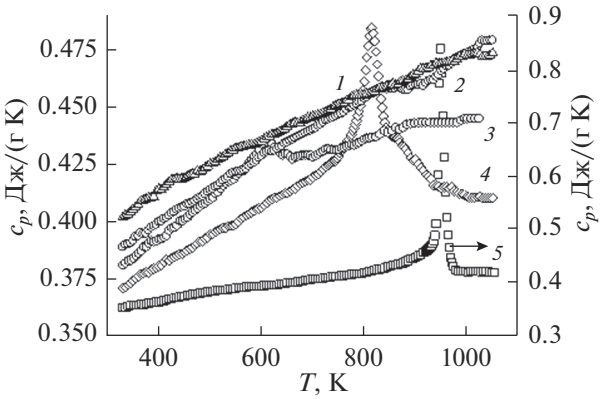

Рис. 5. Влияние температуры на удельную теплоемкость $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$: $x = 1.6$ (*1*), 1.2 (*2*), 0.8 (*3*), 0.4 (*4*), 0 (*5*).

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

имеющим для твердых растворов $Bi_{2.8}Pr_{1.2}Ti_3O_{12}$ и $Bi_{2.4}Pr_{1.6}Ti_3O_{12}$ следующий вид соответственно (Дж/(моль K)):

$$C_p = (415.06 \pm 1.38) + (100.83 \pm 1.40) \times 10^{-3}T - (32.52 \pm 1.44) \times 10^5 T^{-2}, \quad (2)$$

$$C_p = (418.60 \pm 0.60) + (89.92 \pm 0.60) \times 10^{-3}T - (27.24 \pm 0.63) \times 10^5 T^{-2}. \quad (3)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (2) и (3) равны 0.9985 и 0.9996, а максимальные отклонения экспериментальных точек от сглаживающих кривых – 1.51 и 0.67 соответственно.

Сравнение полученных результатов по теплоемкости твердых растворов $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ проводили с рассчитанными величинами по различным модельным представлениям: аддитивным методом Неймана–Коппа (**НК**) [38], инкрементным методом Кумока (**ИМК**) [39], методом Келлога [40]. Эти данные приведены в табл. 4. Из нее следует, что лучшее согласие с экспериментом дает ИМК.

Для твердых растворов $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ ($x = 1.2$ и 1.6) с использованием уравнений (2) и (3) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны их термодинамические функции. Полученные результаты приведены в табл. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием рентгеновской дифракции определена кристаллическая структура твердых растворов $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ ($x = 0.4$, 0.8, 1.2, 1.6), полученных твердофазным синтезом. Определены координаты атомов, заселенность позиций и изотропные тепловые параметры атомов в элементарной ячейке.

Таблица 4. Сравнение экспериментальных значений теплоемкости при 298 K с рассчитанными величинами для твердых растворов $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ (Дж/(моль K))

x	C_p (эксп.)	C_p (расч.)					
		НК	Δ, %	ИМК	Δ, %	Келлог	Δ, %
0.46	391.0	390.5	–0.12	393.9	+0.74	392.3	+0.33
0.8	405.5	391.4	–3.48	394.9	–2.61	391.3	–3.50
1.2	408.5	392.2	–3.99	395.9	–3.08	390.3	–4.46
1.6	418.6	393.2	–6.07	396.9	–5.18	389.3	–7.00

Таблица 5. Термодинамические свойства $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$

T, K	C_p, Дж/(моль K)	$H°(T)–H°(320$ K), кДж/моль	$S°(T)–S°(320$ K), Дж/(моль K)	$–\Delta G/T$*, Дж/(моль K)
		$x = 1.2$		
320	415.6	–	–	–
350	423.8	12.59	37.61	1.63
400	435.1	34.08	94.97	9.78
450	444.4	56.07	146.76	22.17
500	452.5	78.49	194.0	37.02
550	459.8	101.3	237.5	53.30
600	466.5	124.5	277.8	70.34
650	472.9	147.9	315.4	87.76
700	479.0	171.7	350.6	105.3
750	484.9	195.8	383.9	122.8
800	490.6	220.2	415.4	140.1
850	496.3	244.9	445.3	157.2
900	501.8	269.9	473.82	173.9
950	507.2	295.1	501.1	190.5
1000	512.6	320.6	527.2	206.7
		$x = 1.6$		
320	419.8	–	–	–
350	426.8	12.70	37.94	1.65
400	436.3	34.29	95.57	9.85
450	444.2	56.31	147.4	22.30
500	451.1	78.70	194.6	37.21
550	457.4	101.4	237.9	53.51
600	463.2	124.4	277.9	70.57
650	468.6	147.7	315.2	87.97
700	473.9	171.3	350.2	105.5
750	478.9	195.1	383.0	122.9
800	483.9	219.2	414.1	140.1
850	488.7	243.5	443.6	157.1
900	493.4	268.	471.6	173.8
950	498.1	292.8	498.4	190.2
1000	502.8	317.9	524.1	206.3

* $–\Delta G/T = [H°(T) – H°(320\text{ K})]/T – [S°(T) – S°(320\text{ K})]$.

Установлено, что с увеличением в твердых растворах концентрации празеодима происходит изменение структуры ($Aba2 \rightarrow P4_2/nmc$). Измерены теплоемкости твердых растворов при высоких температурах (320–1000 K). При $x = 0$, 0.4 и 0.8 на зависимостях $c_p = f(T)$ имеются экстремумы, связанные с сегнетоэлектрическими переходами. Для твердых растворов с $x = 1.2$ и 1.6 рассчитаны их термодинамические функции.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Красноярский региональный центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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
2. *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. https://doi.org/10.1107/S20525206/9011843
3. *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/S20522525/9003804
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. *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 HEMT // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 10. С. 1113–1125. https://doi.org/10.7868/S0002337X13100035
6. *Chon U., Kim K.-B., Jang H.M., Yi G.-C.* Fatique-Free Samarium-Modified Bismuth Titanate ($Bi_{4-x}Sm_xTi_3O_{12}$) Film Capacitors Having Spontaneous Polarizations // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. № 19. P. 3137–3139. https://doi.org/10.1063/1.1415353
7. *Huanosta-Tera A., Castañeda-Guzman R., Pineda-Flores J.L.* Characterization of $Bi_{4-x}R_xTi_3O_{12}$ (R = 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
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 = Pr, Nd, Gd, Dy) // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. P. 839–850.
9. *Yang C., Wang Z., Pan D. et al.* Growth and Electrical Properties of $(Bi, Nd)_4Ti_3O_{12}$ Thin Films // Surf. Rev. Lett. 2004. V. 11. P. 503–507.
10. *Wang Y., Xhao N., Zhang M., Zhao Y.* Optical Waveguide and Nonlinear Properties of $Bi_3NdTi_3O_{12}$ Thin Films // J. Wuhan Univ. Technol.-Mater. Sci. 2010. V. 25. № 5. P. 743–746. https://doi.org/10.1007/s11595-010-0084-1
11. *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
12. *Kim S.J., Moriyoshi 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
13. *Hyatt N.C., Hriljac J.A., Comyn T.P.* Cation Disorder in $Bi_2Ln_2Ti_3O_{12}$ Aurivillius Phases (Ln = La, Pr, Nd and Sm) // Mater. Res. Bull. 2003. V. 38. P. 837–846. https://doi.org/10.1016/S0025-5408(03)00032-1
14. *Villafuerte-Castrejòn M.E., Camacho-Alanis F. et al.* Luminescence and Structural Study of $Bi_{4-x}Eu_xTi_3O_{12}$ Solid Solutions // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 545–549. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.092
15. *Yang F., Jia B., Wei T. et al.* Reversible Regulation of Upconversion Luminescence in New Photochromic Ferroelectric Materials: $Bi_{4-x}Eu_xTi_3O_{12}$ Ceramics // Inorg. Chem. Front. 2019. V. 6. P. 2756–2766. https://doi.org/10.1039/c9qi00899c
16. *Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Poznyak A.I.* Preparation and Characterization of $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ Solid Solutions // Chim. Techno Acta. 2017. V. 4. № 4. P. 210–217. https://doi.org/10.15826/chimtech/2017.4.4.01
17. *Клындюк А.И., Глинская А.А., Чижова Е.А.* Синтез и свойства лантанзамещенного титаната висмута со структурой фазы Ауривиллиуса // Огнеупоры и техн. керамика. 2017. № 1–2. С. 29–33.
18. *Takahashi M., Noguchi Y., Miyayma M.* Electrical Conduction Properties of La-Substituted Bismuth Titanate Single Crystals // J. Ceram. Process. Res. 2005. V. 6. № 4. P. 281–285. https://doi.org/10.1143/JJAP.41.7053
19. *Cheng Z.X., Wang X.L., Dou S.X. et al.* Ferroelectric Properties of $Bi_{3.25}Sm_{0.75}V_{0.02}Ti_{2.98}O_{12}$ Thin Film at Elevated Temperature // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 222902-1–222902-3. https://doi.org/10.1063/1.2743910
20. *Oh S.-J., Shin Y., Tran T.T. et al.* Structure-Property Relationships in Solid Solutions of Noncentrosymmetric Aurivillius Phases $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$ ($x = 0$–0.75) // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 9. P. 10402–10407.
21. *Kan Y.-M., Zhang G.-J., Wang P.-L.* Preparation and Properties of Neodymium-Modified Bismuth Titanate Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 1641–1647. https://doi.org/10.1016/j.eurceramsoc.2007.10.010
22. *Ivanov S.A., Sarkar T., Fortalnova E.A. et al.* Composition Dependence of the Multifunctional Properties of Nd-Doped $Bi_4Ti_3O_{12}$ Ceramics // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2017. V. 8. P. 7692–7707. https://doi.org/10. 1007/s10854-017-6463-z
23. *Фортальнова Е.А., Политова Е.Д., Иванов С.А., Сафроненко М.Г.* Фазообразование и физико-химические свойства твердых растворов $Bi_{4-y}Tb_yTi_3O_{12}$

на основе слоистого титаната висмута // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 2. С. 232–238. https://doi.org/10.7868/S0044457X17020064

24. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Чумилина Л.Г. и др.* Синтез и исследование теплоемкости Pr_2CuO_4 в области 364–1064 K // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 12. С. 1324–1327. https://doi.org/10.7868/S0002337X14120057
25. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* Высокотемпературная теплоемкость $Tb_2Sn_2O_7$ // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71–73. https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043
26. *Dorrian J.F., Newnham R.E., Smith D.K., Kay B.M.I.* Crystal Structure of $Bi_4Ti_3O_{12}$ // Ferroelectrics. !972. V. 3. P. 17–27. https://doi.org/10.1080/00150197108237680
27. Bruker AXS TOPAS V4: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data.-User's Manual. Bruker AXS. Karlsruhe. Germany. 2008.
28. *Spek A.L.* Single-Crystal Structure Validation with the Program PLATON // J. Appl. Crystallogr. 2003. V. 36. № 1. P. 7–13.
29. *Capillas C., Tasci E.S., de la Flor G. et al.* A New Computer Tool at the Bilbao Crystallographic Server to Detect and Characterize Pseudosymmetry // Z. Krist. Mater. 2011. V. 226. № 3. P. 186–196. https:// doi.org/ https://doi.org/10.1524/zkri.2011.1321
30. *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
31. *Stokes H.T., Hatch D.M., Campbell B.J., Tanner D.E.* ISODISPLACE: A Web-Based Tool for Exploring Structural Distortions // J. Appl. Crystallogr. 2006. V. 39. № 4. P. 607–614.
32. *Kovalev O.V.* Representations of the Crystallographic Space Groups: Irreducible Representations. Induced Representations and Corepresentations. Gordon and Breach Science, 1993.
33. *Miller S.C., Love W.F.* Tables of Irreducible Representations of Space Groups and Corepresentations of Magnetic Space Groups. Pruett, 1967.
34. *Zhang H., Liang Y., Xhu Y. et al.* Tuning Photoluminescence in Layered Pr Doped $Bi_4Ti_3O_{12}$ Nanosheets via Molten Salt Process // J. Alloys Compd. 2018. V. 767. P. 1030–1040. https://doi.org/10.1016/j.jallocom.2018.07.184
35. *Иртюго Л.А., Денисова Л.Т., Молокеев М.С. и др.* Синтез, кристаллическая структура, оптические и термодинамические свойства $PrAlGe_2O_7$ // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 8. С. 1165–1170.
36. *Sun K., Cho J.H., Chou F.C. et al.* Heat Capacity of Single-Crystal La_2CuO_4 and Polycrystalline $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($0 \le x \le 0.2$) from 110 to 600 K // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. № 1. P. 239–246.
37. *Maier C.G., Kelley K.K.* An Equation for Representation of High Temperature Heat Content Data // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3234–3246. https://doi.org/10.1021/ja01347a029
38. *Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al.* Estimation of Heat Capacities of Solid Mixed Oxides // Thermochim. Acta. 2003. V. 395. P. 27–46. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00176-6
39. *Кумок В.Н.* Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108–123.
40. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.