

УДК 536.63

High Temperature Heat Capacity of Bismuth-gallium Sillenite

**Liubov T. Denisova, Liliya A. Irtyugo,
Vladimir P. Shereb and Viktor M. Denisov***
*Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Received 16.09.2014, received in revised form 24.10.2014, accepted 09.11.2014

Bismuth gallium oxide (12:1) of sillenite structure was obtained by the solid-phase synthesis. The heat capacity of this compound was determined with the use of differential scanning calorimetry at 340–920 K. From experimental data, the thermodynamic functions of the solid oxide were calculated.

Keywords: bismuth-gallium sillenite, heat capacity, thermodynamic properties.

Высокотемпературная теплоемкость висмут-галлиевого силленита

**Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго,
В.П. Жереб, В.М. Денисов**
*Сибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Твердофазным синтезом получен висмут-галлиевый оксид (12:1) со структурой силленита. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена его теплоемкость в интервале 340–920 К. По экспериментальным данным рассчитаны термодинамические функции твердого оксидного соединения.

Ключевые слова: висмут-галлиевый силленит, теплоемкость, термодинамические свойства.

Введение

Сложные оксидные фазы со структурой силленитов используются в производстве пьезо- и сегнетоэлектрических, оптических и стинтиляционных материалов [1, 2]. Несмотря на это, информации о термодинамических свойствах таких соединений недостаточно. Сведения о теплоемкости кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$ ($\text{M} \equiv \text{Si, Ge, Ti, Ga, Fe, Zn}$; $x \leq 1$; $0 \leq \delta \leq 0.7$) приведены в работе [3]. При этом отмечено, что монокристаллы на основе Ga, Fe и Zn имеют склонность к включениям метастабильной фазы при выращивании из растворов – расплавов. В качестве последней является метастабильная фаза δ – фаза Bi_2O_3 . Ее наличие влияет на теплоемкость таких материалов, о чем свидетельствует зависимость $C_p(T)$ для кристаллов $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$ [3]. Вопрос о метастабильных состояниях в оксидных висмутсодержащих системах рассмотрен в работах [4, 5].

По данным работ [1, 6], диаграмма состояния системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ характеризуется наличием соединения со структурой силленита, плавящегося инконгруэнтно при температуре 1083 К и состав которого изменяется в пределах от 25:1 до 20:1. В то же время авторы [1] указывают, что в данной системе силленит-фаза может иметь состав 12:1 ($\text{Bi}_{24}\text{Ga}_2\text{O}_{39}$). При этом они отмечают наличие и соединения $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$, относящееся к ромбической сингонии (пр. гр. *Pbam*) с температурой инконгруэнтного плавления 1353 К. Такое изменение состава соединения со структурой силленита, по-видимому, обуславливает сложность его получения без включений второй фазы. Авторы [3] считают, что этого можно избежать, используя технику гидротермального выращивания кристаллов. Мы считаем, что и техника твердофазного синтеза с подобранными условиями (температура, время, состав) позволяет получить однофазные образцы.

Цель работы – измерение высокотемпературной теплоемкости и определение по этим данным термодинамических свойств $\text{Bi}_{24}\text{Ga}_2\text{O}_{39}$.

Экспериментальная часть

Соединение $\text{Bi}_{24}\text{Ga}_2\text{O}_{39}$ получали по керамической технологии с подбором оптимальных режимов синтеза и спекания. Синтез проводили из Bi_2O_3 и Ga_2O_3 («ос.ч»). Для этого порошки исходных компонентов перетирали в агатовой ступке в течение 15 мин. После этого проводили сплавление компонентов в течение 30 мин при температуре 1223 К. Полученный твердый образец тщательно перетирали. Прессованные таблетки отжигали в муфельной печи в атмосфере воздуха в течение 100 ч при температуре 1003 К с четырьмя промежуточными перетираниями. Каждый раз контролировали состав (рентгенофазовый анализ). После этого на дифрактограммах, полученных на приборе Shimadzu, присутствовали только рефлексы, отвечающие соединению $\text{Bi}_{24}\text{Ga}_2\text{O}_{39}$. Найдено, что параметр элементарной ячейки равен 10.176 Å, что соответствует данным для соединения $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{Ga}_2\text{O}_3$, приведенным в [1]. Особо можно выделить следующее. После синтеза соединения состава $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$ из исходных компонентов $25\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{Ga}_2\text{O}_3$ нами всегда фиксировалось наличие $\text{Bi}_{24}\text{Ga}_2\text{O}_{39}$ и Bi_2O_3 .

Теплоемкость (C_p) измеряли в платиновых тиглях методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH). Методика экспериментов подобна описанной нами ранее [7]. Температурный интервал исследования высокотемпературной теплоемкости выбирали на основе проведенного эксперимента (дифференциальный термический анализ). Экспериментальные данные обрабатывали с помощью пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12.

Результаты и обсуждение

Экспериментальные результаты по влиянию температуры на теплоемкость $\text{Bi}_{24}\text{Ga}_2\text{O}_{39}$ показаны на рис. 1.

Из этих данных следует, что в измеренном интервале температур значения C_p закономерно увеличиваются. Полученные значения $C_p(T)$ могут быть описаны соотношением Майера – Келли [8]

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

которое для $\text{Bi}_{24}\text{Ga}_2\text{O}_{39}$ в изученном интервале температур имеет следующий вид (Дж/моль К):

$$C_p = 1394.0 + 326.5 \cdot 10^{-3} T - 13.53 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Это дает возможность определить $H^0(T) - H^0(340 \text{ К})$ и $S^0(T) - S^0(340 \text{ К})$ по известным термодинамическим уравнениям. Полученные результаты приведены в таблице.

На рис. 1 для сравнения приведены и данные [3]. Видно, что значения C_p , полученные нами и в [3], несколько различаются между собой.

Расчет теплоемкости C_v можно выполнить, используя модель Дебая [9]. Обычно для перевода C_p в C_v используют известные соотношения [10]

$$C_p - C_v = \alpha^2 VT/\beta \quad (3)$$

или [12]

$$C_p = C_v(1 + 3\gamma_G \alpha T). \quad (4)$$

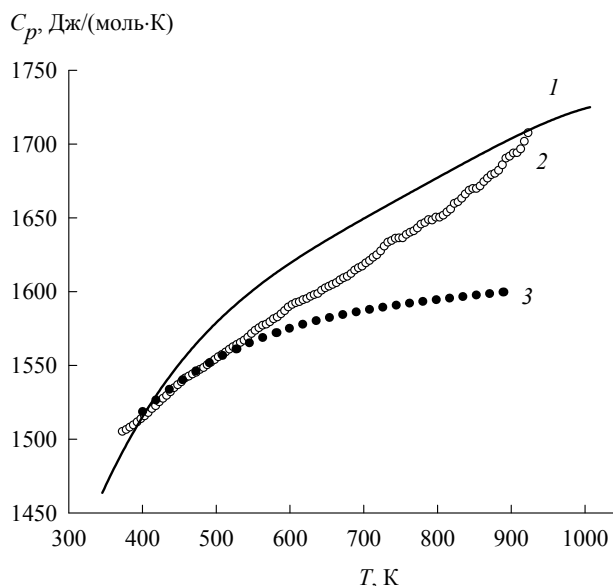


Рис. 1. Теплоемкость соединений системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$: 1 – $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$ [3], 2 – $\text{Bi}_{24}\text{Ga}_2\text{O}_{39}$ (наши данные), 3 – $\text{Bi}_{24}\text{Ga}_2\text{O}_{39}$ (модель Дебая)

Теплоемкость и термодинамические функции $\text{Bi}_{24}\text{Ga}_2\text{O}_{39}$

T , К	C_p , Дж/(моль К)	$H^0(T) - H^0(340 \text{ К})$, кДж/моль	$S^0(T) - S^0(340 \text{ К})$, Дж/(моль К)
340	1494	–	–
350	1498	78.67	239.1
370	1505	109.1	322.6
390	1513	139.7	402.0
410	1520	170.3	477.8
450	1535	232.0	620.0
500	1552	309.8	782.6
550	1569	388.3	931.3
600	1586	467.6	1069
650	1603	547.7	1196
700	1620	628.6	1316
750	1637	710.3	1428
800	1653	792.7	1534
850	1670	876.0	1635
900	1687	960.1	1731

В уравнениях (3) и (4) α – коэффициент объемного расширения, V – атомный объем, β – коэффициент всесторонней сжимаемости, γ_G – постоянная Грюнайзена. Поскольку для того, чтобы воспользоваться уравнениями (3) и (4), не хватает некоторых данных для соединения $\text{Bi}_{24}\text{Ga}_2\text{O}_{39}$, то в первом приближении примем, что разница между C_p в C_v мала. Используя найденное нами значение характеристической температуры Дебая $\Theta_D = 460 \text{ К}$ и воспользовавшись таблицами функций Дебая (Θ_D/T) [11], провели расчеты C_v , которые считали близкими с C_p . Эти данные в сопоставлении с экспериментальными результатами приведены на рис. 1. Видно, что разность между экспериментальной и расчетной кривыми начинается с температуры $\sim 550 \text{ К}$ и увеличивается с ростом последней.

Обратим внимание на следующий факт. Соединения со структурой силленита $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$ кристаллизуются в кубической сингонии [1, 13]. Элементарная ячейка представляет собой куб, в центре и вершинах которого расположены атомы М (позиция 2а), тетраэдрически координированные кислородом. Согласно [13] «идеальную» кристаллическую решетку имеет $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, тогда как в $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ примерно 10 % от общего числа позиций 2а вакантны. Подчеркнуто, что наибольшей степенью разупорядочения характеризуются решетки соединений с катионами M^{3+} или M^{2+} ($\text{Bi}_{25}\text{Ga}^{3+}\text{O}_{39}$, $\text{Bi}_{38}\text{Zn}^{2+}\text{O}_{59}$). Для сложных оксидных соединений теплоемкость часто представляют суперпозицией дебаевского и эйнштейновского вкладов [12, 14, 15]. Анализ результатов проведем в предположении, подобно [11], что избыточная теплоемкость в исследуемом интервале температур описывается соотношением

$$\Delta C = R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \exp \left(-\frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (5)$$

где Θ_E – характеристическая температура Эйнштейна. Представление полученных значений ΔC в координатах $\ln(\Delta C T^2) = f(1/T)$ дает прямую со значением коэффициента корреляции, равным 0.9942 (рис. 2).

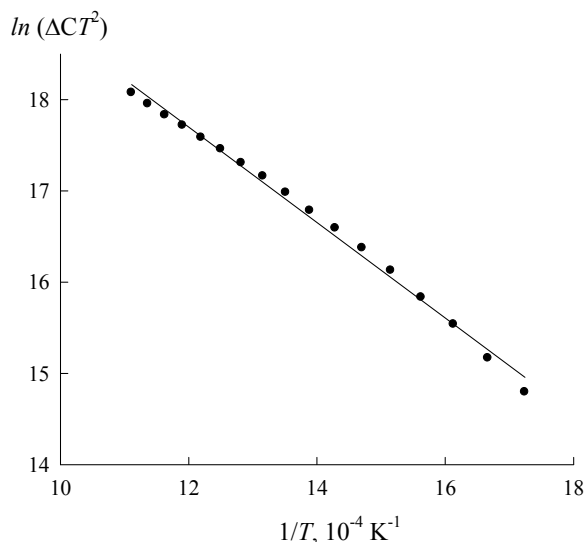


Рис. 2. Аппроксимация избыточной теплоемкости функцией Эйнштейна при $T \ll \Theta_E$

Наблюдение вкладов типа (5), по данным [11], означает, что колебательный спектр изучаемого оксидного соединения имеет локализованную оптическую моду, которая образуется в упорядоченных системах, если массы атомов компонентов существенно разнятся. Причем этот вклад, будучи избыточным относительно закона Дюлонга и Пти, не может быть решеточным.

Заключение

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии изучена высокотемпературная теплоемкость $\text{Bi}_{24}\text{Ga}_2\text{O}_{39}$ в интервале температур 340 – 920 К. Показано, что классическое уравнение Майера – Келли хорошо описывает влияние температуры на теплоемкость оксидного соединения.

Список литературы

1. Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А. и др. Кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+\delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: ИОНХ, 2004. 316 с. [Kargin Y.F., Burkov V.I., Maryin A.A. et al. Kristally $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+\delta}$ so strukturoj sillenita. Sintez, stroenie, svojstva. Moscow, IONKh. 2004. 316 p. (In Russ.)]
2. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Моисеев Г.К. и др. Висмутсодержащие материалы: строение и физико – химические свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 526 с. [Denisov V.M., Belousova N.V., Moiseev G.K. et al. Materials bismuth-containing: structure and physicochemical properties. Ekaterinburg. UrO RAN. 2006. 526 p. (In Russ.)]
3. Suleimenova G.S., Skorokov V.M. Thermochemical study of gamma bismuth oxide based single crystals // *Thermochim. Acta*. 1992. V. 196. P. 203 – 211.
4. Жереб В.П. Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. М.: МАКС Пресс, 2003. 163 с. [Shereb V.P. Metastable states in bismuth-containing oxide systems. М.: МАКС Press, 2003. 163 p. (In Russ.)]

5. Shereb V.P., Skorikov B.M. Metastable states in bismuth – containing oxide systems // *Inorganic Materials*. 2003. V. 39. Suppl. 2. P. 121–145.
6. Сафронов Г.М., Сперанская Е.И., Батог В.Н. и др. Фазовая диаграмма системы окись висмута – окись галлия // *Журн. неорг. химии*. 1971. Т. 16. № 2. С. 526 – 529. [Safronov G.M., Speranskaya E.I., Batog V.N. et al. Phase diagram of gallium oxide-bismuth oxide // *Zh, Neorg. Khim.* 1971. Т. 16. № 2. P. 526 – 529 (In Russ.)].
7. Денисов В.М., Иртыго Л.А., Денисова Л.Т. Высокотемпературная теплоемкость оксидов системы $\text{GeO}_2 - \text{PbO}$ // *ФТТ*. 2011. Т. 53. № 4. С. 642 – 646. [Denisov V.M., Irtyugo L.A., Denisova L.T. High-temperature heat capacity of oxides in the $\text{GeO}_2 - \text{PbO}$ system // *Fizika Tverdogo Tela*. 2011. Т. 53. № 4. P. 642 – 646. (In Russ.)].
8. Maier C.G., Kelley K.K. An equation for the representation of high-temperature heat content data // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. № 8. P. 3243 – 3246.
9. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 791 с. [Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*. Moscow. Nauka. 1978. 791 p. (In Russ.)].
10. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980. 320 с. [Livshic B.G., Kraposhin V.S., Lineckii Y.L. *Fizicheskie svoistva metllov i splavov*. М. Metallurgia. 1980. 320 p. (In Russ.)].
11. Прекул А.Ф., Казанцев В.А., Щеголихина Н.И. и др. Высокотемпературная теплоемкость квазикристалла $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ // *ФТТ*. 2008. Т. 50. № 11. С. 1933 – 1935. [Prekul A.F., Kazantsev V.A., Shchegolikhina N.I. et al. High-temperature heat capacity of the $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ quasicrystal . *Fizika Tverdogo Tela*. 2008. Т. 50. № 11. P. 1933 – 1935. (In Russ.)].
12. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Ч. II. М.: МГУ, 1966. 434 с. [Scuratov S.M., Kolesov V.P., Vorobev A.F. *Termohimia*. II. М. MGU, 1966. 434 p. (In Russ.)].
13. Авдеев Г.В., Миленов Т.И., Егорышева А.В. и др. Кристаллическая структура $\text{Bi}_{36}\text{MgP}_2\text{O}_{60-\delta}$ // *Журн. неорганической химии*. 2011. Т. 56. № 6. С. 969 – 974. [Avdeev G.V., Milenov T.I., Egorysheva A.V et al. Crystal structure of $\text{Bi}_{36}\text{MgP}_2\text{O}_{60-\delta}$ // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2011. V. 56. № 6. P. 913-918].
14. Буш А.А., Попова Е.А. Теплоемкость сегнетоэлектрических кристаллов системы $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ // *ФТТ*. 2004. Т. 46. № 5. С. 875–880. [Bush, A.A., Popova, E.A. Heat capacity of the $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ ferroelectric system // *Fizika Tverdogo Tela*. Т. 46. № 5. P. 875 – 880. (In Russ.)].
15. Гусев А.И. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. М.: Физматлит, 2007. 855 с. [Gusev A.I. *Nestehiometria, besporyadok, blijnii i dalnii poryadok v tverdom tele*. М.: Fizmatlit, 2007. 855 p. (In Russ.)].