

УДК 536.63

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТИТАНАТА НЕОДИМА

© 2018 г. Л.Т. Денисова^{1*}, Ю.Ф. Каргин², Л.Г. Чумилина¹. В.В. Рябов³,

Н.В. Белоусова¹, В.М. Денисов¹

¹*Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, Россия, 660041 Красноярск, Свободный пр., 79*

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

³*Институт металлургии УрО Российской академии наук, Россия, 620016 Екатеринбург, ул. Амундсена, 101*

*e-mail: antluba@malil.ru

Поступила в редакцию “__” _____ 2018 г.

Методом твердофазных реакций с использованием в качестве исходных компонентов оксидов Nd_2O_3 и TiO_2 выполнен синтез на воздухе при температурах 1673-1773 К дититаната неодима $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ с моноклинной структурой (пр. гр. $P2_1$). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследована высокотемпературная теплоемкость полученных поликристаллических образцов $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. По экспериментальным данным $C_p = f(T)$ рассчитаны термодинамические функции (изменения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К})$, энтропии $S^\circ(T) - S^\circ(320$

К) и приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$ дититаната неодима в интервале температур 320 – 1053 К.

Ключевые слова: дититанат неодима, дифференциальная сканирующая калориметрия, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Устойчивый интерес исследователей к дититанатам редкоземельных элементов обусловлен наличием у них разнообразных свойств, в частности сегнетоэлектрических, с чрезвычайно высокими температурами Кюри $T_c = 1773$ К ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) [1, 2], возможностью образования фаз с различными кристаллическими структурами ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ относятся к моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1$); для $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Sm-Lu}$, Y) реализуется кубическая структура типа пирохлора (пр. гр. $Fd3m$)) [2 – 4], и возможностями их практического применения [2, 5, 6]. В ряду соединений $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ для $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ выполнено большое количество исследований по изучению его физико-химических свойств: представлены сведения о методах синтеза [2, 4, 5, 7], получению монокристаллов [8], кристаллохимии [2, 5, 9-14] и физических свойствах [2, 5, 12, 15, 16]. В то же время многие свойства $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ не исследованы. В первую очередь это касается теплофизических свойств. Диаграмма состояния системы Nd_2O_3 - TiO_2 изучена в работах [17-19]. По данным [17] в системе образуются три промежуточные фазы при отношении компонентов 1:2 ($\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), 1:1

(Nd_2TiO_5), и твёрдый раствор на основе соединения 1:4 (ss- $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$). В [18], кроме $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и Nd_2TiO_5 , для третьей фазы приводят состав $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ (т.е. при отношении компонентов 2 : 9). Сведения о получении в чистом виде индивидуальных фаз $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Nd_2TiO_5 и $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ имеются в [2, 5]. В более поздней работе [19] подтверждено существование четырех соединений $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Nd_2TiO_5 , $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ и $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$. Показано, что указанное в литературе соединение $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ является тем же самым соединением, что и $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, и фазовое $\alpha \rightarrow \beta$ превращение $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ при 1373 К обнаружено не было. Таким образом, очевидно, что литературные данные по фазовой диаграмме $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ могут быть критически рассмотрены и учтены при термодинамической оптимизации системы. Для этого необходимы сведения о теплоемкости и других термодинамических параметрах соединений, которые позволят проводить термодинамическое моделирование для уточнения фазовых равновесий в этой системе. Такие сведения для системы $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ практически отсутствуют. Имеются лишь данные по теплоемкости $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ для очень низких температур (2 –17 К) [12].

Целью настоящей работы является исследование высокотемпературной теплоемкости и определение по этим данным термодинамических свойств $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Дититанат неодима $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ получали твердофазным синтезом из исходных Nd_2O_3 (х.ч) и TiO_2 (ос.ч). Стехиометрические смеси предварительно прокаленных при 1173 К исходных оксидов перетирали в агатовой ступке и прессовали в таблетки, которые обжигали на воздухе в следующей последовательности: 1) 1673 К (3 ч) + 1773 К (1 ч); 2) 1673 К (1 ч) + 1773 К (3 ч); 3) 1673 К (1 ч) + 1773 К (4 ч); 5) 1773 К (5 ч). После каждого цикла проводили измельчение полученных спеченных образцов с последующим прессованием порошков. Фазовый состав синтезированных образцов контролировали с использованием рентгенофазового анализа при помощи дифрактометра X'Pert Pro MPD (PANalytical, Нидерланды) в CoK_α излучении. Регистрация дифрактограмм выполнялась высокоскоростным детектором PIXcel в угловом интервале $2\theta = 13-110^\circ$ с шагом 0.013° . Полученные данные приведены на рис. 1. Порошки синтезированного дититаната неодима имели сиреневую окраску (что также отмечено и в работе [2]). Параметры решетки $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ определены аналогично [20].

Измерение теплоемкости C_p титаната неодима проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика экспериментов описана ранее [21, 22]. Экспериментальные результаты обрабатывали с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12 ("Systat Software Inc", США).

Параметры элементарной ячейки $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ полученные нами в сравнении с данными других авторов приведены в табл. 1. Из нее следует, что наши результаты достаточно близки известным значениям.

В работе [5] отмечено наличие линейной корреляции между параметром элементарной ячейки кубических соединений $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ пироклорного типа ($\text{R} = \text{Sm-Lu}$) и ионным радиусом редкоземельного элемента r^{3+} . С использованием данных по структуре $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ имеет моноклинную структуру, близкую к орторомбической и названной рядом авторов псевдоромбической (пр. гр. $P2_1/m$ или $P2_1$); титанаты La, Ce, Pr и Nd имеют подобное кристаллическое строение; ионы R^{3+} координированы восьмью атомами кислорода [2, 5]) [1, 12, 23, 24], $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [5, 25], $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [5, 26-28] и $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [2, 3, 11, 12] найдено, что значения параметров элементарной ячейки a и b коррелируют со значениями r^{3+} и могут быть описаны уравнениями:

$$a = (4.743 \pm 0.167) + (2.6407 \pm 0.1471) r^{3+}, (\text{Å}) \quad (1)$$

$$b = (3.8037 \pm 0.1175) + (1.4971 \pm 0.1037) r^{3+}, (\text{Å}). \quad (2)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (1) и (2) равны 0.9834 и 0.9878 соответственно. При этом значения c и β для всех соединений $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{La-Nd}$) изменяются мало. Для всего массива данных они равны $13.00 \pm 0.01 \text{ Å}$ и $98.49 \pm 0.10^\circ$. Значения r^{3+} взяты из работы [29]. Расчет по уравнениям (1) и (2) дает для $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ значения a и b хорошо совпадающие с нашими экспериментальными данными.

Отметим следующее. Наиболее подробно исследование влияния температуры на структуру проведено для титаната празеодима $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [28]. Установлено, что в интервале температур 40–1473 К значения β практически не меняются, а параметры элементарной ячейки a , b , и c увеличиваются линейно с ростом температуры (коэффициенты термического расширения равны $10.6 \cdot 10^{-6}$, $10.4 \cdot 10^{-6}$ и $7.0 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} соответственно).

На рис. 2 показано влияние температуры на теплоемкость $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Видно, что с ростом температуры от 320 до 1053 К значения C_p закономерно увеличиваются, а на зависимости $C_p = f(T)$ нет экстремумов. Это может свидетельствовать о том, что у дититаната неодима в этой области температур нет полиморфных превращений. Учитывая, что в интервале температур 40–1473 К не обнаружено никаких структурных изменений для $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, не исключено, что подобное реализуется и для изоструктурного $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Полученные данные по теплоемкости $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ могут быть описаны классическим уравнением Майера-Келли

$$C_p = a + bT + cT^{-2}, \quad (3)$$

которое для исследованного титаната имеет следующий вид:

$$C_p = (258.08 \pm 0.38) + (37.9 \pm 0.4) \times 10^{-3}T - (27.91 \pm 0.38) \times 10^5 T^{-2}. \quad (4)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (3) равен 0.9995. Максимальное отклонение от аппроксимирующей кривой составляет 0.44 %.

С использованием уравнения (4) по известным термодинамическим соотношениям определены термодинамические функции (изменения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К})$, энтропии $S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К})$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$). Полученные данные приведены в табл. 2, которые показывают, что при $T > 600 \text{ К}$ значения C_p превышают предел Дюлонга-Пти $3Rs$, где R – универсальная газовая постоянная, s – число атомов в формульной единице $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($s = 11$). Известно, что сравнивать в таком случае нужно с теплоемкостью при постоянном объеме C_V , а не при постоянном давлении C_p . Для определения C_V на основании опытных значений C_p требуются дополнительные сведения. Так, например, при использовании соотношения [30]

$$C_p = C_V + VT\alpha^2/\mu \quad (5)$$

нужны сведения о коэффициентах объемного расширения α и изотермической сжимаемости μ , которые для $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в литературе отсутствуют.

Характеристическую температуру Дебая Θ_D для $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ определяли на основании опытных значений теплоемкости двумя способами. В первом случае ее находили на основании соотношения

$$C_p = \left(1 - \frac{c}{aT^2}\right) + bT, \quad (6)$$

где $D(\Theta_D/T)$ - функция Дебая, подобно [31]. Значение Θ_D оказалось равным 494 К. Во втором случае Θ_D определяли, как в работе [32] на основании уравнения (3), представленного в виде

$$C_p = \left(1 - \frac{c}{aT^2}\right) + bT, \quad (7)$$

и соотношения

$$C_V = 3Rs \left(1 - \frac{\Theta_D^2}{20} \frac{1}{T^2}\right). \quad (8)$$

Рассчитанная характеристическая температура Дебая, полученная из комбинации коэффициентов членов при T^{-2} из уравнений (7) и (8), равна 465 К. Разница между значениями Θ_D , определенных двумя способами, составляет $\sim 6\%$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазных реакций татс использованием оксидов Nd_2O_3 и TiO_2 выполнен синтез дтитаната неодима $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ на воздухе при температурах 1673-1773 К. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определена теплоемкость $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в интервале температур 320–1053 К. Установлено, что экспериментальная зависимость $C_p = f(T)$

хорошо описывается уравнением Майера-Келли. С использованием полученных экспериментальных данных по теплоемкости рассчитаны основные термодинамические функции (изменения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К})$, энтропии $S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К})$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$) дититаната неодима в интервале температур 320 – 1053 К.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке работ, выполняемых в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации Сибирскому федеральному университету на 2017-2019 годы (проект 4.8083.2017/8.9 «Формирование банка данных термодинамических характеристик сложнооксидных полифункциональных материалов, содержащих редкие и рассеянные элементы»).

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки Nd₂Ti₂O₇

Параметры	Наст. работа	[2]	[10]	[11]	[3]	[12]	[13]
a , Å	7.6784(2)	7.68(1)	7.677	7.680(1)	7.680	7.678	7.6747(1)
b , Å	5.4651(1)	5.46(1)	5.465	5.460(2)	5.480	5.468	13.0025(2)
c , Å	13.0033(4)	12.99(2)	26.013	13.001(1)	13.02	13.002	5.4640(1)
β , град.	98.529(3)	98.30(10)	98.4	98.62(4)	98.28	98.52	98.5165(5)
V , Å ³	539.66(3)	559			542		539.24(2)
Пр. гр.	$P2_1$	$P2_1/m$	$P2_1$		$P2_1$	$P2_1$	$P112_1$

Таблица 2. Термодинамические свойства $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

T, K	$C_p,$ Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ K}),$ кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ K}),$ Дж/(моль К)	$\Phi^\circ(T),$ Дж/(моль К)
320	243.0	–	–	–
350	248.6	7.38	22.03	0.96
400	255.8	19.99	55.71	5.73
450	261.3	32.93	86.18	13.00
500	265.9	46.11	114.0	21.73
550	269.7	59.50	139.5	31.29
600	273.2	73.07	163.1	41.30
650	276.1	86.80	185.7	51.53
700	278.9	100.7	205.6	61.81
750	281.5	114.7	225.0	72.04
800	284.0	128.8	243.2	82.18
850	286.4	143.2	260.5	92.16
900	288.7	157.5	276.9	102.0
950	291.0	172.0	292.6	111.6
1000	293.2	186.6	307.6	121.0

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nanamatsu S., Kimura M., Doi K. et al.* A new ferroelectric: $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ // *Ferroelectric*. 1974. V. 8. P. 511-513.
2. *Щербакова Л.Г., Мамсурова Л.Г., Сиханова Г.Е.* Титанаты редкоземельных элементов // *Успехи химии*. 1979. Т. 58. № 3. С. 423-447.
3. *Hwang D.W., Lee J.S., Li W. et al.* Electronic Band Structure and Photocatalytic Activity of $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. P. 4963-4970.
4. *Krishnankutty K., Dayas K.R.* Synthesis and characterization of monoclinic rare earth titanates, $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), by a modified SHS method using inorganic activator // *Bull. Mater. Sci.* 2008. V. 31. № 6. P. 907-918.
5. *Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984. 235 с.
6. *Васильева М.Ф., Герасюк А.К., Гоев А.И. и др.* Высококачественные оптические покрытия для видимой и ближней ИК-областей спектра, созданные на базе новых пленкообразующих материалов – дититаната гадолиния и дититаната лутеция // *Прикладная физика*. 2007. № 5. С. 91-98.

7. *Milanova M.M., Kakihana M., Arima M. et al.* A simple solution route to the synthesis of pure $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ at 700-800 °C by polymerized complex method // *J. Alloys Compd.* 1996. V. 242. P. 6-10.
8. *Balakrishnan G., Petrenko O.A., Lees M.R. et al.* Single crystal growth of rare-earth titanate pyrochlores // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1998. V.10. P. L723-L725.
9. *Шляхтина А.В.* Морфотропия, изоморфизм и полиморфизм сложных оксидов на основе $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}, \text{Y}, \text{Sc}; \text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}$) // *Кристаллография.* 2013.Т. 58. № 4. С. 545-560.
10. *Scheunemann K., Müller-Buschbaum Hk.* Zur Kristallstruktur von $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1975. B. 37. № 11. S. 2261-263.
11. *Sloan J., Tilley R.J.D.* Phase Formation in the $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ - SrTiO_3 System at 1350 °C in the Presence of V_2O_5 , CuV_2O_6 , or SrCuO_2 // *J. Solid State Chem.* 1996. V. 121. P. 324-331.
12. *Xing H.X., Long G., Guo H. et al.* Anisotropic paramagnetism of monoclinic $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ single crystals // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2011. V.23. P. 21605-1 – 21605-6.
13. *Ishizawa N., Ninomiya K., Sakakura T. et al.* Redetermination of $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: a non-centrosymmetric structure with perovskite-type slabs // *Acta Cryst.* 2013. V. E69. P. i19-1 – i19-9.
14. *Atuchin V.V., Gavrilova T.A., Crivel J.-C. et al.* Electronic structure of layered titanate $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ // *Surf. Sci.* 2008. V. 602. P. 3095-3099.

15. *Guo H., Xing H., Tong J. et al.* Possible spin frustration in $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ probed by muon spin relaxation // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2014. V. 28. P. 436002-1 – 436002-5.
16. *Winfield G., Azough F., Freer R.* Neodymium Titanate ($\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) ceramics // *Ferroelectrics.* 1992. V. 133. P. 181-186.
17. *Zagorodnyuk A. V., Sadkovskaya L. V., Shamrai G. V. et al.* System Nd_2O_3 - TiO_2 // *ЖНХ.* 1986. Т. 31 № 9. С. 2389-2393. (*Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*). 1986. V. 31. № 9. P. 1377-1379).
18. *Huang Z.K., Lin Z. X., Yen T. S. et al.* // *Journal Chinese Silicate Society.* 1979. V.7. № 1. P. 1-10.
19. *Gong W., Zhang R.* Phase relationship in the TiO_2 - Nd_2O_3 pseudo-binary system // *Journal of Alloys and Compounds.* 2013.V. 548. P. 216–221.
20. *Денисова Л.Т., Чумилина Л.Г., Денисов В.М. и др.* Высокотемпературная теплоемкость титанатов самария и эрбия со структурой пирохлора // *ФТТ.* 2017. Т. 59. № 12. С. 2299-2302.
21. *Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртюго Л.А. и др.* Теплофизические свойства монокристаллов $\text{V}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // *ФТТ.* 2010. Т. 52. № 7. С. 1274-1277.
22. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 1. С. 71-73.

23. *Rahimi-Nasrabadi M., Mahdavi S., Adib K.* Photocatalytically active $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanostructures, synthesis and characterization // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2017. V. 28. № 17. P. 12564-12571.
24. *Orum A., Takatori K., Hori S. et al.* Atomic force microscopy surface analysis of layered perovskite $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ particles // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2016. V. 55. P. 08NB08-1 – 08NB08-7.
25. *Gao Z., Liu L., Han X. et al.* Cerium Titanate ($\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$): A Ferroelectric Ceramic with Perovskite-Like Layered Structure (PLS) // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. V. 98. № 12. P. 3930-3934.
26. *Koz'min P.A., Zakharov N.A., Surazhskaya M.D.* Crystal Structure of $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ // *Inorg. Mater.* 1997. V. 33. № 8. P. 850-852.
27. *Patwe S.J., Katari V., Salke N.P. et al.* Structural and electrical properties of layered perovskite type $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: experimental and theoretical investigations // *J. Mater. Chem.* 2015. V. 3. P. 4570-4584.
28. *Kesari S., Salke N.P., Patwe S.J. et al.* Structural Stability and Anharmonicity of $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: Raman Spectroscopic and XRD Studies // *Inorgan. Chem.* 2016. V. 22. P. 11791-11800.
29. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Cryst.* 1976. V. A32. P. 751-767.
30. *Резницкий Л.А.* Калориметрия твердого тела. М.: МГУ, 1981. 184 с.

31. *Петьков В.И., Асабина Е.А., Суханов М.В. и др.* Стандартные термодинамические функции кристаллического фосфата $\text{CaNi}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ в интервале от 0 до 640 К // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 12. С. 2000-2008.
32. *Saton H., Takagi M., Kinukawa K.-i. et al.* Heat capacity of LaMnO_3 // Thermochim. Acta. 1997. V. 299. P. 123-126.

Подрисуночные подписи к статье

Денисовой Л.Т. и др. "Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости титаната неодима"

Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограммы $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ после уточнения методом минимизации производной разности (штрихи указывают расчетные положение рефлексов).

Рис. 2. Зависимость молярной теплоемкости дититаната неодима $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ от температуры: точки – эксперимент, линия – аппроксимирующая кривая.

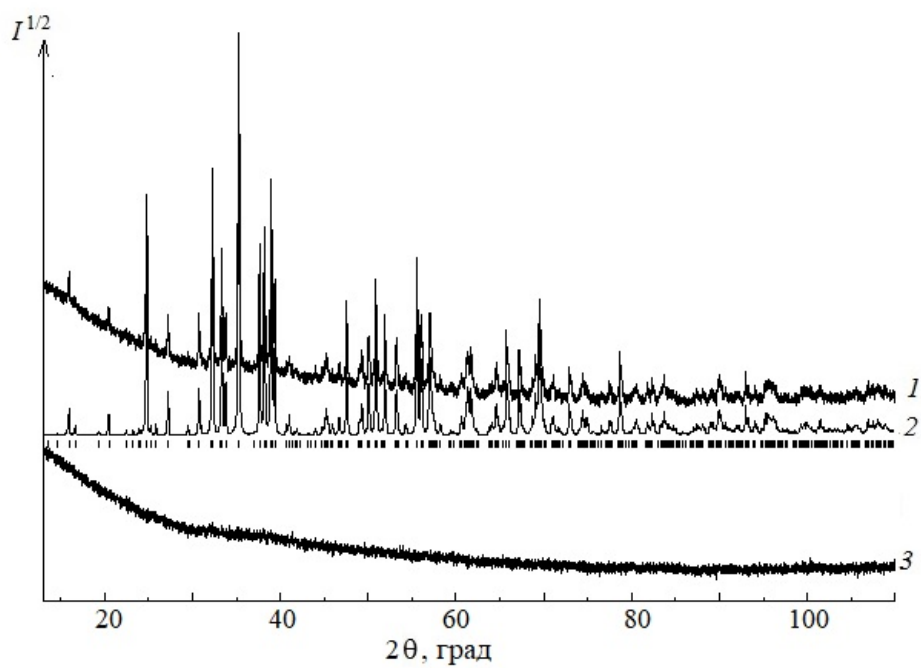


Рис. 1 К статье Денисовой Л.Т. и др. "Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости титаната неодима"

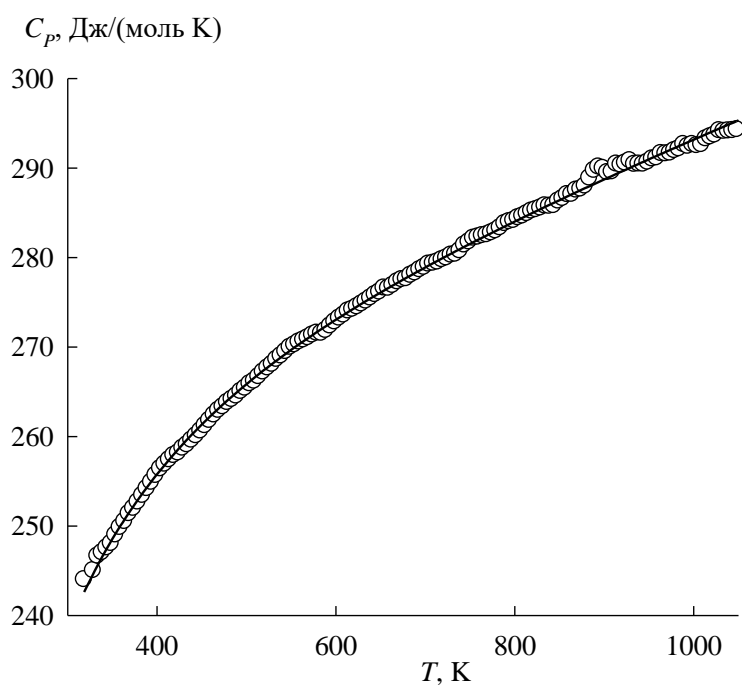


Рис. 2. К статье Денисовой Л.Т. и др. "Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости титаната неодима"